

PRZEMYSŁAW IWANEK*, IWONA JELONEK**, ZBIGNIEW MIRKOWSKI**

Wstępne badania popiołów z kotła fluidalnego w aspekcie ich zagospodarowania

Wprowadzenie

Stałe pozostałości spalania to popiół, sadza i żużel, przy czym pod względem ilości zdecydowanie największe znaczenie ma popiół. Popiół to stałe cząstki, porwane przez gazy powstałe w wyniku spalania paliw, wśród których wyróżniamy popiół denny i wychwycony na elektrofiltrach lub filtrach workowych popiół lotny (PN-88/Z-01001/05). W skład popiołów wchodzi tlenki: krzemu, glinu, żelaza, wapnia, magnezu, sodu, potasu, tytanu i manganu (Czorek, Korolewicz 1988). Ich charakterystyka oraz ilość zależą zarówno od właściwości spalanego węgla (w tym: granulacji węgla, jego spiekalności, zawartości wilgoci, popiołu i części lotnych, składu mineralogicznego popiołu), jak i od techniki i parametrów procesu spalania (w tym: rodzaju paleniska, temperatury spalania, natężenia ciepłego komory paleniskowej, parametrów przepływu powietrza i spalin) (Nocoń i in. 1994). Właściwości popiołów z konwencjonalnych kotłów pyłowych (Jelonek 2003) znacznie odbiegają od popiołów z kotłów fluidalnych, które charakteryzują się między innymi brakiem lub znikomą ilością szkliwa oraz niespalonej substancji węglowej.

Energetyka zawodowa w Polsce bazuje prawie wyłącznie na węglu i wszystko wskazuje na to, iż sytuacja ta nie ulegnie zmianie w najbliższych dekadach. Prowadzone od końca lat dziewięćdziesiątych XX wieku prace modernizacyjne w węglowych elektrowniach oraz planowane w najbliższych latach nowe inwestycje w energetyce pokazują, iż dominującą technologią spalania będzie fluidalne spalanie węgla oraz odpadów i biomasy. W związku z tym systematycznie będzie zwiększać się ilość otrzymywanych popiołów z kotłów flui-

* Mgr, ** Dr, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Gliwice.

dalnych, a jednocześnie wzrastać będzie ich znaczenie w technologiach wykorzystania ubocznych produktów spalania.

W artykule nie pojawia się nazwa elektrowni, z której pochodzą analizowane próbki paliwa i popiołu. Sytuacja ta podyktowana jest polityką Południowego Koncernu Energetycznego S.A., który zastrzegł sobie utajnienie nazwy obiektu.

1. Charakterystyka paliwa i procesu spalania w kotle fluidalnym

Fluidalne spalanie paliw w polskiej energetyce i ciepłownictwie wciąż należy do stosunkowo nowych technologii. Obecnie kotły fluidalne stosowane są w 13 instalacjach, a wkrótce lista ta powiększy się o kolejne obiekty. Zdecydowana większość tych kotłów jako paliwo wykorzystuje węgiel kamienny, ewentualnie w wersji współspalania węgla i biomasy. Specyficzną cechą użytkową kotłów fluidalnych w obiektach Południowego Koncernu Energetycznego S.A. jest wykorzystywanie jako paliwa – obok węgla kamiennego – również mułów węglowych.

1.1. Charakterystyka kotła fluidalnego

Od roku 2000 w omawianym obiekcie podstawową jednostką produkcyjną jest blok ciepłowniczo-kondensacyjny o mocy 200 MW_t i 135 MW_e. Instalacja umożliwia produkcję taniej i ekologicznej energii cieplnej oraz elektrycznej w skojarzeniu. Przystosowana jest także do spalania paliw gorszej jakości, jakimi są muły węglowe pozyskiwane ze wzbogacania węgla.

Jednym z elementów bloku jest kocioł CFB wyposażony w palenisko fluidalne ze złożem cyrkulacyjnym (typ CFBC – *Circulating Fluidized Bed Combustion*). Kotły typu CFB wykorzystują zjawisko fluidyzacji podczas procesu spalania. Efekt uzyskuje się dzięki przedmuchiwanemu powietrzem warstwy złoża umieszczonej na ruszcie, co powoduje porwanie części materiału złoża i unoszenie go wzdłuż osi komory spalania. Porwany materiał o większych rozmiarach oddzielany jest od strumienia spalin w cyklonach z płaszczem parowym i zawracany do złoża. Drobny materiał złoża unoszony jest jako popiół lotny i po przejściu przez część konwekcyjną kotła zostaje wychwycony w elektrofiltrze. Paliwo spalane jest w temperaturze 850–900°C, a intensywne zawirowania w procesie fluidyzacji powodują dobre mieszanie się paliwa i jego właściwe spalanie. Zaletą bloku są bardzo niskie emisje szkodliwych substancji bez konieczności budowania dodatkowych instalacji oczyszczających spaliny. Zastosowano szereg rozwiązań umożliwiających znaczne redukcje wielkości emisji zanieczyszczeń:

- ograniczenie emisji SO₂ uzyskano poprzez dodawanie kamienia wapiennego (sorbentu) do materiału złoża;
- niskie temperatury spalania eliminują powstawanie tlenku azotu na drodze spalania azotu cząsteczkowego z powietrza; spalanie azotu zawartego w paliwie ograniczono poprzez etapowy proces spalania w kotle CFB;

- poziomy tlenku węgla oraz węglowodorów C_xH_y w spalinach są niewielkie, co zostało uzyskane na drodze turbulentnego mieszania w złożu i mieszania w cyklonach z płaszczem parowym; zawartość palnego węgla w spalinach jest niska, ponieważ zastosowane mechanizmy zapewniają długi czas przebywania cząstki paliwa w palenisku;
- zawartość lotnych cząstek stałych w spalinach jest redukowana poprzez zastosowanie wysokowydajnych elektrofiltrów na wylocie spalin z kotła. Urządzenia charakteryzują się skutecznością odpylania rzędu 99,5%;
- wysoka sprawność kotła oraz produkcja energii w skojarzeniu gwarantują, że energia chemiczna paliwa jest właściwie wykorzystywana, a co za tym idzie zmniejsza się emisja CO_2 na jednostkę wytworzonej energii.

Produkcja taniej i proekologicznej energii elektrycznej i ciepłej w bloku CFB przyczyniła się znacznie do poprawy jakości środowiska w regionie. O walorach technologii mogą świadczyć nagrody, jakimi zakład został wyróżniony min.: tytuł Lidera Polskiej Ekologii, nagroda Ekolaury, Dyplom Medalu Europejskiego Najlepszego budowa roku.

1.2. Właściwości paliwa

Parametry charakteryzujące paliwo węglowe, do których zaliczamy wskaźniki jakości węgla, skład macerałowy oraz skład substancji mineralnej, są niezwykle istotne dla efektywnego procesu spalania w kotle oraz dla technologii ograniczania emisji. Jednak od wymienionych parametrów węgla zależą w dużej mierze wskaźniki fizyko-chemiczne uzyskanego popiołu.

Podstawowym paliwem stosowanym w analizowanym obiekcie Południowego Koncernu Energetycznego S.A. jest węgiel kamienny, dostarczany z dwóch kopalń zlokalizowanych we wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, określonych w niniejszym artykule ze względu na tajemnicę handlową jako dostawca A i dostawca B. Dodatkowo jako komponent mieszanki paliwowej stosuje się muły węglowe dostawcy A.

Węgiel dostawcy A (tab. 1) odznacza się mniejszą zawartością wityrynu (49,6%), wysoką zawartością liptyny (13%), najwyższą zawartością semireaktywnego semifuzyny (15,4%) i stosunkowo niedużą zawartością macerałów inertnych (8,4%). Węgiel dostawcy A wykazuje znacznie mniejsze zapopielenie oraz wyższą zawartość pierwiastka C (tab. 2).

TABELA 1

Zawartość poszczególnych grup macerałów oraz refleksyjność wityrynu w materiale wsadowym

TABLE 1

The content of maceral groups and vitrinite reflectivity in the fuel material

Wyszczególnienie	Grupa wityrynu (V) [%]	Grupa inertyny (I) [%]	Grupa liptyny (L) [%]	R_r [%]
Węgle dostawcy A	49–56	24–31	13–15	0,47
Węgle dostawcy B	50–58	25–33	8–14	0,55
Muły węglowe dost. A	35–42	49–55	2–5	0,47

TABELA 2

Średnie parametry jakości węgla kamiennych i mułów węglowych materiału wsadowego

TABLE 2

Mean hard coal and coal sludge quality parameters used as the fuel material

Średnie wartości parametrów	W_{ex}	W^a	S_t^a	C_t^a	A^a	Q_s^a	H^a	Q_i^a	W_t^r	S_t^r	C_t^r	A^r	Q_i^r
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]	[%]	[kJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]
Węgle dostawcy A	14,29	8,43	1,45	62,55	12,22	25 000	4,29	23 858	21,52	1,24	53,59	10,47	20 092
Węgle dostawcy B	9,24	5,86	1,43	56,29	21,76	22 674	3,91	21 677	14,56	1,3	51,09	19,76	19 448
Muły węglowe dost. A	27,91	4,4	0,88	41,26	41,48	16 322	2,91	15 580	31,28	0,63	29,58	30,18	10 485

Objaśnienia: W_{ex} – wilgoć przemijająca, W^a – wilgoć w stanie analitycznym, S_t^a – zaw. siarki całkowitej w stanie analitycznym, C_t^a – całkowita zaw. węgla w stanie analitycznym, A^a – zapopielenie w stanie analitycznym, Q_s^a – ciepło spalania w stanie analitycznym, H^a – zaw. wodoru w stanie analitycznym, Q_i^a – wartość opałowa w stanie analitycznym, W_t^r – wilgoć całkowita w stanie roboczym, S_t^r – zaw. siarki całkowitej w stanie roboczym, C_t^r – całkowita zaw. węgla w stanie roboczym, A^r – zapopielenie w stanie roboczym, Q_i^r – wartość opałowa w stanie roboczym.

Węgiel dostawcy B charakteryzuje się większą zmiennością w składzie macerałowym (tab. 1). Węgle tego dostawcy odznaczają się gorszymi parametrami jakościowymi, głównie zdecydowanie większą zawartością popiołu oraz mniejszym ciepłem spalania i wartością opałową (tab. 2).

Muły węgla kamiennego charakteryzują się mniejszym niż węgiel ciepłem spalania, a ze względu na dużą wilgotność i zapopielenie, także mniejszą wartością opałową (tab. 2). Istotną cechą mułów jest wysoka zawartość inertynitu i odpowiednio mniejsze zawartości pozostałych grup macerałów (tab. 1). Cechą szczególną mułów jest bardzo duża zawartość macerałów detrytycznych (do 71,2%) w badanym materiale.

W składzie materii mineralnej badanych węgla i mułów węglowych występują głównie krzemiany, siarczki żelaza, minerały ilaste i łuszczyki. W mniejszym stopniu w próbkach obecne są węglany, skalenie potasowe czy tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu oraz baryt. Pozostałe fazy mają raczej znikome znaczenie.

2. Metodyka badań

Popioły denne i lotne zostały poddane analizie fazowej i analizie składu chemicznego substancji mineralnej. Określono też zawartość form morfologicznych niespalonej substancji organicznej.

Skład fazowy próbek został określony metodą wzorców przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy PHILIPS FW 3710 oraz programu komputerowego X'PERT. Stosowano następujące warunki pomiarowe: promieniowanie Co $K\alpha_1$ – monochromator grafitowy, napięcie prądu lampy rtg 40 kV, natężenie prądu lampy rtg 25 mA, czas zliczania impulsów 3 s, szybkość rejestracji 0,02° 2 θ .

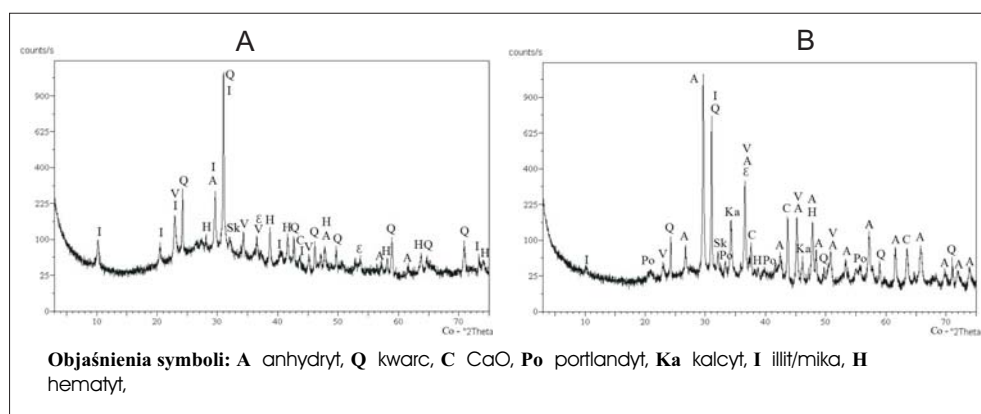
W analizie składu chemicznego zastosowano mikroskop skaningowy Philips XL30 ESEM/TMP z przystawką analityczną EDS, rejestrowano elektrony wstecznie rozproszone BSE (*BackScattered Electrons*). Zastosowano napięcie przyspieszające 15 kV. Analizując popioły uwagę zwrócono na typowe i charakterystyczne formy morfologiczne w nich obecne. Oznaczano ziarna o pełnym spektrum odcieni szarości. Badano ziarna o rzędzie wielkości wyrażonym w mikrometrach. Tak przeprowadzona analiza pozwoliła na ustalenie cech charakterystycznych badanego materiału.

W badaniach form morfologicznych niespalonej materii organicznej zastosowano klasyfikację Misz (1999) ze zmianami pochodzącymi z klasyfikacji Jonesa i in. (1985). Klasyfikacja przeprowadzona w ten sposób przystosowana jest do warunków węgla górnośląskich, pozwala na proste klasyfikowanie form morfologicznych oraz umożliwia powtarzalność wyników. Próbkę zbadano wykorzystując obiektyw suchy o powiększeniu 20× w przypadku popiołu dennego i 50× w przypadku popiołu lotnego. Analiza została wykonana każdorazowo w 500 punktach wyznaczonych poprzez przecięcie się krzyża nitek umieszczonego w okularze. W badanych popiołach dennych określono ilość i rodzaj form morfologicznych niespalonej materii organicznej oraz ilość substancji mineralnej.

3. Analiza wyników badań

W popiele lotnym stwierdzono obecność kwarcu, anhydrytu, miki/illitu, hematytu, CaCl_2 , domieszek skalenia, CaO i być może kalcytu, gehlenitu oraz prawdopodobnie glinokrzemianu wapnia zbliżonego do $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (rys. 1). Obecna jest też substancja bezpostaciowa, szklista.

Głównym składnikiem próbek popiołu dennego jest anhydryt, mniej niż w popiele lotnym jest kwarcu, CaO i kalcytu. W formie domieszek występują: portlandyt, hematyt



Rys. 1. Przykładowe dyfraktogramy dla popiołu lotnego (A) i popiołu dennego (B)

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of fly ash (A) and bottom ash (B)

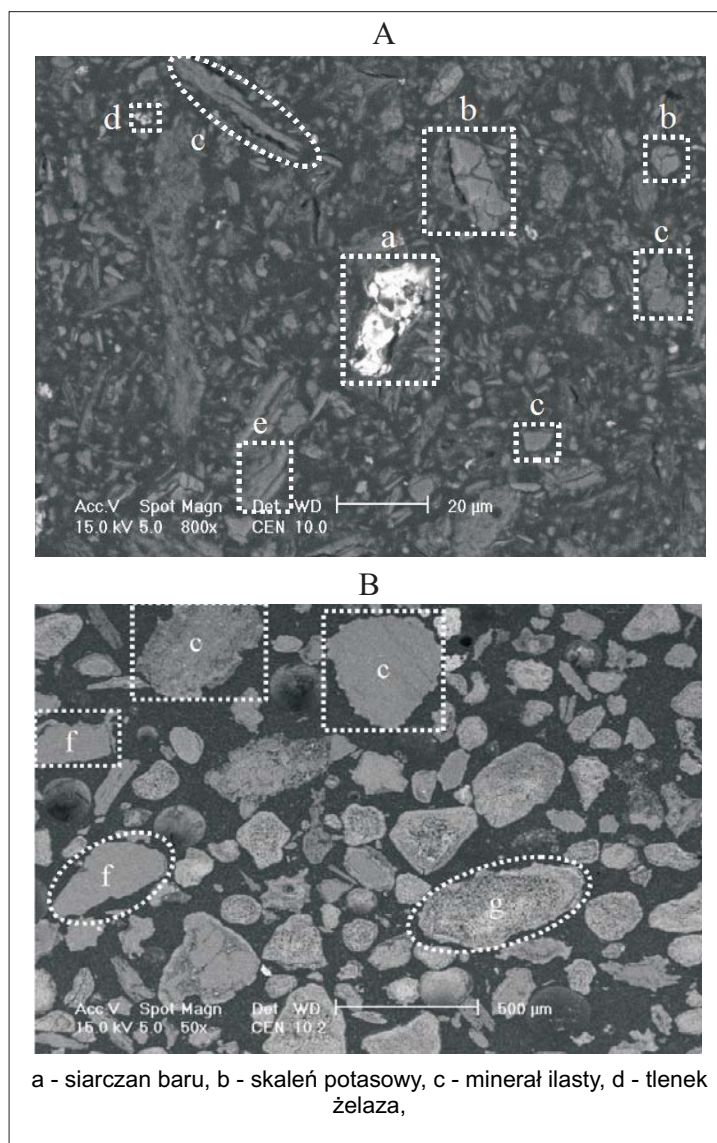
(również magnetyt i magnezjoferryt), skaień, mika/illit, CaCl_2 i prawdopodobnie jedna z faz CaSiO_3 . Obecne są również pewne ilości substancji bezpostaciowej.

Analizę wykonano z wykorzystaniem bazy PDF-2, w której znajdują się dyfraktogramy wzorcowych substancji dla poszczególnych faz mineralnych. Nie wszystkie syntetyczne fazy powstałe w specyficznych warunkach spalania mogą być w bazie obecne lub też mogą mieć inne wartości odległości międzypłaszczyznowych niż wzorcowe. Dlatego w badanym materiale o obecności niektórych faz można wnioskować tylko w pewnym przybliżeniu. W badanych próbkach obecna jest substancja bezpostaciowa (niekryształiczna), a niektóre wyróżnione fazy posiadają niską kryształiczność. Obecność dużej ilości substancji bezpostaciowej ma negatywny wpływ na czytelność dyfraktogramów i jest przyczyną braku możliwości jednoznacznej identyfikacji pewnych faz (kalcyt, skalenie, miki/illit, portlandyt). Duża ilość faz obecnych w materiale badanych popiołów oraz nakładanie się wielu refleksów na siebie, odbijają się negatywnie na precyzji oznaczeń, a w pewnych przypadkach nie można z całą pewnością określić, czy dana faza jest obecna w popiele. Badany materiał wykazuje typowy skład fazowy popiołów pochodzących z kotłów fluidalnych.

Uzupełniając wykonano badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Większość oznaczeń obejmowała takie związki chemiczne jak: siarczany wapnia i magnezu, minerały ilaste, krzemiany, tlenki żelaza i magnezu (rys. 2). W popiele dennym stwierdzono dodatkowo duże ilości glinokrzemianów i szkliwa glinokrzemianowego. W niewielkiej ilości w próbkach występowały siarczan baru i siarczany żelaza. Pojedyncze oznaczenia ziarn wielkości do 10 μm obejmowały fosforany pierwiastków ziem rzadkich (REE) i siarczki ołowiu. Syntetyczne fazy glinokrzemianowe powstałe w badanych popiołach mogą pośrednio świadczyć o dużej efektywności spalania w warunkach omawianego kotła. Procesy rozkładu termicznego naturalnych faz mineralnych oraz krystalizacja faz syntetycznych wymagały długotrwałego działania temperatur koniecznych do rozkładu i tworzenia się tych faz. W identycznych warunkach musiało znaleźć się paliwo będące medium dostarczającym materię mineralną do paleniska.

Stwierdzono znaczną różnicę w wielkości i morfologii ziarn w próbkach popiołów lotnych i dennych. W popiele lotnym największe ziarna mają rozmiary około 50 μm , występują liczne mniejsze ziarna stanowiące dominującą klasę. Ziarna popiołu lotnego wykazują nieregularne kształty, obserwowane są ziarna wydłużone o ostrych krawędziach, obecne są też izometryczne ostrokrawędziste ziarna. Popiół denny charakteryzuje się występowaniem ziarn o rozmiarach 100–500 μm , stanowiących dominującą klasę, a mniejsze ziarna stanowią „tło” w badanym materiale. Największe ziarna popiołu lotnego często posiadają kształty zbliżone do sferycznych lub owalnych, a dodatkowo duża część z nich wykazuje znaczną porowatość, charakterystyczną dla form typowych dla procesu spalania.

Poddano analizie formy morfologiczne niespalonej materii organicznej badanego materiału popiołowego. W popiele lotnym jedyną występującą formą był detrytus, jego zawartość na poziomie około 80% jest wysoka i spowodowana porwaniem przez strumień spalin najdrobniejszych form oraz płatków sadzy, a następnie wychwyceniem ich w elektrofiltrze. W popiołach dennych zaobserwowano niższe zawartości form morfologicznych (od



Rys. 2. Obrazy SEM dla popiołu lotnego (A) i popiołu dennego (B) wraz z punktami wykonania analizy EDS

Fig. 2. The SEM pictures of fly ash (A) and bottom ash (B) with points of EDS analysis

12 do 22%), z czego najczęściej występującą formą jest detrytus (do 20%). Występowanie detrytus w popiele dennym w znacznych ilościach jest przesłanką efektywnego spalania w opisywanej instalacji. W wyniku turbulentnego procesu spalania oraz długiego czasu przebywania cząstki paliwa w palenisku większe formy morfologiczne zostały skruszone i występują w tej postaci. Obecność dużej ilości detrytus w popiele można tłumaczyć także specyficznym składem macerałowym współspalanego mułu węglowego, który wnosi do

paleniska duże ilości potencjalnie inertnego macerału, jakim jest inertodetrynit (do 47% w badanym materiale). Zawartość form masywnych wynosi od 0,2 do 4%. Formy morfologiczne, których prekursorem był materiał reaktywny paliw, występują w badanych popiołach w znacznie mniejszych ilościach. Zawartość cenosfer mieści się w przedziale od 0,2 do 3,6% natomiast koronek od 0,2 do 3,8%. Marginalnie stwierdzano obecność form mieszanych i plastrów miodu (0,2 do 0,6 %). Efektywne spalanie paliw potwierdzają także niskie zawartości części palnych badanych popiołów (od 0,85 do 1,94%) oraz zawartości pierwiastkowego węgla (od 0,54 do 0,76%).

4. Ocena możliwości wykorzystania popiołów

Popioły fluidalne z poszczególnych instalacji kotłowych mogą wykazywać znaczne różnice, wynikające zarówno z rodzaju i jakości spalanych paliw, jak i parametrów zastosowanej technologii. Skład mineralogiczny i organiczny popiołów oraz ich skład granulometryczny determinują możliwości ich gospodarczego wykorzystania. Czynnikiem, który ma istotny wpływ na ich zagospodarowanie, mogą być także koszty transportu związane z odległością do miejsca utylizacji popiołu. Analizując możliwości wykorzystania popiołów z kotłów fluidalnych należy uwzględnić także specyfikę działalności gospodarczej w regionie.

Problematyka zagospodarowania popiołów z elektrowni węglowych, a w szczególności popiołów z kotłów fluidalnych, stała się w ostatnich latach tematyką licznych opracowań i publikacji, dających między innymi przeglądowy obraz wszelkich możliwych technologii zagospodarowania popiołów dostępnych w Polsce i na świecie (Pyssa 2005; Piotrowski, Uliasz-Bocheńczyk 2008).

Obecnie najważniejszym odbiorcą popiołów w rejonie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego są kopalnie węgla kamiennego. Kopalnie masowo wykorzystują denne i lotne popioły z pyłowych i fluidalnych kotłów jako komponent podsadzki hydraulicznej, co znacznie obniża koszty w porównaniu do stosowania klasycznej podsadzki z czystego piasku. Wymownym przykładem jest tu popiół z analizowanego w pracy obiektu, który w całości jest na bieżąco odbierany i utylizowany przez kopalnie węgla kamiennego. Zastosowanie zawiesiny wodno-popiołowej umożliwia tani transport hydrauliczny materiału, a po procesie wiązania i twardnienia podsadzka odznacza się dobrą wytrzymałością na ściskanie i niską wodoprzepuszczalnością (Mazurkiewicz i in. 1997). Ze względu na znaczną zawartość (do 50%) minerałów ilastych w popiołach fluidalnych stanowią one dobry materiał do wszelkich prac uszczelniających w górnictwie podziemnych, a w szczególności do izolacji i rekonsolidacji zrobów, likwidacji starych wyrobisk oraz w profilaktyce przeciwpożarowej. Do gotowych produktów dostępnych na rynku zaliczyć można popiołowo-cementowe zaprawy górnicze UTEX, stosowane głównie do wzmacniania obudowy wyrobisk oraz budowy tam i pasów izolacyjnych (www.utex.com.pl). Na bazie popiołów

wykonuje się także materiały wykorzystywane w iniekcjach, mających na celu wypełnienie i stabilizację aktywizowanych pustek w płytko położonych, starych zrobach górniczych.

Istotnym kierunkiem wykorzystania popiołów, szczególnie w obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, jest szeroko rozumiana ochrona środowiska. Od wielu lat z powodzeniem emulgat popiołowy lub żużłopopioł stosowane są do wykonania warstw izolujących w składowiskach odpadów górnictwa węgla kamiennego (Durczyński, Urbański 1996). Warstwy popiołu o grubości kilkudziesięciu centymetrów w obrębie bryły zwałowiska pełnią rolę ekranów uniemożliwiających rozwój zjawisk pożarowych oraz utrudniających ługowanie odpadów. Stosowanie emulgatu popiołowego było również bardzo skuteczne przy likwidacji ognisk pożarowych na zwałowiskach odpadów górniczych. Wspomniana wcześniej wysoka zawartość minerałów ilastych w popiołach fluidalnych sprawia, iż mogą one być dobrym materiałem (niski współczynnik filtracji) do wykonania warstwy izolującej w budowanych składowiskach odpadów komunalnych lub przemysłowych. Wysokie pH popiołów fluidalnych daje możliwość ich zastosowania do neutralizacji kwaśnych odcieków ze składowisk odpadów. Jedną z najlepszych metod eliminujących oddziaływanie odpadów na elementy środowiska jest ich stabilizacja poprzez zastosowanie mineralnych materiałów wiążących. Jedną z takich technologii jest wykorzystanie spoiwa stabilizującego SILMENT, wykonanego na bazie cementu i popiołu lotnego (www.silment.pl). Duże nadzieje można wiązać z wykorzystaniem popiołów fluidalnych w nawożeniu gleb i biologicznych pracach rekultywacyjnych. Popioł dodany do gleby poprawia jej właściwości fizyczne oraz podnosi pH, co jest istotne przy znacznym zakwaszeniu gleb w Polsce. Wzrost pH przy nawożeniu gleb popiołem ogranicza radykalnie mobilność metali ciężkich, co jest szczególnie ważne w zdegradowanych przemysłowo glebach Górnego Śląska. Obecność w analizowanych popiołach składników fitochemicznych, takich jak: związki wapnia, magnezu i potasu, może korzystnie wpływać na rozwój roślin. Popioły lotne można również wykorzystać do produkcji kompostów organiczno-mineralnych na bazie biomasy lub osadów ściekowych. Rolnicze wykorzystanie popiołów z pewnością obecnie spotyka się z ogromną rezerwą, wynikającą z przeświadczenia o promieniotwórczych właściwościach popiołów i dużej zawartości metali ciężkich. W badanym materiale jednak nie stwierdzono przesłanek podwyższonych zawartości metali ciężkich, a obecność radionuklidów mieści się w granicach dopuszczalnych norm.

Rozwojową dziedziną zagospodarowania popiołów jest drogownictwo i związane z nim prace inżynierskie. Popioły z kotłów fluidalnych mogą tu znaleźć szeroką gamę zastosowań: stabilizacja podłoża, materiał do wykonania nasypów, materiał do wykonania ekranów przeciwnieprzepuszczalnych, materiał do budowy warstw konstrukcyjnych nawierzchni dróg i do datek do mas bitumicznych (Hycnar 2006). Badania laboratoryjne i polowe wykorzystania popiołów z kotła fluidalnego Elektrowni Turów S.A. wykazują ich przydatność do stabilizacji trudnych geotechnicznie gruntów, potwierdzone dobrymi parametrami wytrzymałości i mrozoodporności (Kabała i in. 2003). Na bazie popiołów i żużli produkowane jest także spoiwo do ulepszania gruntów SOLITEX, przydatne do poprawy właściwości gruntów w budownictwie komunikacyjnym (www.utex.com.pl). Potencjalnie niski ładunek sub-

stancji niebezpiecznych dla środowiska jest dodatkową przesłanką zagospodarowania popiołów fluidalnych w sektorze drogownictwa.

Popioły z kotłów fluidalnych nie spełniają wymagań normy PN-EN 197-1 dla podstawowych składników cementu (Giergiczny 2006). Mogą być jednak stosowane jako komponent przy sporządzaniu mieszanek cementowych (Roszczyniański, Gawlicki 2004), pełniących funkcję dodatku pucolanowego (obecność zdehydratyzowanych minerałów ilastych) i regulatora czasu wiązania (obecność anhydrytu). Ze względu na ograniczony potencjał przemysłu cementowego w rejonie Górnego Śląska ten kierunek wykorzystania popiołów obecnie jest stosunkowo mało rozwojowy. Obecnie popioły lotne i denne z kotłów fluidalnych są wykorzystywane w dawnej Cementowni Wysoka k. Zawiercia (wytwórnia zapraw cementowych na bazie klinkieru cementowego z Cementowni Nowiny) oraz w Cementowni Rudniki k. Częstochowy, gdzie wytwarzany jest cement portlandzki popiołowy oraz cement portlandzki popiołowy specjalny (www.cemex.pl). Stan zagospodarowania popiołów w tych zakładach wyczerpał aktualnie możliwości dalszej utylizacji.

W rejonie Górnego Śląska występują natomiast wciąż duże możliwości wykorzystania popiołów w licznych betoniarniach. Niestety, w stanie surowym popioły z kotłów fluidalnych nie spełniają kryteriów normy PN-EN 451-1 określającej właściwości popiołów do produkcji betonu. Przeprowadzenie aktywizacji mechanicznej popiołu oraz dodatek do masy plastifikatorów sprawiają, że możliwe staje się wykorzystanie popiołów z kotłów fluidalnych w produkcji betonu, oczywiście po uprzednim uzyskaniu aprobaty technicznej nadzoru budowlanego (Kabała i in. 2006). Wykorzystując tę technologię obecnie na bazie popiołów z kotłów fluidalnych Elektrowni Turów oraz EC Żerań i EC Bielsko-Północ wytwarzany jest produkt o nazwie FLUBET, który w masie betonowej zastępuje w 20% cement portlandzki. Stosowanie FLUBETU redukuje koszty (koszty FLUBETU stanowią 1/3 ceny cementu), a dodatkowo zwiększa on wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność związanego betonu (www.eltur-wapore.com.pl).

Wykorzystanie popiołów w produkcji innych materiałów budowlanych, takich jak ceramika budowlana i kruszywa sztuczne również jest możliwe, jednak wymaga odpowiedniego przygotowania surowca i niejednokrotnie zastosowania niezbędnych dodatków (Hycnar 2006).

Podsumowanie

Od lat dziewięćdziesiątych XX wieku popioły ze spalania węgla wykorzystywane były w zasadzie tylko w górnictwie podziemnym jako komponent podsadzki hydraulicznej i obecnie nadal jest to dominujący kierunek ich zagospodarowania. W ostatnich latach obserwuje się jednak dynamiczny rozwój badań dotyczących innych możliwości wykorzystania popiołów i właściwości materiałów wykonanych na bazie popiołów. Większość tych badań dotyczy zastosowania popiołów w drogownictwie i budownictwie, co zaowocowało już kilkoma wdrożeniami i zastosowaniem popiołów na skalę przemysłową. Szczegółowo

gólnie wiele badań dotyczy popiołów z kotłów fluidalnych, które mimo iż w pewnych dziedzinach gorszych parametrów niż konwencjonalne popioły, znajdują jednak coraz szersze zastosowanie. Tendencja ta z pewnością się utrzyma, gdyż ze względu na nowe inwestycje, w tym oddany już do użytku największy w Polsce kocioł fluidalny w Elektrowni Łagisza, ilość generowanych tego typu popiołów znacznie wzrośnie. W rejonie Górnego Śląska nie wszystkie kierunki zagospodarowania popiołów mają jednakowe szanse rozwoju. Oprócz dotychczasowego, głównego odbiorcy popiołów, jakim jest górnictwo węgla kamiennego, z pewnością ogromne możliwości rokuje zastosowanie popiołów w drogownictwie i w rekultywacji terenów przemysłowych i górniczych.

W celu właściwej oceny możliwości wykorzystania popiołów niezbędne są badania ich składu chemicznego i mineralnego oraz granulometrycznego. Wykonane przez autorów oznaczenia pokazują, że popiół z analizowanego kotła fluidalnego nie odbiega w znaczącym stopniu od popiołów z innych kotłów fluidalnych. Na uwagę zwraca z pewnością obecność szkliska glinokrzemianowego, raczej nie notowanego w innych tego rodzaju popiołach, które tworzy obwódki na ziarnach minerałów ilastych i skaleni. W analizie mikroskopowej próbek popiołu wykonano między innymi oznaczenia ilości i form niespalonej materii węglowej. Oznaczenia te są niezwykle istotne dla oceny efektywności procesu spalania, jednak ich wykorzystanie dla określenia właściwości popiołu w kontekście wykorzystania jest obecnie problematyczne i wymaga rozszerzonych badań.

Obserwowane zmiany nastawienia społeczeństwa i przedsiębiorców wobec popiołu są bardzo korzystne i z pewnością wkrótce zaowocują postrzeganiem popiołu nie jako uciążliwego odpadu, lecz wartościowego surowca. Jednak ta zmiana, niewątpliwie korzystna dla elektrowni, może wymusić pewne zmiany technologiczne. Dla potencjalnego odbiorcy niezwykle istotne jest zachowanie stałych parametrów jakości surowca. Niestety w przypadku popiołów obserwuje się często dużą zmienność właściwości i składu, wynikającą ze zróżnicowania rodzaju i jakości paliwa. W tym kontekście ważne może okazać się badanie właściwości paliwa i odpowiednie komponowanie mieszanki do kotła, nie tylko z punktu widzenia efektywności produkcji energii, lecz także dla uzyskania wymaganych parametrów popiołu.

LITERATURA

- Czorek E., Korolewicz K., 1988 – Zastosowanie absorbcyjnej spektrometrii atomowej w analizie chemicznej popiołu węglowego. *Energetyka* nr 2.
- Durczyński S., Urbański H., 1996 – Wykorzystanie popiołów elektrownianych do prewencji przeciwpożarowej składowisk odpadów powęglowych. *Prace Naukowe GIG* nr 11.
- Giergiczny Z., 2006 – Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Monografia nr 325.
- Hycnar J., 2006 – Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych. Wyd. Górnicze, Katowice.

- Jones R.B., McCourt C.B., Morley C., King K., 1985 – Maceral and rank influences on the morphology of coal char. *Fuel* vol. 64.
- Jelonek I., 2003 – The coal matter in fly ash from Katowice steel work power station. *Mineralogical Society of Poland. Special Papers* vol. 22, 95–97.
- Kabała J., Brzozowski B., Roszczyński W., Małolepszy J., 2006 – Właściwości i zastosowanie ubocznych produktów spalania węgla w kotłach fluidalnych. *Mat. Konferencji „Popioły z energetyki”*, Kraków.
- Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A., 1997 – Lokowanie odpadów w kopalniach. *Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej*, Kraków.
- Misz M., 1999 – Materia organiczna w żużlach i popiołach lotnych powstałych w procesach spalania węgla w Elektrociepłowni „Będzin” S.A. *Praca doktorska*. UŚ, Sosnowiec.
- Nocoń J., Poznański J., Słupek S., 1994 – Technika spalania. Przykłady z techniki procesów spalania. *Skrypt uczelniany AGH*, Kraków.
- Piotrowski Z., Uliasz-Bocheńczyk A., 2008 – Możliwości gospodarczego wykorzystania odpadów z kotłów fluidalnych. *Gosp. Sur. Min.* t. 24, z. 2/1.
- Pysa J., 2005 – Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych. *Gosp. Sur. Min.* t. 21, z. 3.
- PN-88/Z-01001/05. Ochrona czystości powietrza. Nazwy, określenia i jednostki. Zagadnienia ogólne.
- PN-EN 197-1. Cement. Cz. 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- PN-EN 451-1. Popiół lotny do betonu. Cz. 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- Roszczyński W., Gawlicki M., 2004 – Uboczne produkty spalania jako składniki spoiw mineralnych. *Mat. Szkoły Gospodarki Odpadami*, Ryto.

Źródła Internetowe

- Kabała J., Brzozowski B., Listkiewicz J., 2003 – Zastosowanie spoiwa na bazie spalania węgla i odsiarczania spalin z kotłów fluidalnych Elektrowni Turów S.A. do stabilizacji gruntów i budowy nasypów w budownictwie komunikacyjnym. *Popiół w geotechnice*. Biuletyn Informacyjny nr 6 – www.popiol.pl
- www.cemex.pl
- www.eltur-wapore.com.pl
- www.silment.pl
- www.utex.com.pl

WSTĘPNE BADANIA POPIOŁÓW Z KOTŁA FLUIDALNEGO W ASPEKcie ICH ZAGOSPODAROWANIA

Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, muł węglowy, spalanie, popiół lotny, kocioł fluidalny, utylizacja

Streszczenie

W miarę rozwoju polskiej energetyki, w tym rozwoju techniki spalania mieszanek węglowych zmienia się charakter stałych produktów po spalaniu. Istotnym momentem w tym procesie jest pojawienie się coraz częściej stosowanych kotłów fluidalnych (*Circulating Fluidized Bed Boiler*). Założenia techniki fluidalnego spalania mają istotny wpływ na skład mineralogiczny, a także na ilość i charakter niespalonej materii organicznej, popiołów dennych i lotnych pochodzących z procesu spalania. Zważywszy na konieczność rozbudowy polskiej bazy produkcji energii, w której istotna może być rola techniki fluidalnego spalania węgla i paliw pochodnych, należy spodziewać się wzrostu podaży wyżej wymienionych popiołów. Wszelkie zagrożenia dla ochrony środowiska, które dotyczą składowania ubocznych produktów spalania, w ostatnim czasie stają się coraz bardziej zauważalnym

problemem do rozwiązania. Należy podkreślić, że wyraźnie spada ilość składowanych odpadów na korzyść ich potencjalnego zagospodarowania. Właściwości stałych produktów spalania determinują, czy mogą one być gospodarczo wykorzystane, czy też muszą być traktowane jako odpad.

Praca przedstawia badania, których celem jest określenie zawartości i właściwości niespalonej materii organicznej oraz materii mineralnej w badanych popiołach dennych i popiołach lotnych pod kątem ich gospodarczego wykorzystania. Materiał do badań pochodzi z nowoczesnego niskoemisyjnego kotła fluidalnego zainstalowanego w jednym z obiektów Południowego Koncernu Energetycznego S.A., w którym spalany jest węgiel kamienny i muły węglowe z dodatkiem sorbentu wapiennego.

Wstępne badania popiołów za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej pozwoliły na identyfikację poszczególnych faz mineralnych takich jak: kwarc, anhydryt (i inne produkty odsiarczania spalin), minerały ilaste, nieprzereagowany węgiel wapnia (i pochodne: np. $\text{Ca}[\text{OH}_2]$, CaO). Uzupełniając przeprowadzono obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM), gdzie starano się określić możliwość występowania metali ciężkich lub pierwiastków promieniotwórczych, nie stwierdzono jednak znacznych koncentracji wyżej wymienionych.

W badanych popiołach nie odnotowano wysokich zawartości niespalonej materii organicznej, której prekursorem była reaktywna część materiału wsadowego. Duża ilość detrytus w popiole lotnym i podwyższone jego zawartości w popiole dennym są jedną z przesłanek efektywnego spalania w opisywanej instalacji.

Skład mineralogiczny i organiczny popiołów przekłada się bezpośrednio na jego właściwości fizyko-mechaniczne i chemiczne, stąd potrzeba kontynuacji badań.

PRELIMINARY RESEARCH ON FLY ASH FROM THE FLUIDAL BOILER IN THE CONTEXT OF ITS DEVELOPMENT

Key words

Hard coal, coal sludge, combustion, fly ash, Circulating Fluidized Bed Boiler, recycling

Abstract

Together with the development of Polish power industry, including the development of the technologies of coal combustion, the nature of coal combustion products (CCP) has been changed. In such a context, more and more common use of Circulating Fluidized Bed Boiler has become essential in this process. The technology of fluidal combustion has an influence on both the mineralogical composition and the amount and nature of unburned organic matter, fly ash and bottom ash being the results of the combustion process. Taking into account the necessity of expansion of the Polish energy production basis, where the important role could be played by the technology of fluidal coal and derivative fuels combustion, one should expect the increased supply of the ashes mentioned above. The threats to the natural environment concerning the CCP disposal, have been recently perceived as the serious problem, necessary to solve. It should be stressed that the amount of waste disposal can be considerably reduced in favour of its potential development. Typical properties of CCP are decisive to determine whether they could be used in industry or should be qualified as waste.

The paper presents the research aimed to define the content and characteristics of unburned organic matter and mineral matter in fly ash and bottom ash under examination in the context of their industrial use. The research samples used in the experiments were collected from the modern low-emission CFB boiler, installed in one of industrial objects of The Southern Poland Power Company, where hard coal and coal sludge with the addition of lime sorbet, are burnt.

Preliminary research on fly ash and bottom ash by means of X-ray diffractometer enabled to identify the following mineral phases: quartz, anhydrite (and other products of flue gas desulphurization), clay minerals, non-reacted calcium carbonate (and derivatives like, e.g.: $\text{Ca}[\text{OH}_2]$, CaO). There were also carried out additional research works with use of the scanning electron microscope (SEM) in order to identify the possibility of heavy metals or radioactive elements occurrence. Significant concentrations of heavy metals or radioactive elements were not observed.

Taking into account both the fly ash and the bottom ash being under examination, there were not proved considerable amounts of unburned organic matter, precursor of which was the reactive part of feed. Significant amount of detritus in fly ash and its high amounts in bottom ash are among the reasons conditioning the process of effective combustion in the installation being described.

The mineralogical and organic composition of fly ash and bottom ash directly corresponds to their physical-mechanical and chemical properties. Therefore, the necessity of continuation of the further research is strongly recommended.