

**Jan J. Hycnar<sup>1</sup>**

**Tomasz Szczygielski<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ECOCOAL Consulting Center, Katowice

<sup>2</sup>Grupa EKOTECH, Warszawa

## **STAN I PERSPEKTYWY ZWIĘKSZENIA PRODUKTOWEGO ZAGOSPODAROWANIA UPS**

*Słowa kluczowe: uboczne produkty spalania, popioły lotne, zużle, produkty odsiarczania spalin, utylizacja stałych produktów spalania węgla, popioły kwalifikowane*

### **STRESZCZENIE**

---

*Dotychczasowy stan zagospodarowanie ubocznych produktów spalania z energetyki 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 technologii ich zagospodarowania.*

*W okresie niepopularności i dokonywanych optymalizacji spalania paliw węglowych, co niejednokrotnie obciąża również popioły lotne, zużle i produkty odsiarczania spalin staje się koniecznym dalsze rozeznawanie ich właściwości fizykochemicznych i toksycznych oraz upowszechnianie uzyskiwanych wyników badań, ocen i wyników wdrożeń.*

*Dla zwiększenia zakresu dotychczasowych zastosowań celowym jest rozważyć możliwości masowego ich zagospodarowania do produkcji kwalifikowanych, aktywowanych i hydrofobizowanych popiołów lotnych. W zakresie wytwarzania wysokiej jakości produktów wskazanym jest natomiast rozwinąć prace nad wytwarzaniem mikrosfer w technologii suchej i koncentratów metali oraz mikro i nano wypełniaczy i nośników. W miarę upowszechniania zagospodarowywania zdeponowanych popiołów ze składowisk staje się możliwym uzyskiwanie dużych efektów ekonomicznych poprzez kompleksowe zagospodarowanie złoża.*

---

## 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 rodzajach 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 technologii kierunków ich zagospodarowania. Nie bez znaczenia jest działalność Polskiej Unii UPS między innymi w zakresie organizowanych konferencji „Popioły z Energetyki” tworzących forum międzynarodowej wymiany wyników badań i doświadczeń energetyki i użytkowników.

Rozwojowi wykorzystywania 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 zagospodarowania ups wskazuje, że niektóre z nich nie wyczerpują problemu i mogą być źródłem zwiększenia ich racjonalnego wykorzystania i efektów ekologicznych i ekonomicznych. Jednocześnie obserwuje się zagranicą rozwój nowych kierunków zastosowania oraz wzrostu badań w zakresie rozszerzenia innowacyjnego ich zastosowania.

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 nano produktów z popiołów lotnych, jako aktywnych składników spoiw i betonów oraz wypełniaczy do tworzyw sztucznych.

## **2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POPIOŁÓW LOTNYCH**

Znajomość składu i właściwości fizycznych, chemicznych i mineralogicznych 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 „naturalny” spełnia szereg wymogów i jest stosowany do produkcji cementu i spoiw, betonów i ceramiki oraz jako materiał hydro- termo- i gazoizolacyjny to wydzielane z popiołu określonych frakcji ziarnowych uwydatnia poszczególne właściwości popiołów, stwarzając nowe możliwości i obszary stosowania popiołów lotnych.

Badania zmian 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 zawiesin wodnych, mieszanek betonowych itp.;
- spadek współczynnika filtracji mediów gazowych i ciekłych;
- okresowy (w określonym przedziale uziarnienia) wzrost zawartości koksiku (niespalonych ziaren węgla);
- okresowy wzrost zawartości mikrosfer;
- okresowy wzrost zawartości składników o właściwościach magnetytowych.

Zgrubne wydzielanie frakcji ziarnowych jest realizowane niekiedy poprzez odbiór popiołów z poszczególnych lejów elektrofiltrów. Wydzielanie ściśle określonych frakcji ziarnowych w przedziale do 30  $\mu\text{m}$  zazwyczaj jest realizowane na mechanicznych sitach wibracyjnych. Masowe wydzielanie frakcji, praktycznie o dowolnym składzie ziarnowym, wykonywane jest najczęściej w separatorach pneumatycznych (powietrznych).

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

- *domielenie*, powoduje nie tylko wzrost powierzchni właściwej, ale w wyniku, czego wzrost aktywności hydraulicznej i spadek współczynników przepuszczalności, w tym wodoprzepuszczalności;
- *hydrofobizację*, powoduje zmianę powierzchni hydrofilnej lub słabo hydrofobowej ziaren popiołowych w powierzchnie hydrofobowe poprzez pokrywanie ich powierzchni olejami mineralnymi i syntetycznymi oraz aktywnymi związkami organicznymi (aminy, silikony). W rezultacie powierzchniowej obróbki ziaren uzyskuje się eliminację 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*, powoduje separację 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*, wykorzystuje 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, leizna 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 prowadzących do usuwania zasorbowanych składników (związków amonowych, rtęci itp.) oraz do wytwarzania zeolitów i koncentratów metali lekkich (german, gal). Metody te stosowane są także do 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 wykorzystywania popiołów nieodzownym jest zgłębianie badań nad składem i właściwościami ups oraz odpowiednie reagowanie na pojawiające się problemy. Dobrym i skutecznym sposobem rozwiązywania tego typu problemów są europejskie badania w ramach REACH [3]. Aktualnie, do najczęściej poruszanych problemów należy występowanie amoniaku i związków rtęci w popiołach lotnych.

Występowanie **amoniaku** w popiołach lotnych jest charakterystyczne dla procesów redukcji tlenków azotu ( $\text{NO}_x$ ) za pomocą amoniaku i mocznika w spalinach w ciągu spalinowym. W zależności od zastosowanej technologii redukcji  $\text{NO}_x$  i dokładności dozowania amoniaku, popioły lotne zawierają znacznie zróżnicowane zawartości amoniaku. W latach 80-tych na budowach wysokościowców w USA stwierdzono wydzielanie się z betonów dużych ilości amoniaku, które w poważnym stopniu zagrażały warunkom pracy obsługi. Dla pogodzenia potrzeby redukcji  $\text{NO}_x$  i bezpiecznego stosowania popiołów, na potrzeby budownictwa wprowadzono normowanie dopuszczalnej zawartości amoniaku w popiołach lotnych. Popioły zawierające powyżej 100 mg amoniaku w 1 kg popiołu w USA nie mogą być stosowane do betonów. Taka sytuacja jednak zmniejszyła dostęp do popiołów lotnych przydatnych do betonów.

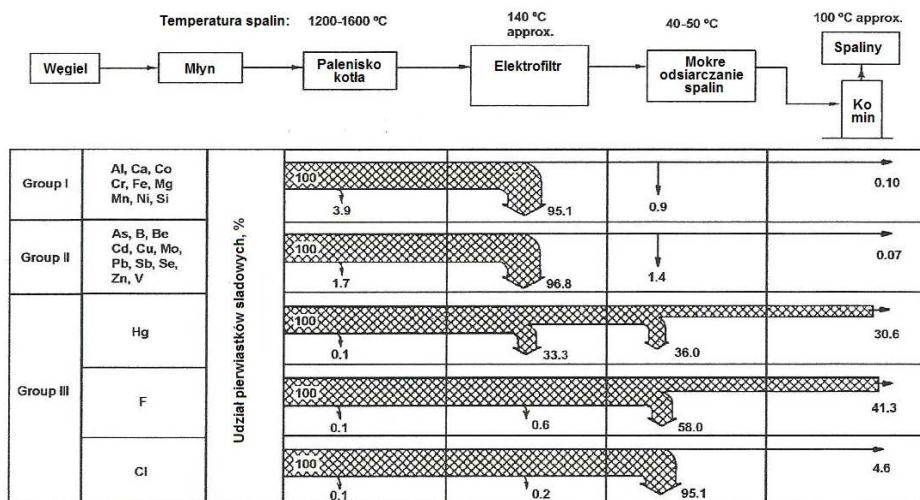
Z dotychczas dostępnych technologii usuwania amoniaku z popiołów lotnych na szczególną uwagę zasługuje metoda opracowana przez amerykańską firmę Separation Technologies, której trzy instalacje odamoniakowania popiołów pracowały już 2008 roku [4]. Metoda polega na intensywnym mieszaniu popiołu lotnego, do którego dodano poniżej 2 % wapna palonego i 1 do 3 % wody oraz odsysaniu wydzielającego się amoniaku, popiół natomiast jest następnie suszony i stanowi popiół przydatny do betonów. Istota metody polega na tworzeniu wodorotlenku wapnia, który jako silniejsza zasada wypiera amoniak z powierzchni ziaren popiołu. Wydzielony amoniak jest wykorzystywany do neutralizacji tlenków azotu w katalitycznej metodzie neutralizacji spalin z suszarki popiołu. Technologia pozwala na obniżenie zawartości amoniaku poniżej 50 mg/kg w popiołach zawierających 200 do 3.000 mg/kg.

Częściowe obniżenie zawartości amoniaku w popiołach można uzyskać również poprzez przemywanie powietrzem ziaren popiołu. Wyższe odamoniakowanie popiołów można uzyskać poprzez ich przemywanie powietrzem lub/i odsysanie w podwyższonych temperaturach. Stosunkowo najprostszym rozwiązaniem byłoby ciepłe popioły wyprowadzane z lejów instalacji odpylania przemywać powietrzem (np. w rynnie aeracyjne z intensywnym odpowietrzaniem) lub poddawać obróbce próżniowej.

Z dostępnych publikacji dotyczących zawartości **rtęci i jej związków** w węglu i produktach spalania wynika duże zróżnicowanie ich występowania w zależności od spalanego węgla. W krajowych węglach zawartość rtęci waha się od 13 do 399 ppb, przy średnich od 85 do 100 ppb (5-7).

Badane spalane w energetyce węgla kamienne zawierające rtęci od 53 do 141 ppb, a węgla brunatne od 117 do 370 ppb (7). Natomiast, powstałe z wymienionych węgla kamiennych popioły lotne zawierały rtęci od 126 do 1.000 ppb, a żużle od 2 do 30 ppb; a z węgla brunatnego zawierały odpowiednio od 125 do 1.377 i od 14 do 370 ppb.

Uogólnione wyniki badań spalin z krajów UE-15 wykazały, że około 33 % rtęci i jej związków zawartych w spalonym węglu zostaje wytracone w elektrofiltrze i około 36 % w układzie mokrego odsiarczania spalin, a pozostała ilość około 37 % jest unoszona ze spalinami – rys. 1 (8).



**Rys. 1.** Bilans masowy ciężkich metali, fluorków i chlorków w produktach spalania węgla (6)

Bezwzględna ilość rtęci w popiołach wytrączonych w elektrofiltrze i filtrach tkaninowych zależy od zawartości rtęci i popiołu w spalonym węglu. Stężenie rtęci w popiołach lotnych maleje wraz ze wzrostem zapopielenia węgla. Ponadto, obserwuje się spadek stężenia rtęci wraz ze wzrostem wielkości ziaren popiołowych, co przy powierzchniowym osadzaniu się rtęci na ziarnach popiołu jest zgodne ze spadkiem stosunku powierzchni do masy ziaren (7, 9, 10).

Prowadzone badania i dokonywane wdrożenia w zakresie usuwania rtęci ze spalin wskazują na możliwość obniżenia ich zawartości w produktach spalania węgla, co najmniej o 70 %, co powinno być jednoznacznym ze zmniejszeniem zawartości rtęci w popiołach lotnych.

Nowe właściwości popiołów lotnych i żużli odkrywane są w miarę ich przemiana do proszków o uziarnieniu rzędu nanometrów ( $10^{-9}$ m), co związane jest ze zniszczeniem dotychczasowej struktury 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, uzyskując w ten sposób nowe cechy i funkcje. Nanomateriały znalazły bardzo szerokie zastosowanie między innymi, jako: nośniki leków i katalizatorów, środki polerskie, wypełniacze do gum i tworzyw sztucznych oraz jako surowce do tworzenia nowych materiałów o wysokiej i najwyższych wytrzymałościach itd. Dodawane do betonów także pozytywnie wpływają na ich właściwości.

Przykładem takich badań może być doświadczenie uzyskania wypełniacza poprzez przemiał w młynie kulowym popiołu lotnego o uziarnieniu  $60\ \mu\text{m}$  i powierzchni właściwej  $0,249\ \text{m}^2/\text{g}$ . W wyniku 405 godzinowego przemiału otrzymano wypełniacz o uziarnieniu  $148\ \text{nm}$  i powierzchni właściwej  $25,53\ \text{m}^2/\text{g}$  (11). Nanokompozyty polimerowe z nanopopiołami wyróżniały się między innymi wyższą odpornością na promieniowanie, mniejszą palność i opróżnionym zapłonem.

Nano technologie pozwalają także na uwalnianie ze struktury glinokrzemianów popiołowych tlenków metali i krzemu ( $n\text{SiO}_2$ ,  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n\text{ZnO}$ ) oraz węgla aktywnego; brane są pod uwagę także, jako metody wytwarzania koncentratów tlenków glinu, uzyskano między innymi znaczący przyrost udziału glin/krzem z 0,86 do 1,63 (12, 13).

Nanotechnologie stanowią przyszłościowe sposoby racjonalnego zagospodarowania popiołów lotnych i żużli. Aktualnie te technologie są bardzo energochłonne i wymagają szczególnej ostrożności.

### 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.

**Mikrosfery** należą do jednych z najbardziej wartościowych produktów uzyskiwanych z popiołów lotnych, na które istnieje duże zapotrzebowanie, jako materiału termoizolacyjnego, lekkiego obciążnika płuczek wiertniczych, wypełniaczy tworzyw sztucznych, lekkich betonów i materiałów budowlanych, materiałów ściernych, nośników katalizatorów i środków ochrony roślin.

W kraju, w zakresie wydzielania i wzbogacania mikrosfer z popiołów lotnych w ostatnich latach nie zarejestrowano zasadniczych zmian od okresu ich uruchomienia (14). Aktualnie mikrosfery produkowane są w wielu krajach, z tym, że do największych producentów należą Chiny, Rosja i Kazachstan, w krajach tych swoimi badaniami i wdrożeniami bardzo wzbogacono wiedzę o mikrosferach (2, 12, 13). Generalnie można stwierdzić, że mikrosfery wytwarzane są w technologii hydrotransportu i składowania popiołów lotnych, mieszanin popiołowo-żużlowych lub/i żużli.

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 wydzielania i uszlachetniania mikrosfer są niewystarczające.

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 (17). Ponadto, wskazanym jest także



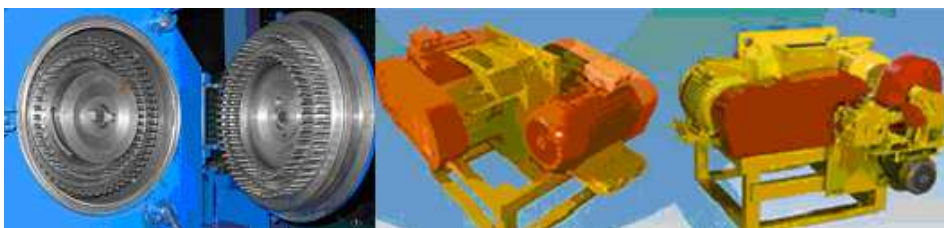
przeanalizować odzysk mikrosfer ze złóż wyłączonych z eksploatacji składowisk.

**Popioły aktywowane.** Zwiększanie aktywności chemicznej i hydraulicznej popiołów lotnych jest znana od wielu lat i częściowo zastosowana w naszym kraju (18, 19). Prekursorem tej technologii był Prof. A. Paprocki, ale wówczas u nas w kraju spotkał się z wielkim sprzeciwem naszych specjalistów, przy bardzo dużym uznaniu zagranicą (20). W tym zakresie można rozróżnić dwie metody aktywacji:

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

Niezależnie od zastosowanej metody, popioły aktywowane charakteryzują się większą miękkością, zwiększoną powierzchnią właściwą, wzrostem reaktywności chemicznej w tym właściwościami hydraulicznymi i wzrostem oporów przepływu mediów płynnych. Natomiast popioły aktywowane powierzchniowo wykazują lepsze właściwości reologiczne w środowisku gazowym i ciekłym (bardzo ważne dla betonów). Stosowanie aktywacji mechanicznej popiołów pozwala między innymi zwiększyć stopień ich przereagowania w paleniskach fluidalnych i zmniejszyć zużycie wapni. 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.

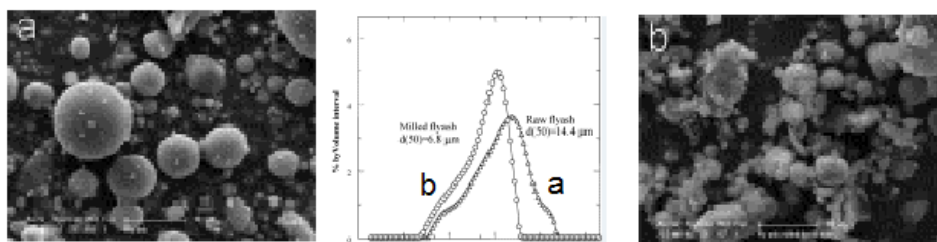
Duże możliwości upowszechnienia produkcji popiołów aktywowanych stwarza zastosowanie między innymi młynów udarowych, różniących się małymi gabarytami i niskim zużyciem energii elektrycznej w porównaniu do stosowanych młynów bębnowo-kulowych – rys. 2.



*Rys. 2. Młyny udarowo-palcowe do aktywacji mechanicznej popiołów lotnych*

Aktywacja w tych warunkach polega nie tylko na zjawisku mechanicznego rozbijania struktury 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 cementu i żużel hutniczy (21, 22). Metoda aktywacji za pomocą młynów udarowych jest przydatną nie tylko dla popiołów lotnych, ale także do ich mieszania z żużlem, z bieżącej produkcji i ze składowisk.

Do grupy tych procesów należy zaliczyć również technologie wytwarzania **geopolimerów**, polegające na przemiale popiołów lotnych i traktowaniu ich między innymi wodorotlenkiem sodu. Wygląd ziaren popiołu po przemiale i zmianie krzywych uziarnienia ilustruje rysunek 3.



*Rys. 3. Ziarna popiołu lotnego przed i po przemiale oraz przebieg krzywych uziarnienia (23)*

Traktując przemielone popioły wodorotlenkiem sodu (NaOH), krzemianem sodu (szkło wodne) i wodą dochodzi do tworzenia polimeru typu Si-O-Al, charakteryzującego się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi. W zależności od składu i warunków otrzymywania polimeru rejestrowane są produkty o wytrzymałości na ściska 40 MPa, gdy polimer z popiołu nieprzemielonego charakteryzował się wytrzymałością 16 MPa (23, 24). Na właściwości geopolimerów duży wpływ wywiera skład mieszanek surowcowych, temperatura i czas ich kondycjonowania (25, 26).

Jedną z ciekawych prób aktywacji popiołów wapniowych z jednoczesną ich wstępną hydratacją w ciągu spalin kotła energetycznego, podjęto w ramach współpracy Ekotech Inżynieria Popiołów z Rafako S.A. Technologia jest w fazie badań i jeśli ich wyniki będą pomyślne to może ona stanowić przełom w uzdatnianiu popiołów wysokowapniennych dla zastosowań betonowych.

**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 (27, 28). Dotychczasowe wykorzystanie popiołów wapniowych w konfrontacji do ich właściwości i potrzeb rolnictwa należy uznać za niewystarczające.

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

W ostatnich latach na rynku pojawiły się i skutecznie znajdują popyt nawozy na bazie gipsu syntetycznego oraz z domieszkami magnezu. Zespoły pracują 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.

**Popioły kwalifikowane.** Pod tą nazwą kryją się frakcje popiołów lotnych o określonych granicach uziarnienia. Koncepcje 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 (29).



**Rys. 4.** 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 – The Ulula Ash plant at Kreil power station, South Africa

W ostatnich latach roczna produkcja popiołów 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 4 (30, 31).

Firma Ash Resources Pty (32) produkuje między innymi popioły kwalifikowane o następującej podstawowej charakterystyce:

- *Dura-Pozz*: popiół lotny 0-45  $\mu\text{m}$ , spełniający wymagania normy EN 450;
- *Dura-Pozz<sup>®</sup>Pro<sup>TM</sup>*: popiół lotny Dura-Pozz zawierający powyżej 25 % ziaren poniżej 5  $\mu\text{m}$ ;
- *Super-Pozz*: wysokoreaktywna pucolana glinokrzemianowa o średnim uziarnieniu 20  $\mu\text{m}$ ;
- *Pozz-Fill*: frakcja ziarnowa o średnim uziarnieniu 5  $\mu\text{m}$ , charakteryzująca się dużą aktywnością hydrauliczną;
- *PlasFill 5*: wypełniacz do gum, tworzyw sztucznych i farb o średnim uziarnieniu 4  $\mu\text{m}$ ;
- *PlasFill 5-45*: wypełniacz do gum i tworzyw sztucznych o uziarnieniu 5 do 45  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 1.** Przykłady zastosowania popiołów lotnych w betonach na największych budowach (34)

PROJECT	Year(s)	Location	Combination, %	Strenght, N/mm <sup>2</sup>	Main Requirement
<b>Pacific First Centre</b>	1989	United States of America	PC/FA9/SF6	124/56 day	Ultra high long-term strength
<b>Petronas Twin Towers</b>	1995	Malaysia	PC/FA18/SF10	80	High early and long-term strength
<b>Tsing Ma Bridge</b>	1997	Hong Kong	PC/FA25/SF5	50	Chloride / permeability resistance
<b>Storebaelt Crossing</b>	1998	Denmark	PC/FA10/SF5	–	Chloride / sulfate / freeze-thaw
<b>Bandra Worli Sealink</b>	On-going	India	PC/FA25/SF7	60	Chloride in Marine exposure
<b>Burj Dubai</b>	2004 – 2009	United Arab Emirates	PC/FA25/SF7 PC/FA13/SF10	60 80	Chloride / sulfate / Strength / workability

Duże zainteresowanie popiołami kwalifikowanymi wynikają ze znajomości pozytywnego wpływu miążkości 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 – tabela 1 (33, 34). Jeszcze bardziej interesujące wyniki rejestrowane są na budowie Freedom Tower w Nowym Yorku

Na rysunku 5 podano przykład zastosowania popiołów kwalifikowanych na budowie najwyższego wieżowca świata (828 m) Burj Khalifa Tower w Dubaju (35).



**45 000 m<sup>3</sup> ilość betonu użytego na fundamenty**

*(Beton SCC C 80 i C 60 = cement ÷ kwalifikowany + lokalne kruszywo;  
udział popiołu do 300 kg/m<sup>3</sup> betonu, c:w = 0,32)*

**330 000 m<sup>3</sup> całkowita ilość betonu użyta na drapacz**

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

**Rys. 5.** Zdjęcie najwyższego drapacza chmur świata w czasie budowy gdzie stosowano popioły kwalifikowane

Przeprowadzone rozeznania problemu i wstępne badania wskazują na możliwość uruchomienia w kraju, w skali przemysłowej, produkcji popiołów kwalifikowanych (36). 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.

**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 (37).

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 dach” itd. Jedną z zalet tego kierunku zastosowania popiołów jest prosta technologia ich hydrofobizacji oraz po opanowaniu rynku duże ilościowo dostawy.

**Koncentraty metali.** Dawne pozytywne doświadczenia polskiej energetyki w zakresie wytwarzania koncentratów metali ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 (38).

Aktualny poziom elektroniki i technologii wytwarzania bardzo wielu elementów i urządzeń wymaga stosowania wielu mało dostępnych i w małych ilościach szeregu metali i ich związków. Niestety, dla wielu z nich brak jest bazy surowcowej i niejednokrotnie poprzez wysegregowanie spalanych węgla i popiołów mogą stać się ich źródłem. Ale to wszystko wymaga badań podstawowych.

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.

## 4. PODSUMOWANIE

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

## 5. LITERATURA

- [1] Michalikova F., Florecova L., Benkova M.: Vlasnosti enrgetickeho odpadu – popola. Technika Univerzita v Kosicach. Kosice 2003
- [2] Zyrjanow W.W., Zyrjanow D.W.: Zoła unosa – technogiennoje syrjo. OOO IPC „Maska”. Moskwa 2009
- [3] Szczygielski T.: Coal Combustion Products in road construction. II konferencja EuroCoalAsh, Kopenhaga 2010
- [4] 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
- [5] Bojakowska I., Sokołowska G.: Rteć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska, Biul. Państ. Inst. Geol., 2001, 394
- [6] Bojarska K.: Concentration of mercury in Polish hard coals. MEC3 Third International Expert's workshop, Katowice, 5-7.06.2006
- [7] Wojnar K., Wisz J., 2006, Rteć w polskiej energetyce, Energetyka, 59 (2006), 4,
- [8] BAT Reference Document for the Large Combustion Plants. E C. TL/MC/AP/ RIPPCCP \_Draf 1. June 2013
- [9] Gostomczyk A.M., JĘDRUSIK M., Świerczok A.: Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla. [www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol\\_2010/Gostomczyk%20%20135-144.pdf](http://www.pzits.not.pl/docs/ksiazki/Pol_2010/Gostomczyk%20%20135-144.pdf)

- [10] Hycnar J.: Metody wydzielenia koncentratów metali z popiołów elektrowniowych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 1987, str. 243-257
- [11] 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,
- [12] Peng F., Liang K., Hu A.: Nano-krystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash. *Fuel* 2005, March
- [13] 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
- [14] Hycnar J.: Mikrosfery – ich występowanie, własności i zastosowanie. *Energetyka* 1979, nr 9
- [15] Danilin Ł.D., Drożżin W.S., Kuwajew M.D., Maksimowa N.W., Pukolin I.W., Redjuszewa S.A., Szpirt M.Ja.: Połyje mikrosfery iz zoł unosa elektrostancij. *Trudy II Konferencji „Ekologia w Energetyce – 2005”*. 19-21 oktabrija 2005
- [16] 16 Putiłow W.Ja, Jeriemin K.W.: Perspektywy proiwodstwa wysokokacześciennych zołoszłakow i mikrosfer na osnowie nanotechnologii iz zoł energetycznych uglej c wysokim sodierzaniem poter pri prokaliwanii. *III Seminar „Zołoszłaki TES”*. 22-23 apriela 2009 Moskwa
- [17] Hycnar J.J.: Mikrosfery. Analiza stanu produkcji i zbytu. *Ecocoal CC. Katowice IX*. 2010
- [18] Szymanek A.: Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji sorbentów. *XI Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”*. Zakopane, 13-16 października 2004
- [19] Lerch K., Zygadlewicz J.: Suprpucolana. *XIX Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”*. Sopot, 24-26 października 2012
- [20] Paprocki A.: Zastosowanie popiołów lotnych w budownictwie i przemyśle materiałów budowlanych, *ITB* 1976
- [21] Gutkow A.N.: Tonkomołotyje granulirowanyje szłaki w proiwidstwie strojmaterialow. *MP „Tiechpribor”*. Szczekino Rosja 2005
- [22] Lipilip A.B., Weksler M.B., Korienjugina N.W.: Ciement – udarnaja aktiwacija. *MP „Tiechpribor”*. Szczekino Rosja 2005
- [23] 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
- [24] Pnias D., Giannopoulou J.P., Perraki T.: Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolimers. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineereeng Aspects* Vol. 301, 5 July 2007
- [25] Swanepoel J.C., Strydom C.A.: Utilisation of fly ash in a geopolimERIC material. *Appl. Geochem.* 2002
- [26] 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



- [27] Hycnar J., Szczygielski T., Jarema Suchorowska S., Składowiska popiołów ze spalania węgla źródłem surowców mineralnych. XVII konferencja Popioły z energetyki, Warszawa 2010
- [28] Szczygielski T., Myszkowska A., Świdorska-Ostapiak M., Ocena i wytyczne wykorzystania popiołów ze współspalania w budownictwie i rolnictwie. Instytut Energetyki, Warszawa 2010;
- [29] Kruger R.A., Kruger J.E.: Historical development of coal ash utilization in South Africa. WOCA Lexington April 11-15, 2005
- [30] Saphaku ash. Affordable Housing SA June/July 2010
- [31] Ash handling equipment for Medupi. Bateman Globe 79, 1 Quarter 2010
- [32] Fly ash products. Ash Resources South Africa's leader In fly ash technology. Ash Resources Pty
- [33] Mir M.A.: Evolution of concrete skyscrapers. eJSE 2001, nr 1
- [34] Dhir R.K., McCarthy M.J.: Developing fly ash for use in concrete – Overview of US University Research.
- [35] Sheath J.: Fly ash used In the construction of the world's tallest building. Civil Engineering August 2010
- [36] Hycnar J.: Projekt produkcji i stosowania kwalifikowanych popiołów lotnych na potrzeby betonów specjalnych. Ecocoal CC. Katowice 2011
- [37] Krynicki N.: Popioły hydrofobizowane. ITB Warszawa 1978
- [38] 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

# CURRENT STATE AND PROSPECTS OF INCREASED PRODUCT-ORIENTED UTILISATION OF CCPs

**Key words:** *coal combustion products, fly ash, slag, flue-gas desulphurization products, utilization of solid residues of coal combustion, quality ash*

## ABSTRACT

---

*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 but 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 nano-fillers, and carriers. Successful utilisation of deposited ashes should bring about large economic effects, also in terms of recovery of land suitable for development.*

---