

Jan HYCZAR

Zakład Technologii
Zagospodarowania Odpadów
Elektrownianych w Katowicach

WPLYW WYSOKICH TEMPERATUR NA WŁASNOŚCI I KIERUNKI WYKORZYSTANIA POPIOŁÓW LOTNYCH I ŻUŻLI

Streszczenie. W artykule omówiono wpływ wysokich temperatur spalania węgla m.in. na stopianie popiołów lotnych do żużla, wzrost odparowania związków pierwiastków lotnych do spalin i narastanie aktywności pucolanowej odpadów paleniskowych. W przypadku palenisk cyklonowych poprzez korektę składu chemicznego popiołów zachodzą warunki do równoczesnego wytwarzania energii cieplnej, elektrycznej i energoklinkieru. Natomiast odpady paleniskowe poddane działaniu wysokich temperatur mogą stać się źródłem kruszyw lekkich, wełny żużlowej, leżny i koncentratów metali.

1. WSTĘP

Własności popiołów lotnych i żużli ze spalania węgla oraz kierunki ich zagospodarowania zależą nie tylko od składu chemiczno-mineralogicznego części mineralnej węgla, ale również od temperatury ich obróbki. Szereg własności użytkowych popiołów /synonim popiołów lotnych i żużli oraz odpadów paleniskowych/ jest wynikiem oddziaływania wysokich temperatur in statu nascendi. Natomiast stosowanie specjalnych metod termicznej obróbki popiołów prowadzi do rozszerzenia możliwości ich surowcowego wykorzystania.

2. WPLYW TEMPERATURY SPALANIA WĘGLI NA WŁASNOŚCI I SKŁAD POPIOŁÓW

W zależności od warunków temperaturowych spalania pyłu węglowego zmienia się udział popiołów lotnych w bilansie odpadów paleniskowych. Przechodząc od palenisk granulacyjnych, poprzez stoły topienia do palenisk cyklonowych, udział popiołów lotnych maleje z ok. 80 do 5 %, przy

równoczesnym wzroście udziału żużli.

W przypadku procesów MHD część mineralna węgla przechodzi praktycznie w całości w żużel topiony. Spadek udziału popiołów lotnych związany jest ze wzrostem temperatury spalania węgla, która to decyduje o ilości stopionych składników popiołu lotnego.

Stosowanie wysokich temperatur spalania węgla prowadziło nie tylko do zwiększenia udziału żużli topionych w odpadach paleniskowych, ale również zwiększa udział zeszklwionych i kulistych ziarn w popiołach lotnych oraz zwiększa przejście związków lekkich metali z części mineralnej węgla do fazy gazowej.

2.1. Rozwój technologii wysokotemperaturowego spalania węgla

Możliwość przeprowadzenia wysokorozdrobnionych popiołów lotnych w kawałkowy żużel topiony została praktycznie wykorzystana w szeregu krajach przez wprowadzenie do eksploatacji kotłów z paleniskami cyklonowymi. W latach 50 i 60 w USA i RFN był to podstawowy kierunek rozwoju konstrukcji kotłów, jako systemu zekonomizowania zużycia paliwa i materiałów konstrukcyjnych /kotły o najwyższych jednostkowych obciążeniach cieplnych/ oraz rozwiązania problemu odpadów paleniskowych. Wydzielone żużle topione są łatwe do zagospodarowania, m.in. jako materiał podsadzkowy, kruszywo do budowy dróg itp. W latach 70 rozwój stosowania kotłów cyklonowych został zahamowany z powodu dużej emisji tlenków azotu. Należy sądzić, że opanowywanie tanich procesów oczyszczania spalin od SO_3 i NO_x przyczyni się w krótkim czasie do ponownego upowszechnienia kotłów cyklonowych, mogących spalać wszelkiego rodzaju /w tym najbardziej zapopielone/ stałe i ciekłe paliwa organiczne - rozwiązanie takie należy uznać za optymalne w konwencjonalnej energetyce z punktu widzenia ekonomii i ekologii.

Uzyskiwane popioły z procesów wysokotemperaturowego spalania węgla charakteryzują się dużą energią wewnętrzną /są zazwyczaj cieczami przechłodzonymi/, która gwarantuje ich znaczną aktywność pucolanową.

Popioły lotne z kotłów cyklonowych zastosowane do betonów pozwalają na największą oszczędność cementu [1].

Żużle topione należą natomiast do aktywnych dodatków do cementów [2, 3]. Jeżeli skład chemiczny popiołu oraz temperatura i atmosfera spalania węgla są odpowiednie, żużle topione zawierają znaczne ilości żelazokrzemu - cennego reduktora dla hutnictwa stali.

W szeregu elektrowniach radzieckich żelazokrzem jest wydzielony w czasie hydraulicznego transportu żużla topionego w wodzie, na zasadzie różnicy gęstości [4]. Również w USA żelazostopy wydzielone są z żużli topionych.

Procesy cyklonowego spalania węgla pozwalają również na uzyskiwanie najbogatszych koncentratów metali rzadkich. W wyniku wysokich temperatur następuje maksymalne odparowanie związków pierwiastków lotnych z węgla i żużla do spalin, w których po częściowym schłodzeniu kondensują na ziarnach popiołów lotnych. Ponieważ ilość popiołów lotnych z kotłów cyklonowych jest znacznie mniejsza /około 18 razy/ niż z kotłów z paleniskami granulacyjnymi, stężenie tlenków metali lotnych w popiołach lotnych z palenisk cyklonowych jest znacznie wyższe i osiąga wartości interesujące hutnictwo metali nieżelaznych [5-7]. Na podstawie tych zasad są /były/ produkowane m.in. koncentraty germanu i galu w W. Brytanii, Japonii, CSRS i PRL.

2.2. Energotechnologiczne metody spalania węgla

Dla rozwoju bezodpadowych technologii wytwarzania energii cieplnej na bazie węgla duże znaczenie mają badania nad opanowaniem procesów energotechnologicznych [3,9]. Przez korygowanie składu chemicznego części mineralnej węgla za pomocą odpowiednich dodatków, w paleniskach cyklonowych /a napewno w komorach spalania MHD/, zachodzą warunki do równoczesnego wytwarzania energii elektrycznej i wyrobów mineralnych /spoiw, kruszyw, wełny żużlowej, leizny itp./.

Powiązanie produkcji energii cieplnej z produkcją cementu daleko zaawansowano w ZSRR [3], gdzie już w latach 60 rozpracowano technologie,

którą potwierdzono próbami półprzemysłowymi.

Istota rozwiązania polega na zmieszaniu i wysuszeniu paliwa stałego /węgiela, łupków bitumicznych/ z odpowiednio dobranymi ilościowo i jakościowo glinami i wapieniami, a następnie ich obróbce termicznej w palenisku cyklonowym, gdzie zawarte w nadawie paliwo ulega spalaniu, powodując m.in. stopienie powstającego popiołu, gliny i wapieni oraz zachodzenie syntezy klinkieru. Znaczny czas /rzędu 2 - 3 minut/ przebywania ciekłego żuźla w palenisku cyklonowym zapewnia uzyskiwanie energoklinkieru wysokiej jakości.

Uzyskany i zestalony energoklinkier /żuźel topiony/ po zmieleniu i korekcji składu dodatkiem gipsu i popiołu lotnego stanowi handlowy cement. Wymieniona energotechnologia jest energooszczędna, gdyż zużycie ciepła kształtuje się od 4820 do 5440 kJ na wyprodukowanie 1 kg klinkieru. Przeprowadzone studia wykazały, że elektrownia kondensacyjna o mocy 1200 MW opalona wysokozapopielonym węglem może dawać 2 do 3 mln ton energoklinkieru.

Również w RFN przeprowadzone są prace nad włączeniem cyklonowego spalania węgla w proces wytwarzania spoiw hydraulicznych przez korekcję składu chemicznego żużli topionych [8].

Dodatek pyłu wapiennego /40-75 %/ do pyłu węglowego zawierającego 25 do 60 % popiołu pozwala uzyskać żuźel topiony, który po domielaniu z gipsem /4 %/ do powierzchni właściwej $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ daje spoiwo budowlane.

Energotechnologiczne metody spalania pyłu węglowego w kotłach cyklonowych wdrożono w RFN [12] do wytwarzania kruszyw żuźlowych.

W elektrowni Kassel pierwotnie uzyskiwano żuźel o niskiej wytrzymałości na ściekanie, nie nadający się do produkcji elementów ściennych. Poprzez dodatek ok. 5 % masy bazaltu do ciekłej masy żuźla uzyskano utrwalenie struktury szklistej materiału, co zagwarantowało otrzymywanie budowlanego kruszywa żuźlowego o wysokich parametrach mechanicznych.

Prowadzone w kraju badania nad procesami energotechnologicznymi potwierdzają możliwość i celowość skojarzenia produkcji energii cieplnej z wytwarzeniem spoiw. Szczególnie te rozwiązanie będą atrakcyjne, gdy zostaną połączone z metodami odsierczenia spalin ze spalania węgla w paleniskach fluidalnych i cyklonowych [9, 10].

3. TERMICZNE METODY ZWIĘKSZANIA WYKORZYSTANIA POPIOŁÓW

Większość metod surowcowego wykorzystania popiołów związane jest ze stosowaniem obróbki termicznej, z tym że tylko niektóre procesy zostały celowo opracowane dla przeróbki popiołów lotnych i żużli. Stosowanie np. dodatku popiołów do produkcji klinkieru i wyrobów ceramicznych związane jest z procesami wypału, charakterystycznymi dla wymienionych technologii. Wytwarzanie jednak kruszyw spiekanych, czy tlenku glinu wymagało opracowania nowych oryginalnych technologii termicznej ich obróbki.

K r u s z y w a. Najczęściej lekkie kruszywa otrzymywane są poprzez dokruszanie i klasyfikację żużli granulowanych. Dużą przeszkodą w masowym wykorzystaniu żużli jako kruszywa jest zawarty w nich węgiel, który ogranicza w wielu przypadkach wyklucza ich stosowanie w budownictwie. Skuteczną technologią usuwania niespalonych części węglistych jest dopalanie żużli /zazwyczaj nie jest potrzebne dodatkowe paliwo/ w specjalnych instalacjach, na dodatkowych rusztach lub przez ich zawrót do komory paleniskowej. Metoda zawrotu żużli ze spalania pyłu węgle brunatnego i żużli z palenisk rusztowych jest stosowana również jako sposób pełnego wykorzystania wartości kalorycznej węgla.

Nieależnie od wykorzystywania żużli jako kruszyw lekkich w szeregu krajach rozwijane jest produkcja z popiołów lotnych spiekanych kruszyw lekkich. Istotą tej technologii jest zmieszanie homogenizowanego

popiołu lotnego /wymaga m.in. stałej zawartości węgla w swoim składzie ok. 8%/ ze środkami wiążącymi /gliny, ługi posulfitowe/, następnym ich zaglomerowaniu /granulowanie lub brykietowanie/ i spiekanu /ruszt lub piec obrotowy/ w temperaturach rzędu 1000°C /temperatura zależna od własności popiołu/. Pozostały spiek, po dokruszeniu i rozsiaaniu na frakcje ziarnowe, stanowi lekkie kruszywo o dobrych własnościach termoizolacyjnych i wytrzymałościowych. Proces spiekania popiołów lotnych w skali przemysłowej stosowany jest m.in. w W. Brytanii, ZSRR, USA, RFN, Holandii, CSRS itd. Instalacje spiekania popiołów lotnych pracują nie tylko w przemyśle materiałów budowlanych, ale również w elektrowniach jako integralna część gospodarki popiołowej.

Na przykład w zachodnioniemieckiej elektrowni Scholven dla obniżenia kosztów składowania odpadów wybudowano instalacje spiekania popiołów; elektrownia uzyskuje pozytywny efekt ekonomiczny, pomimo że wytworzone kruszywo /tzw. Fluasint//koszt 9 DM/Mg/ jest sprzedawane po cenie 5 DM/Mg [11, 12].

S t a p i e n i e p o p i o ł ó w l o t n y c h . Idea stapienia popiołów wynika podstawowo z dwóch założeń: możliwości rozszerzenia bazy surowcowej i zamiany kłopotliwej struktury popiołów z pylastej na kawałkową.

Stapianie popiołów lotnych oraz wykorzystanie ciekłych żużli topionych do produkcji wełny żuźlowej było przedmiotem wielu badań i wdrożeń w RFN i ZSRR w latach 50 i 60 [11, 13, 14]. Uzyskiwana wełna żuźlowa z popiołów elektrownianych charakteryzuje się większą temperaturą topienia i stosowania. W ostatnich latach w Japonii do produkcji waty żuźlowej stosowane są popioły lotne rodzaju glinowego /import z Turcji/. Możliwość i celowość stosowania popiołów lotnych i żużli jako samodzielnego surowca lub dodatku surowcowego do produkcji wełny żuźlowej zostały również potwierdzone w licznych krajowych

badaniach.

Odejście RFN od palenisk cyklonowych i zastosowanie kotłów z odpaleniem suchym spowodowało przyrost dużych ilości popiołów lotnych, trudnych do składowania i zagospodarowania. Tym też należy tłumaczyć tendencję przetapiania popiołów lotnych w żużel [15], stosowanych jako kruszywo budowlane i materiał łatwy do bezpiecznego składowania. Opracowane technologie polega na odwęgleniu i następnym stopieniu popiołów lotnych. Źródłem energii jest zawarty w popiele niespalony węgiel w ilości 7,2% /wg. wyliczeń teoretyczna wystarczająca ilość węgla wynosi 5%. Proces polega na dwustopniowym wypaleniu niespalonego węgla i równoczesnym podgrzaniu popiołu do 600°C, a następnie do 900°C. Powstający CO, po dopaleniu do CO₂ podgrzewa popiół do 1000°C, który w strudze gorących spalin przepływa do komory cyklonowej, gdzie ulega stopieniu w temperaturze ok. 1460°C. Ciekły żużel podawany jest do granulatora bębnowego, z którego uzyskuje się żużel topiony o uziarnieniu 5 do 50 mm.

K o n c e n t r a t y m e t a l i . Spośród bardzo wielu metod otrzymywania tlenku glinu z popiołów lotnych technologie spiekowo-rozpadowe /wg. Prof. J.Grzymka/ należy do najbardziej zaawansowanych do wdrożenia [16]. Polega na spiekanie popiołów lotnych z wapieniami w takich warunkach, by dostać samorozpadający się /w temp. poniżej 705°C/ spiek ortokrzemianu wapnia; związki glinu z pyłu spieku ekstrahowane są roztworami alkalicznymi, a część nierozpuszczalna stanowi surowiec do produkcji cementu.

W kraju prowadzono również badania nad redukcyjnym stopieniem wybranych popiołów w celu otrzymywania żelazokrzemu i glinokrzemu [17].

4. PODSUMOWANIE

Z przedstawionej analizy wynika, że:

1. Ze wzrostem temperatury spalania węgla zmniejsza się uciążliwość odpadów stałych dla środowiska m.in. ze względu na wzrost udziału żużla i wyższą wartość surowcową popiołów lotnych /wyższe aktywność pucolanowa, wyższe stężenie metali rzadkich itd./
2. Łącząc proces spalania węgla w wysokich temperaturach z korektą składu chemicznego i mineralogicznego popiołów, można zamiast odpadów paleniskowych uzyskiwać produkty celowe, jak spoiwa i kruszywa budowlane.
3. Poprzez obróbkę termiczną można zwiększyć wykorzystanie popiołów lotnych i żużli jako źródła spoiw, kruszyw, wełny żużlowej, tlenku glinu itd.

Zwiększenie możliwości surowcowego wykorzystania popiołów lotnych i żużli jest realne poprzez intensyfikację badań i wdrożeń wysokotemperaturowych procesów energotechnologicznych.

LITERATURA

1. Richartz W.: Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. Zement - Kalk - Gips 1984, Nr 2.
2. Wenuet M. : Le pratique des ciments et des betons. Editions du Moniteur des Travaux Publics et du Batiment. Paris 1976.
3. Goldsztejn L. Ja. : Kompleksyjne sposoby proizvodstwa cementa. Strojizdat. Leningrad 1985.
4. Połuczenije czuguna dla otlivok s ispolzowaniem metallicheskoj frakcii energieticheskich szłekow. ANUSSR. Kijew 1981.
5. Hycnar J. : Perspektywy wykorzystania popiołów elektrownianych do produkcji koncentratów metali. IX Konferencja N-T pt. "Wtórne surowce metali nieżelaznych", Wisła 1985.10.17-19.
6. Keinhoret H.: Schwermetall emissionen aus Steinkohlenstaub feuerungen mit flussigen Ascheabzug und Staubreckfuhrung. Staub - Reinhalt Luft 1981, H.1

7. Wołodowskij I.Ch. i dr.: Respriedielenije niekatorych riedkich i cwietych mietekłow pri ezigani uglej. Chimije Twiordowo Topliwa 1968, nr 2.
8. Fink F.: Verfahren zum Herstellen von hydraulischen Bindemitteln aus Kohlenasche in herkömmlichen Schmelzfeuerungen. Patent DBR kl. C04B7/28, Nr 29317333.4.08.79; 19.02.81.
9. Hycner J.: Możliwości zagospodarowanie popiołów lotnych i żużli z elektrowni jako surowców mineralnych. Energetyka 1984, nr 9.
10. Hycner J., Tenerowicz B. i in.: Metody zagospodarowania odpadów z palenisk fluidalnych. PR-8, zadanie 2.2.1.1.e-2. Zakład Technologii. Katowice 1984.
11. Majkowski St.: Odpady elektrowniane - wykorzystanie w RFN. ZUO. Katowice 1974.
12. Gramatke J., Reichert G.: Erfahrungen mit den Steinkohlenfeuerungen im Kraftwerk Scholven. WGB 1975, H.5.
13. Gorzejnow K.E., Pozdniekowa G.S: Połuczienije mineralnoj waty iz żoł TEC sposobom elektropławki. Stroitielnyje Materieły 1963, nr 3.
14. Hycner J.: Odpady elektroniane - wykorzystanie w Związku Radzieckim ZUO. Katowice 1975.
15. Berho W.: Enthohlung und Einschmelzung von Flugstaub. VGB 1980, H.12.
16. Grzymek J.: Metoda spiekowo-rozpadowa wytwarzanie tlenku glinu i cementu portlandzkiego z łupków z Nowej Rudy i z pyłów dymnicowych względnie ilów turoszowskich. Ogólnokrajowa konferencja. Turoszów 1971.
17. Kawa J.: Odzyek i zastosowanie surowców wtórnych z popiołów lotnych, Biuletyn Postępu Technicznego. Serie Ciepłno-Mechaniczne. 1966, nr 3-4.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż.Janusz Wandresz

EFFECTS OF HIGH TEMPERATURES ON PROPERTIES AND TRENDS
IN UTILIZATION OF FLY-ASH AND SLAG

S u m m e r y

The effects of high coal combustion temperatures on a flyash melting to slag, increased evaporation of volatile element compounds to flue gases, increased pozzolanic activity of furnace wastes, etc are discussed. In the case of cyclone furnaces there are conditions for simultaneous production of heat energy, electric energy and clinker by a correction of ash chemical constitution. Furnace wastes, subjected to high temperatures, can be a source of lightweight aggregate, slag wool, casting and metal concentrate.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА СВОЙСТВА И НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ И ШЛАКОВ

Резюме

В статье рассмотрено влияние высоких температур сжигания угля, м.пр. на сплавление летучей золы до шлака, рост испарения соединений летучих элементов до дымовых газов и рост пуццолановой активности топочных отходов. В случае циклонных топок посредством корректирования химического состава золы, возникают условия для одновременного производства тепловой энергии, электрической энергии и энергоклинкера. В свою очередь, топочные отходы под влиянием температур могут становиться источником лёгких заполнителей, шлаковой ваты, плавленных горных пород /типа базальт/ и концентратов металлов.