

Karol Witkowski

Paulina Nowak

Teodora Hyla

Dział Badań i Rozwoju EDF Polska

NOWE PRODUKTY NA BAZIE POPIOŁÓW LOTNYCH – SZANSE I OGRANICZENIA

STRESZCZENIE

Wdrożenie nowych norm emisji przemysłowych wymaga budowy instalacji oczyszczania spalin (odsiarczanie i odazotowywanie), dostosowania kotłów oraz ogólnych systemów utrzymania. Działania te mogą znacząco wpływać na ilości i jakość ubocznych produktów spalania (ups). Właściwa strategia zarządzania ups-ami jest sposobnością do obniżania kosztów wspomnianych zmian i zwiększania konkurencyjności rynkowej.

Dział Badań i Rozwoju EDF Polska S.A. we współpracy z EDF Ekoservis Sp z o.o. prowadzi projekt badawczy skupiający się na waloryzacji i zarządzaniu popiołami lotnymi. Celem głównym jest opracowanie nowych metod przetwarzania tego materiału i dywersyfikacji sposobów zagospodarowania ups.

Pierwszym etapem projektu była charakteryzacja popiołów lotnych wytwarzanych w jednostkach EDF Polska S.A. W oparciu o pomiary parametrów popiołów lotnych (miałkość, całkowita zawartość węgla organicznego, zawartość NH_3 , skład granulometryczny) określono zmienność popiołu lotnego w oparciu o miejsce pochodzenia próbki (kocioł, strefa elektrofiltru itp.).

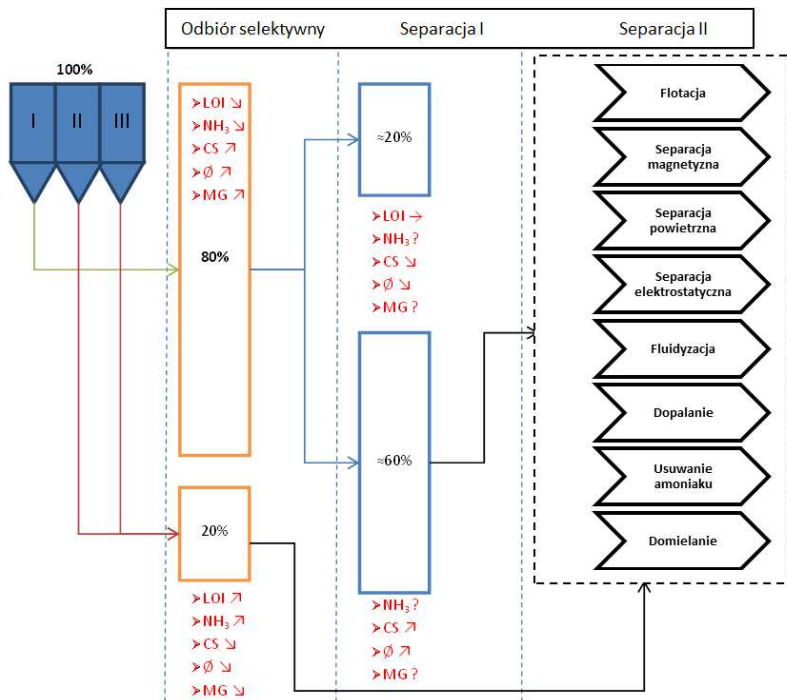
Dalsze działania w ramach projektu skupiały się na próbach waloryzacyjnych popiołu lotnego. W ich wyniku przygotowano i przeanalizowano różne frakcje popiołu lotnego. Szczegółowa analiza fizykochemiczna tych produktów dostarczyła informacji na temat możliwych sposobów ich zastosowania. Na podstawie informacji zebranych podczas projektu określiliśmy możliwe kierunki zagospodarowania zwaloryzowanych popiołów lotnych, jako ultra-drobnodziarnistego dodatku do betonu, substratu w syntezie materiałów aktywowanych alkalicznie (AAM), geopolimerów, zeolitów itp.

WPROWADZENIE – informacje ogólne

Bezpośrednią konsekwencją dostosowywania energetyki krajowej do standardów narzuconych m.in. przez Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (IED), są uruchomione w styczniu 2016 r. nowe instalacje odsiarczania i odazotowania spalin. Poza oczywistymi korzyściami płynącymi z wdrożenia nowych systemów oczyszczania spalin, nie bez znaczenia pozostaje fakt, że ich wpływ na jakość i ilość ubocznych produktów spalania (UPS) nie może być pomijany. Prognozuje się, że w najbliższych latach będzie następował wzrost podaży popiołów lotnych, będący skutkiem pracy nowo uruchomionych instalacji oczyszczania spalin oraz oddaniem do eksploatacji nowych mocy produkcyjnych. Uruchomienie nowych jednostek wytwórczych spowoduje pojawienie się na rynku popiołu o podwyższonych parametrach jakościowych (w stosunku do popiołu z eksploatowanych aktualnie jednostek). Co więcej, zaostrzające się normy środowiskowe mogą wpłynąć negatywnie na jakość wytwarzanego popiołu poprzez podwyższenie zawartości części palnych, amoniaku etc. Jednocześnie uwzględnienie zaleceń zawartych w najnowszym dokumencie referencyjnym BAT dla dużych źródeł spalania [1] będzie wymagało ograniczenia składowania UPS, których znaczącą część stanowią popioły lotne. Dla tych produktów potrzebne jest opracowanie strategii zagospodarowania uwzględniającej przede wszystkim ich ponowne wykorzystanie na przykład przez przekazanie podmiotom dla których będą stanowiły pełnowartościowy substrat. Zagadnienie to zostało opracowane przez zespół Działu Badań i Rozwoju EDF Polska S.A. we współpracy z EDF Ekoserwis Sp. z o.o., podmiotem Grupy EDF Polska zajmującym się zagospodarowaniem i przetwarzaniem ubocznych produktów spalania. Działania były prowadzone w ramach realizacji projektu badawczo-rozwojowego pn. „Optymalizacja jakości UPS”.

METODYKA BADAŃ

Przystępując do prac, w pierwszej kolejności wykonano przegląd danych literaturowych oraz posiadanych wyników analiz popiołu lotnego pochodzącego z różnych kotłów energetycznych. Na tej podstawie wyszczególniono kilka obszarów zainteresowania m. in. odzysk cenosfer, frakcji magnetycznej, niespalonego węgla, selektywny odbiór popiołów ze stref elektrofiltru (EF). Koncepcję procesowania popiołów lotnych przedstawiono na poniższym schemacie (*Rysunek 1*).



Rysunek 1. Koncepcja selektywnego odbioru popiołu ze stref. Legenda:
 LOI – straty prażenia, NH₃ - amoniak, CS – cenosfery, Ø – uziarnienie,
 MG – frakcje magnetyczne

W kolejnym kroku, celem oceny zasadności tej koncepcji zrealizowano badania mające na celu potwierdzenie wstępnych założeń pod kątem selektywnego odbioru popiołu ze stref EF oraz określenie potencjału dla wybranych frakcji popiołowych.

Wybrane frakcje popiołowe i ich koncentracja w poszczególnych strefach elektrofiltru

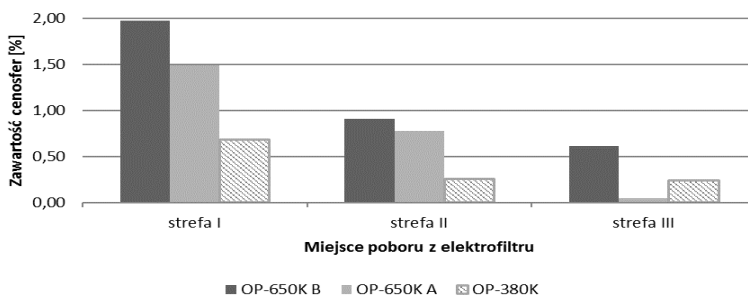
Popioły lotne mogą stanowić źródło cennych frakcji popiołowych takich jak cenosfery (mikrosfery), magnetyty czy też części palne, które mogą zostać użyte w wielu gałęziach gospodarki.

Cenosfery

Cenosfery zalicza się do lekkiej frakcji glinokrzemianów, występujących w popiołach lotnych powstałych w wyniku spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. Oprócz niskiej gęstości i przewodnictwa cieplnego charakteryzują się również małą powierzchnią właściwą. Cząsteczki te zawierają się przede wszystkim w zakresie średnic od 30 do 300 mikrometrów, przy czym najcenniejszym materiałem jest ten w zakresie średnic od 70 do 150 mikronów [2].

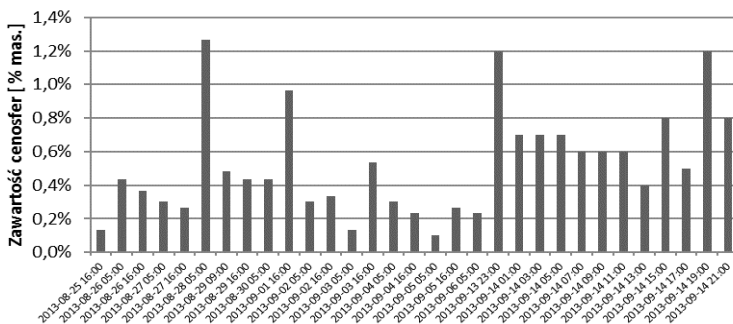
Zawartość cenosfer w zależności od strefy elektrofiltru

Badania przeprowadzone w Dziale Badań i Rozwoju EDF Polska wykazały, że zawartość cenosfer zmienia się na kolejnych strefach elektrofiltru. Próbkę do badań pobrano z kotłów OP-650K i OP-380K. Zauważono, że największą koncentracją frakcji cenosferowej charakteryzuje się pierwsza strefa EF (*Rysunek 2*).



Rysunek 2. Zawartość cenosfer w poszczególnych strefach EF (P I, II i III) – OP-650K

Warto mieć jednak na uwadze, że zawartość cenosfer nie jest wartością stałą w czasie. Na kolejnym wykresie (*Rysunek 3*) zestawiono zawartość cenosfer w I strefie EF dla kotła OP-380 w kolejnych dniach.



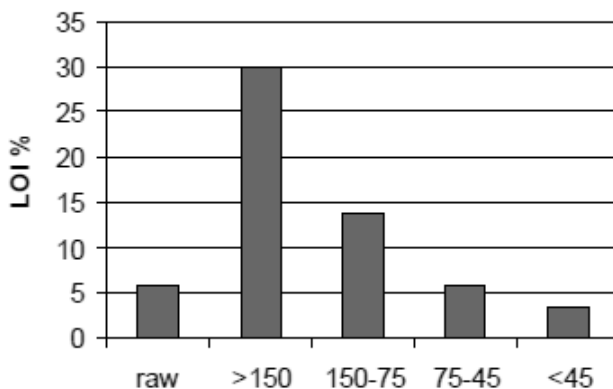
Rysunek 3. Zawartość cenosfer w I strefie EF dla kotła OP-380K

Wartości wahają się w przedziale 0,1–1,3%. Zawartość cenosfer jest również niższa aniżeli w przypadku kotła OP-650, co może być związane z różnicami w budowie i/lub składzie chemicznym balastu mineralnego w węglu. Badania te nie potwierdziły zasadności separacji tej frakcji z popiołów lotnych, ze względu na zbyt duże wahania jej zawartości oraz brak odpowiednich technologii separacji cenosfer nie wymagających użycia wody.

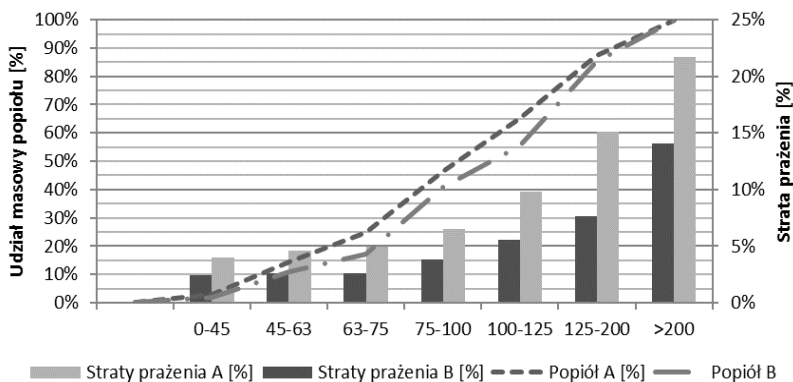
Niespalony węgiel

Kolejną z frakcji, która może być interesująca pod kątem separacji są części palne. Ich zawartość w popiele mówi o jego jakości oraz w sposób pośredni można na ich podstawie wyciągać wnioski na temat procesu spalania czy też pracy zespołów młynowych. W literaturze [4] przedstawione zostały wyniki badań, które pokazują zależność pomiędzy stratą prażenia a średnicą cząstek popiołu (*Rysunek 4*).

Zależność ta została potwierdzona własnymi badaniami dla popiołów lotnych pobranych w kotłach OP-380K i OP-650K. Na podstawie wyników badań należy się spodziewać zateżenia części palnych w frakcji powyżej 70-100 μm . Badania własne (*Rysunek 5*) potwierdziły zwiększone straty prażenia dla frakcji gruboziarnistych, które mogą być obecne w pierwszej strefie elektrofiltru. W związku z powyższym, możliwe jest uzyskanie materiału o podwyższonej zawartości strat prażenia a co za tym idzie części palnych z tej strefy.



Rysunek 4. Strata prażenia w zależności od średnicy cząstki popiołu, raw- popiół przed rozfrakcjonowaniem, wymiar podany w mikrometrach



Rysunek 5. Zawartość części palnych w próbkach popiołu P1 i P2 w zależności od uziarnienia

Frakcje magnetyczne

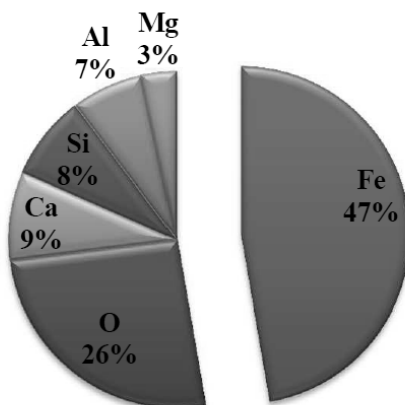
Frakcję magnetyczną w popiele stanowią głównie tlenki żelaza występujące w postaci dwóch rodzajów minerałów: magnetytów i hematytów o gęstości $\geq 3,5 \text{ g/cm}^3$. Biorąc pod uwagę parametry fizyczne magnetytów, należy spodziewać się, że popiół z pierwszej strefy powinien

zawierać największą ilość tej frakcji. W celu potwierdzenia tej zależności pobrano próbki popiołów z kolejnych stref i przeprowadzono separację magnetyczną przy pomocy separatora płytowego. Wyniki przedstawiono w tabeli poniżej (Tabela 1).

Tabela 1. Wyniki separacji magnetycznej uzyskanej dla popiołów z kolejnych stref EF.

	Frakcje magnetyczne	Pozostałość
Strefa I	2,10%	97,90%
Strefa II	0,10%	99,90%
Strefa III	0,02%	99,98%

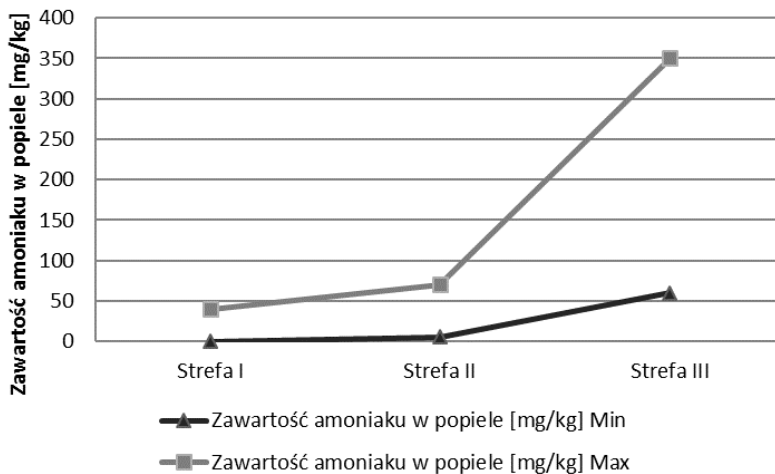
Badania potwierdziły założenie o podwyższonej zawartości frakcji magnetycznej w pierwszej strefie EF. Nie mniej jednak ze względu na stosunkowo niski wypadek frakcji oraz zróżnicowany skład chemiczny (Rysunek 6), nie wydaje się być zasadnym selektywny odbiór popiołów w celu separacji tej frakcji.



Rysunek 6. Skład pierwiastkowy dla frakcji magnetycznej uzyskanej z popiołu lotnego

Amoniak

Ważnym zagadnieniem pod kątem selektywnego odbioru popiołu ze stref elektrofiltru jest również zawartość związków amoniaków. Podwyższona zawartość amoniaku w popiele może stanowić ryzyko pod kątem jego dalszego wykorzystania. Na wykresie poniżej (Rysunek 7) przedstawiono informację na temat minimalnego i maksymalnego zmierzonego stężenia amoniaku w popiele lotnym. Biorąc pod uwagę fakt, że wypad masowy popiołu na dwóch pierwszych strefach elektrofiltru stanowi około 95-96%, nie należy się spodziewać wysokich stężeń amoniaku w materiale kierowanym do zbiorników retencyjnych. Nie mniej jednak selektywny odbiór popiołu ze stref może wiązać się z okresowym uzyskiwaniem frakcji o podwyższonym stężeniu amoniaku, dochodzącym nawet do 350 mg/kg.



Rysunek 7. Zawartość amoniaku w popiele lotnym dla kolejnych stref elektrofiltru

Inwentaryzacja popiołów lotnych

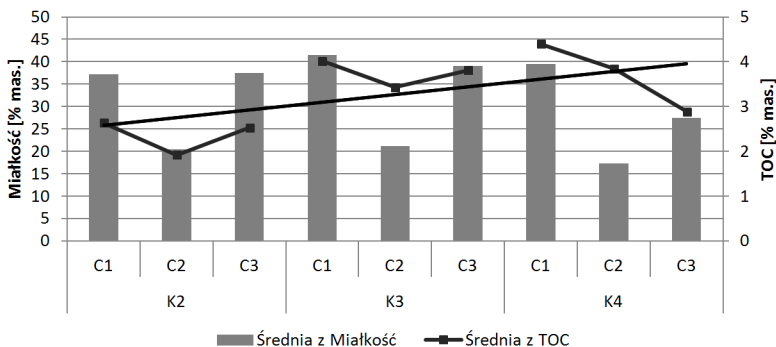
Na podstawie badań wstępnych wykluczono zasadność separacji frakcji cenosferowych i magnetycznych, ponadto stwierdzono ryzyko otrzymywania frakcji popiołowych o podwyższonej zawartości amoniaku. W dalszej części, skupiono się na rozpoznaniu zasadności selektywnego odbioru frakcji popiołu z różnych stref EF pod kątem otrzymywania

zróżnicowanych produktów handlowych. Dodatkowo badania te miały również odpowiedzieć na pytania:

- jaka jest zależność zmienności miąłkości i zawartości części palnych (TOC) od:
 - o szczegółów konstrukcyjnych kotła z którego pochodzi popiół,
 - o pracy bloku (proces nawęglania, moc, zainstalowane systemy oczyszczania spalin),
 - o miejsca poboru prób – kanał spalin (ciąg) i strefy elektrofiltru,
- jaki jest wpływ metody analitycznej na wynik klasyfikacji jakościowej popiołu.

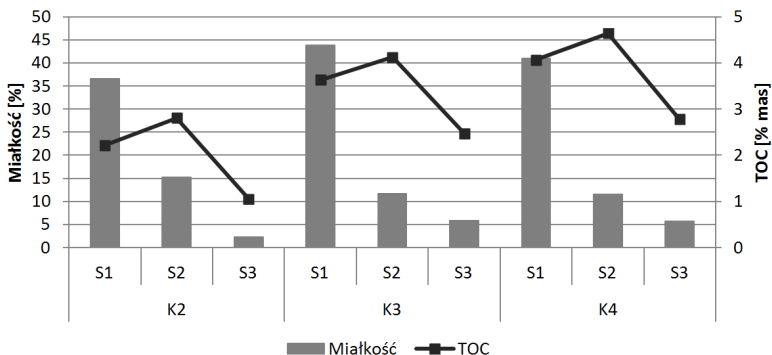
Przebadano blisko 900 próbek popiołu lotnego pochodzącego z kotłów OP-380K i OP-650K, a metodyka badawcza obejmowała analizę tlenkową, pomiar miąłkości, TOC, granulometrię laserową.

Na poniższym wykresie (*Rysunek 8*) przedstawiono wyniki miąłkości oraz TOC popiołu lotnego pobranego selektywnie z wszystkich ciągów kotłów OP-650. Zauważono zmienną jakość popiołu na kanałach spalin dla wybranych kotłów. Najniższą miąłkość, we wszystkich analizowanych przypadkach, miały popioły pochodzące ze środkowego kanału spalin. Zależności tej nie obserwowano jednak w przypadku zawartości części palnych. Co więcej parametr ten jest wyraźnie zależny od kotła z którego pobrano materiał do badań.



Rysunek 8. Porównanie miąłkości oraz TOC w zależności od ciągu kotła

Dokonano również analizy zależności miłakości oraz TOC od strefy elektrofiltru, dane przedstawiono na poniższym wykresie (*Rysunek 9*).

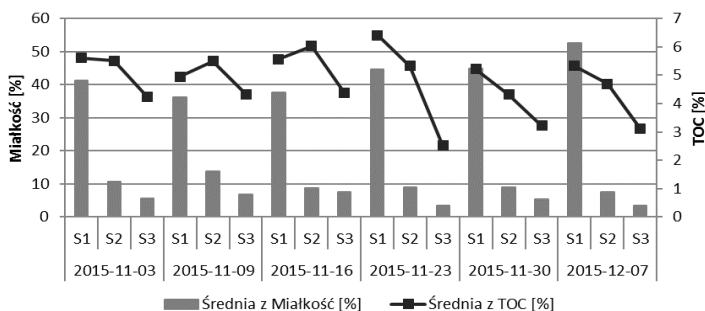


Rysunek 9. Porównanie miłałości oraz TOC w zależności od strefy elektrofiltru

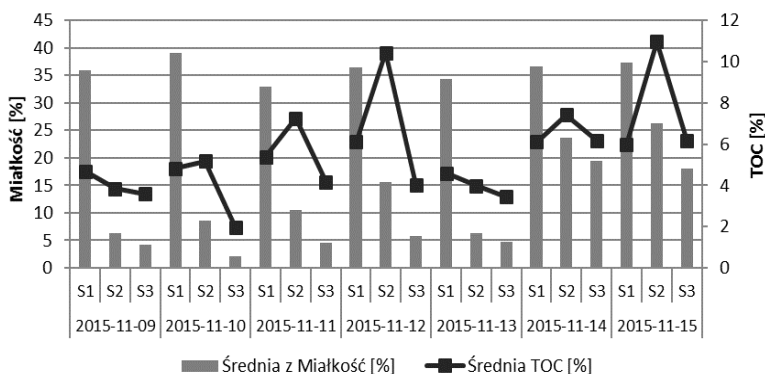
Widoczna jest wyraźna powtarzalność zależności TOC oraz miłałości od strefy elektrofiltru dla różnych kotłów. Najbardziej miła materiał odbierany jest z ostatniej strefy EF. Wyniki te częściowo potwierdziły zasadność selektywnego odbioru popiołu celem uzyskania wysokowartościowej frakcji drobnej. Należy jednak zwrócić uwagę na zachowanie zawartości części palnych, które zatężają się w popiele drugiej strefy.

W celu potwierdzenia zależności zaobserwowanych na kotłach OP-650K, podjęto decyzję o przebadaniu popiołów lotnych pochodzących z kotłów OP-380K. Wyniki otrzymanych analiz (średnie tygodniowe dla poszczególnych stref EF) przedstawiono na poniższym wykresie (*Rysunek 10*).

Dla kotłów OP-380K, analizując wyniki z tygodniowych uśrednionych próbek, potwierdza się zależność, iż najbardziej miła materiał znajduje się w ostatniej strefie elektrofiltru, wyraźnie widoczna jest jednak niestabilność zawartości niespalonych części. W początkowym okresie testów obiektowych, obserwowane jest, analogiczne do wcześniejszych badań, zatężanie TOC w popiele drugiej strefy elektrofiltru. W drugiej części testów zdecydowanie największa zawartość procentowa części palnych występowała jednak w materiale z pierwszej strefy. Biorąc pod uwagę tę niestabilność przeanalizowano również dzienną zmienność parametrów miłałości i TOC dla wybranego tygodnia (9-15.11.2015). Wyniki przedstawiono na poniższym wykresie (*Rysunek 11*).



Rysunek 10. Zestawienie wyników analiz miąłkości oraz TOC dla kotła OP-380 (wskazana data oznacza pierwszy dzień tygodnia dla którego wyznaczana była średnia wartość)



Rysunek 11. Zestawienie dziennych wyników analiz miąłkości oraz TOC dla kotła OP-380

Średnia próbka otrzymana z tygodnia 9-15.11.2015 (Rysunek 10) potwierdziła zależność miąłkości oraz TOC zaobserwowaną na kotłach OP-650K. Analizując wyniki dla tego okresu dzień po dniu (Rysunek 11), wyraźnie widoczna jest jednak znaczna zmienność obu parametrów w czasie. Okresowo otrzymujemy ze stref II oraz III EF materiał o bardzo dobrych parametrach (np. 10.11.2015), aby w ciągu kilku dni zmienić się on w materiał nie mieszczący się w kategoriach określonych normami (np. 15.11.2015).

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej obserwacje oraz przeprowadzone analizy granulometryczne próbek popiołu lotnego dla

kotłów OP-380K oraz OP-650K, w poniższej tabeli (Tabela 2) przyporządkowano materiał pochodzących z poszczególnych stref EF do kategorii popiołu zgodnie z normą PN-EN-450 – popiół lotny do betonu.

Tabela 2. Charakterystyka popiołu lotnego w zależności od rodzaju kotła oraz strefy elektrofiltru

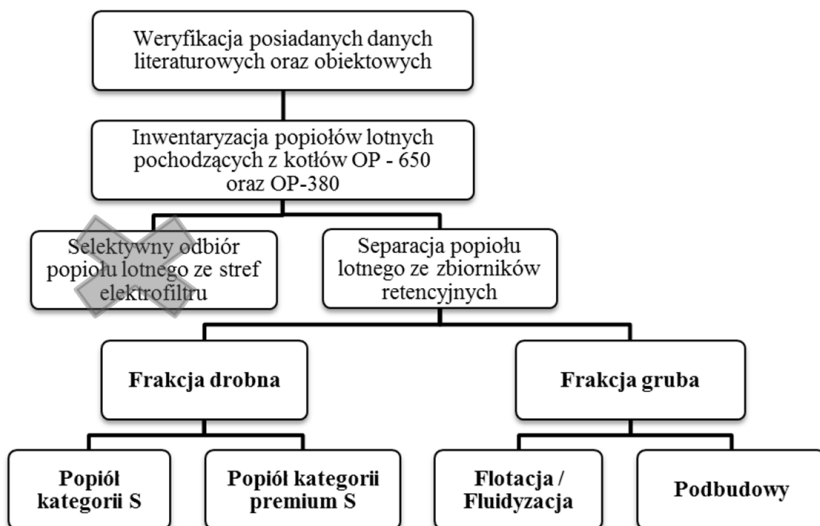
	OP-650	OP-380
Strefa I	Uzyskiwany popiół okresowo spełnia wymagania normy na popiół kategorii N, a okresowo jest materiałem pozaklasowym.	
Strefa II	Popiół spełnia wymagania normy na popiół kategorii N oraz sporadycznie kategorii S	Biorąc pod uwagę mialkość popiołu w 75% przypadków spełnia wymagania normy na popiół kategorii S.
Strefa III	Popiół cechuje się maksimum udziału frakcji o średnicach mniejszych niż 10µm. Popiół spełnia wymagania normy na popiół kategorii S.	

Popiół kategorii S możliwy byłby do uzyskania jedynie poprzez selektywny odbiór materiału z II oraz III strefy elektrofiltru. Stanowi to zaledwie około 20% całościowego wypadu. Dodatkowo wymagałby on skomplikowanego i bardzo czułego systemu kontroli jakości (mialkość, TOC) pozwalającego na selekcję materiału który okresowo nie mieści się jakościowo w granicach norm. Dodatkowo zubożenie strumienia całościowego popiołu w mialki popiołu wysokiej jakości spowoduje powstawanie bardzo dużego wolumenu materiału pozaklasowego (wypad z I strefy stanowi około 80% całego strumienia). Powyższe informacje pozwoliły wykluczyć metodę selektywnego odbioru popiołu lotnego z poszczególnych stref elektrofiltru jako zasadną technikę waloryzacji popiołów oraz otrzymywania frakcji o odpowiednim uziarnieniu i zawartości części palnych.

Korzystając z wypracowanej wiedzy zdecydowano o podjęciu działań mających na celu rozpoznanie możliwości wykorzystania separacji popiołu lotnego. Podstawowym celem prac było sprawdzenie:

- jaki wypad popiołu kategorii S możliwy jest do uzyskania metodą separacji,
- jakie parametry mają materiał jakościowy oraz odpadowy,
- jakie są możliwości zastosowania wszystkich otrzymanych frakcji,
- jakie są ograniczenia technologiczne

Na poniższym schemacie (*Rysunek 12*) przedstawiony został schemat logiczny podjętych działań.



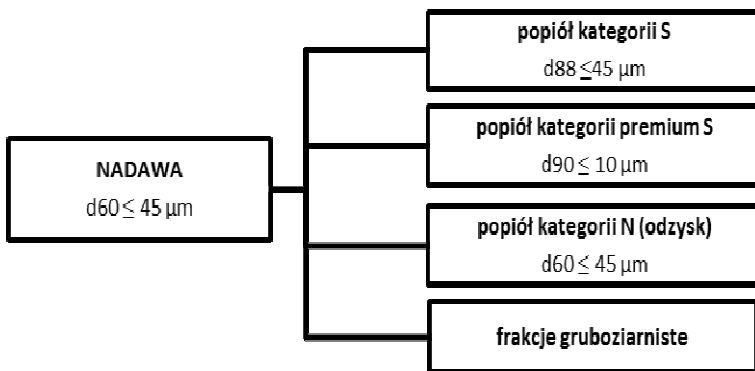
Rysunek 12. Schemat zagospodarowania popiołów lotnych zaproponowany w ramach rekomendacji po procesie inwentaryzacji

Badania rozpoznawcze technologii separacji popiołów

Celem przeprowadzonych badań separacji było:

- uzyskanie popiołu kategorii S (miałkość $\leq 12\%$) oraz kategorii premium S ($d_{90} \leq 10 \mu\text{m}$),
- odzysk z frakcji odpadowej popiołu kategorii N (miałkość $\leq 40\%$),
- określenie możliwych do osiągnięcia wypadów produktów,
- wybór optymalnej technologii na podstawie uzyskanych wyników i ofert handlowych.

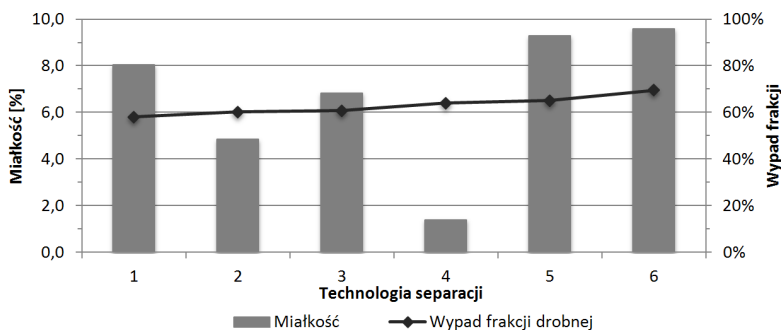
Ogólny przebieg prac przedstawiono na poniższym schemacie (Rysunek 13).



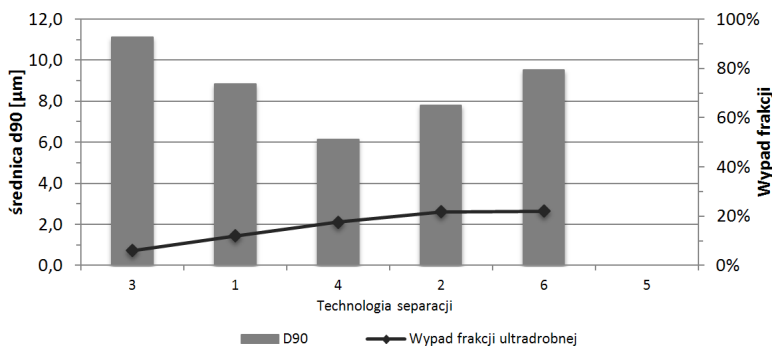
Rysunek 13. Ogólny schemat testów separacji

Do realizacji prac wytypowano sześciu dostawców technologii separacji. Nadawę do testów stanowił popiół lotny pochodzący ze zbiorników retencyjnych z kilku lokalizacji Grupy EDF w Polsce. Średnia miłałość nadawy wynosiła 38,9%, a średnia ilość zawartego w niej niespalonego węgla (TOC) wynosiła 3,9%. Testy przeprowadzono przy zmiennych parametrach, zależnych od użytej technologii separacji.

Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki uzyskane w testach separacji popiołu kategorii S (Rysunek 14) oraz premium S (Rysunek 15). Widoczne są różnice zarówno w uziarnieniu wytworzonego materiału jak i w wydajności procesu. Łatwo zauważyć, że rodzaj użytej technologii separacji w przypadku kategorii S nie ma tak dużego wpływu na wydajność procesu jak to jest obserwowane dla separacji kategorii premium S. Co więcej, separacja popiołu kategorii premium nie była możliwa na wszystkich testowanych w trakcie badań separatorach.



Rysunek 14. Wyniki procesu separacji popiołu kategorii S uwzględniające miąłkość otrzymanego produktu oraz ilość otrzymanego wypadu w stosunku do masy użytej nadawy



Rysunek 15. Wyniki procesu separacji popiołu kategorii premium S uwzględniające uziarnienie (wielkość średnicy d90) otrzymanego produktu oraz ilość otrzymanego wypadu w stosunku do masy użytej nadawy

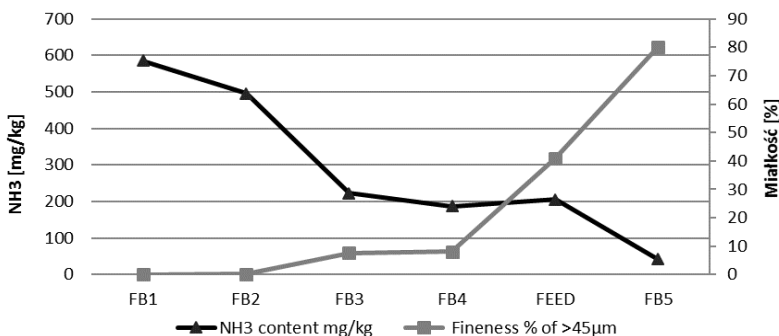
Podsumowując, metodą separacji, z nadawy o miąłkości około 40% uzyskano:

- do 60% mas. popiołu kategorii S
- do 20% mas. popiołu kategorii premium S
- do 50% mas. popiołu kategorii N (odzysk z frakcji odpadowych).

Otrzymane wyniki wyraźnie wskazują na zasadność zastąpienia selektywnego odbioru popiołu ze stref procesem separacji. Metoda ta umożliwiła refrakcjonowanie frakcji odpadowej (zubożonej w popiół drobnoziarnisty) w celu uzyskania popiołu klasowego oraz stosunkowo niewielkiej ilości gruboziarnistego odpadu, który może być zagospodarowany.

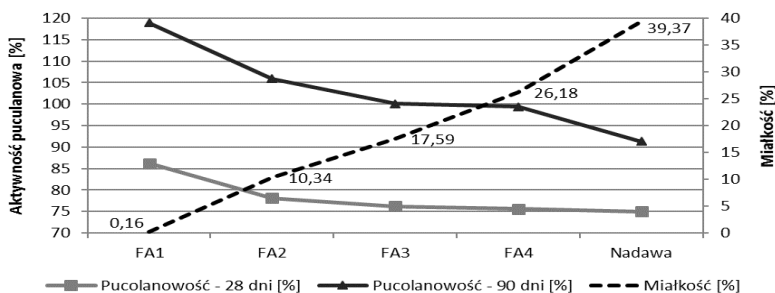
Prowadząc proces frakcjonowania popiołu lotnego konieczne jest uwzględnienie możliwości podwyższenia zawartości amoniaku w najdrobniejszych frakcjach. Zjawisko to, szeroko opisane w literaturze oraz znane z praktyki przemysłowej może stanowić ograniczenie w kontekście produkcji materiału o podwyższonej jakości i specjalnym przeznaczeniu. W ramach podjętych badań przeprowadzono dodatkowe testy mające na celu określenie ryzyka pogorszenia jakości popiołu lotnego na skutek zbyt wysokiej koncentracji związków amonowych. Do badań celowo użyto popiołu o bardzo wysokiej zawartości amoniaku, w celu lepszej obserwacji zjawiska.

Rezultaty badań potwierdziły istnienie zjawiska zateżnienia amoniaku w najdrobniejszych frakcjach popiołu (*Rysunek 16*). Na podstawie uzyskanych wyników separacji i skorelowanej z nią zmiany zawartości NH_3 w poszczególnych frakcjach wykonano prostą symulację tendencji przechodzenia NH_3 za frakcją drobną. Z otrzymanych danych wyliczono stopień wzbogacania popiołu w NH_3 , a na jego podstawie wyznaczono wzrost stężenia amoniaku w popiele w zależności od ilości NH_3 w nadawie. Symulacyjnie wyznaczono wartość 41,0 mg/kg jako najwyższą możliwą zawartość NH_3 w nadawie, która nie spowoduje przekroczenia poziomu 100 mg NH_3 /kg popiołu w produkcie separacji – popiele kategorii premium S.



Rysunek 16. Zmiany zawartości NH_3 (NH_3 content) w popiele lotnym w zależności od miałkości (Fineness %) Na wykresie nadawę to testów oznaczono jako FEED, a frakcje o zmiennym uziarnieniu opisano symbolami FB1-FB5

Separacja popiołów umożliwia otrzymanie materiału o poprawionych właściwościach użytkowych, np. o podwyższonej aktywności puculanowej. Prawdopodobnie ta, znana wcześniej z praktyki przemysłowej, została potwierdzona testami drobnoziarnistego produktu separacji. Widoczne na wykresie (*Rysunek 17*) zmiany puculanowości różnych frakcji popiołu lotnego wskazują na zdecydowane podwyższenie tego parametru dla materiału drobnoziarnistego. Szczególnie widoczne jest to dla parametru mierzonego po 90 dniach. W tym przypadku puculanowość popiołu premium S jest wyższa blisko o 28 punktów % od puculanowości materiału ze zbiornika retencyjnego (nadawy do separacji). Różnica ta wzrasta wraz ze zmniejszaniem się uziarnienia frakcji popiołu.



Rysunek 17. Zmienność puculanowości popiołu (po 28 i 90 dniach) w zależności od jego mialkości

Zagospodarowanie frakcji po separacji

Analizując wyniki analiz laboratoryjnych dla otrzymanych frakcji popiołu lotnego oraz posiadaną bazę danych literaturowych określono potencjalne kierunki ich zagospodarowania:

- frakcja ultradrobna – popiół klasy premium S – frakcja ta nadaje się do produkcji wysokojakościowych betonów (tzw. beton architektoniczny o wysokiej wytrzymałości) czy jako wypełnienie do polimerów. Dane literaturowe oraz badania własne wskazują, że dodanie popiołu ultradrobnoziarnistego może polepszać właściwości wytrzymałościowe betonu od kilku do kilkunastu procent w stosunku do cementu portlandzkiego i od kilku do kilkudziesięciu procent w stosunku do surowego popiołu lotnego w ciągu 28 dni ([4] a, [5] , [6]). W trakcie testów separacji

uzyskano duże ilości materiału drobnego, który zostanie przebadany pod kątem normy PN-EN-450 – popiół lotny do betonu. Pozwoli to określić stopień w jakim materiał polepsza właściwości betonu;

- popiół kategorii S – wykorzystanie takiego materiału jako dodatek do mieszanek betonu i cementu jest dobrze znane i aktualnie stanowi jego podstawowe zastosowanie. W stosunku do selektywnego odbioru popiołu ze stref EF, separacja umożliwia utrzymanie większych ilości cennych komercyjnie produktów drobnoziarnistych (kategoria S i premium S) o stabilnych parametrach technologicznych;
- frakcja gruboziarnista (odpadowa) – w ramach badań podjęto próby zagospodarowania frakcji odpadowej powstającej w procesie separacji. Waloryzując materiał metodami fizycznymi możliwa jest poprawa jego jakości, tak aby spełniał wybrane wymagania normowe. Materiał taki z powodzeniem może być zastosowany w produkcji m.in. podbudów drogowych, infrastrukturze przeciwpowodziowej etc.;
- materiały aktywowane alkalicznie – geopolimery i zeolity – coraz bardziej zyskuje na popularności zastosowanie popiołów lotnych do produkcji materiałów wysokowytrzymałych, które mogą stanowić produkt konkurencyjny do klasycznego betonu. Podstawowym składnikiem materiału geopolimerowego jest specyficzny substrat pucolanowy, który z powodzeniem może być zastąpiony przez użycie popiołu lotnego. Taka substytucja obniża koszty surowcowe produkcji geopolimerów, a co więcej, pozwala na uzyskanie produktów o podwyższonych właściwościach technologicznych. Szczególną rolę odgrywają w tym przypadku popioły po separacji – dotychczasowe badania wskazują na zdecydowaną przewagę frakcji jednorodnych jako substratów w procesie syntezy geopolimerów i zeolitów.

Szanse i ograniczenia

Przeprowadzone w ramach projektu „Optymalizacja jakości UPS” prace pozwoliły poszerzyć posiadaną wiedzę o popiele lotnym, jego parametrach i jakości w zależności od sposobu prowadzenia procesu produkcji energii elektrycznej i ciepła czy miejsca poboru materiału. W przyszłości pozwoli to na szybkie reagowanie na pojawiające się problemy (np. poślizg amoniaku, nieprawidłowa praca EF, podwyższenie

zawartości TOC w gipsie, etc.) i nowe wyzwania wynikające z ustawodawstwa. Jak wykazano, właściwa strategia zagospodarowania UPS, uwzględniająca waloryzację popiołu lotnego stanowi wydajne rozwiązanie dla jednostek wytwarzających popiół pozaklasowy lub o parametrach granicznych, dając szansę na dostarczenie odbiorcy produktu o poprawionych, stabilnych parametrach i wyższej wartości rynkowej. Ponadto takie działania doskonale wpisują się w założenia gospodarki w obiegu zamkniętym (*Circular Economy*). Zastosowanie separacji popiołów lotnych na szeroką skalę umożliwi:

- poszerzenie oferty handlowej przez rozwój technologii nowych materiałów,
- pozostanie konkurencyjnym na rynku,
- zdywersyfikowanie odbiorców popiołu lotnego,
- eksport nowych, wysokojakościowych materiałów na rynki zewnętrzne.

Widocznym ograniczeniem w zakresie komercjalizacji rozwiązań opracowanych w projekcie jest gotowość rynku do przyjęcia nowych, wysokojakościowych produktów z popiołów lotnych. Analiza rynkowa wykazała wyraźną potrzebę edukacji odbiorców popiołu lotnego w zakresie możliwości odbierania/kupna materiału o specyficznych, polepszonych właściwościach technologicznych. Problem ten znany jest również w innych krajach ([7]). Brak wiedzy o sposobach zamiany tradycyjnych surowców (np. mikrokrzemionki) na popiół lotny oraz niechęć do „eksperymentowania” z nowymi technologiami wytwarzania mogą prowadzić do niskiego zainteresowania wysokojakościowym popiołem lotnym. Szansą na zmianę tej sytuacji może być wdrożenie do praktyki przemysłowej zaleceń gospodarki w obiegu zamkniętym, co przyczyni się do wzrostu zapotrzebowania na materiały o specyficznych, polepszonych parametrach użytkowych. Stopniowe wprowadzanie na rynek nowych produktów, konkurencyjnych do materiałów stosowanych dotychczas nie tylko pod względem ceny, ale również parametrów użytkowych pozwoli na zwiększenie świadomości odbiorców w zakresie możliwości decydowania o jakości odbieranego popiołu a tym samym umożliwi poszerzenie oferty handlowej po stronie wytwórców popiołu.

LITERATURA

- [1] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Final Draft, June 2016;
- [2] Haustein E., Quant B., Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer – frakcji popiołu lotnego – ubocznego produktu spalania węgla kamiennego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* (27) 2011, 95-111;
- [3] Belz G., Caramuscio P., Production of high Value Coal Fly Ash, ENEL Produzione Ricera- Italy;
- [4] Norma PN-EN 450. „Popiół lotny do betonu”
 - a. Supit S., Shaikh F., Sarker P., Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar, *Construction and Building Materials* (51) 2014, 278–286;
- [5] H.Myadaraboina, Solikin M., Patnaikuni I., Setunge S., Development of high volume fly ash concrete using ultra-fine fly ash in ST Smith (ed.), 23rd Australasian Conference on the Mechanics of Structures and Materials (ACMSM23), vol. I, 2014, Lismore, 65-70;
- [6] Sanytsky M., Rusyn B., Halbiniak J., Szymańska J., Influence Of Ultrafine Ground Fly Ash On The Microstructure And Properties Of Cementitious Materials, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym* 2(12) 2013, 96-102;
- [7] Ahmaruzzaman M., A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science* (36) 2010, 327–363.

NEW PRODUCTS BASED ON FLYASHES – OPPORTUNITIES AND LIMITATIONS

ABSTRACT

Implementation of the new industrial emission standards requires building air cleaning installations (deSO_x and deNO_x) customizing boilers and general maintenance systems. These actions could significantly influence the volume and quality of coal combustion byproducts (CCP). The proper strategy of CCPs management is a chance to decrease the costs of mentioned changes and increase competitiveness on the market.

The EDF Polska S.A. R&D Department in cooperation with EDF Ekoserwis Inc. is carrying out the research project focused on valorization and management of fly ash. The main goal is to develop new methods of material processing and diversify ways of CCP's utilization.

First stage of project was the characterization of fly ashes produced in EDF Polska S.A. units. Based on measurements of fly ash parameters (fineness, total organic carbon content, NH₃ content, granulometric distribution) variability of fly ash depending on the sample origin (boiler, electrostatic precipitator zone, etc.) was defined.

Further activities in the project focused on fly ash valorization tests. As the effect different fractions of fly ash were produced and analyzed. The detailed physicochemical analysis of products gave information about possible ways of their application. Based on the knowledge gained during project we have defined the possible directions of valorized fly ash utilization, as ultra-fine additive for concrete, substrate in synthesis of alkaline activated materials (AAM) – geopolymers, zeolites etc.
