

JUSTYNA PYSSA\*

## Odpady z energetyki — przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych

### Słowa kluczowe

Odpady z energetyki, właściwości fizyczne i chemiczne popiołów, utylizacja, gospodarcze wykorzystanie popiołów fluidalnych

### Streszczenie

W procesach przetwarzania węgla w energię elektryczną lub ciepło, oprócz emitowanych gazów do atmosfery, wytwarzane się również znaczne ilości odpadów. W artykule przeanalizowano strukturę wytwarzania odpadów pochodzących z energetyki (grupa 10 01) w województwie małopolskim na przestrzeni ostatnich kilku lat (1998—2003). Zwrócono uwagę na prawodawstwo polskie i unijne związane z gospodarką odpadami. Przeanalizowano skład chemiczny odpadów powstających w procesie spalania węgla w piecach fluidalnych oraz właściwości fizykochemiczne, które decydują o sposobie jego zagospodarowania. Szczegółowo omówiono gospodarcze kierunki wykorzystania UPS.

### Wprowadzenie

Węgiel, ropa naftowa oraz gaz ziemny są podstawowymi nośnikami energii pierwotnej. Jak wynika z długoterminowych prognoz, pozycja węgla będzie niezachwiana i nadal utrzyma się na wysokim poziomie przynajmniej do połowy obecnego wieku. Z użytkowaniem węgla jako paliwa pierwotnego wiążą się określone skutki ekologiczne. W procesie spalania węgla, niezależnie od zastosowanej technologii oraz coraz to większej sprawności tego

---

\* Mgr inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

Recenzował prof. dr hab. inż. Eugeniusz Mokrzycki

procesu, do atmosfery emitowane są pyły, tlenki węgla, tlenki siarki oraz tlenki azotu (Pyssa 2004a). Z wytwarzaniem energii elektrycznej oraz ciepła nierozłącznie wiąże się wytwarzanie znacznej ilości odpadów — ubocznych produktów spalania (UPS), które obok emisji zanieczyszczeń do powietrza, decydują o wyborze technologii spalania. Procesy przemysłowe prowadzone w przedsiębiorstwach w okresie ostatnich kilkadziesiąt lat spowodowały wiele strat w środowisku przyrodniczym. Jednym z najbardziej uciążliwych dla środowiska problemów jest narastająca ilość odpadów. Wymuszają one aktywizację procesów ich wykorzystania, składowania oraz unieszkodliwiania (Pyssa 2004b). W Stanach Zjednoczonych wytwarza się rocznie ponad sto milionów ton produktów spalania węgla (Naik, Vaniker, Siddique 2005). W Polsce w 2003 roku wytworzono około 20 milionów ton popiołów oraz gipsu syntetycznego, a ich ilość będzie nadal wzrastać. Wskazuje to na ważność zagadnienia związanego z jego utylizacją.

## 1. Prawodawstwo

Podstawowym aktem prawnym, który odnosi się do odpadów jest Ustawa o odpadach (Dz.U. nr 62, poz. 628) z 27 kwietnia 2001 roku. Określa ona „*zasady postępowania z odpadami w sposób zapewniający ochronę życia i zdrowia ludzi oraz ochronę środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, a w szczególności zasady zapobiegania powstawaniu odpadów lub ograniczenia ilości odpadów i ich negatywnego oddziaływania na środowisko, a także odzysku lub unieszkodliwiania odpadów*”. Aktami wykonawczymi Ustawy o odpadach, traktującymi między innymi o ubocznych produktach spalania (UPS) są:

- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206) z 27. 09. 2001 roku; klasyfikuje ono „odpady z elektrowni...” jako grupę 10 01 (odpady inne niż niebezpieczne),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie listy rodzajów odpadów, które posiadacz odpadów może przekazywać osobom fizycznym lub jednostkom organizacyjnym nie będącym przedsiębiorcami, do wykorzystania na ich własne potrzeby (Dz.U. nr 74, poz. 686) z dnia 28. 05. 2002 roku,
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wprowadzenia obowiązku uzyskiwania zezwoleń na wywóz do określonych państw odpadów innych niż niebezpieczne (Dz.U. nr 15, poz. 146) z dnia 6. 02. 2002 roku.

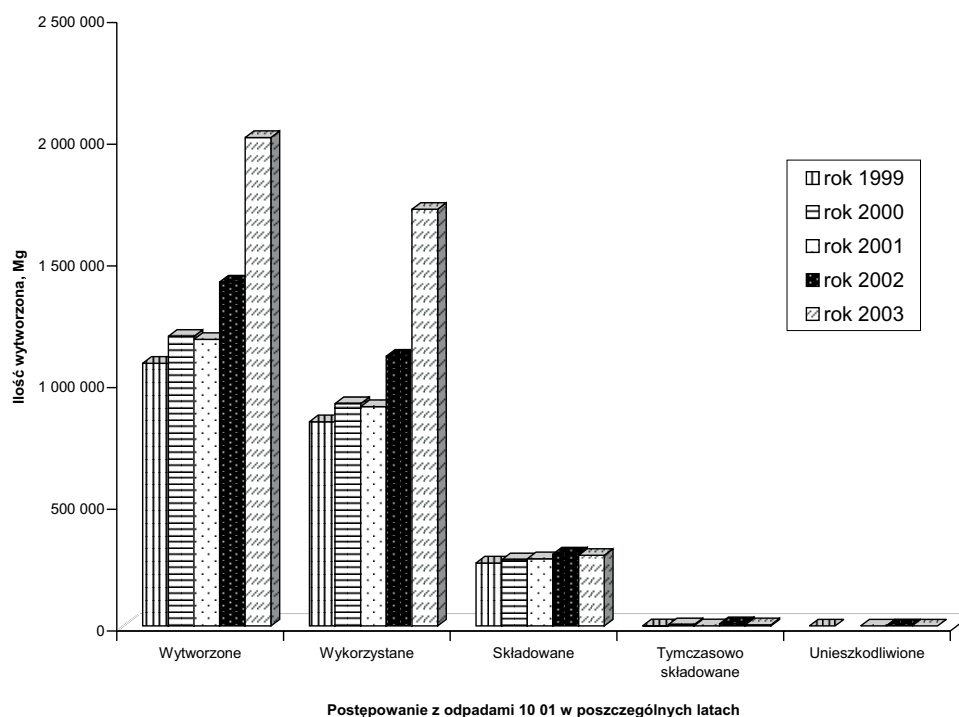
Aktami obowiązującymi w całej Unii Europejskiej są również:

- Rozporządzenie Rady EWG/259/93 z dnia 1. 02. 1993 roku w sprawie nadzoru i kontroli przesyłania odpadów w obrębie Wspólnoty Europejskiej oraz poza jej obszar,
- Decyzja Komisji Europejskiej 2000/532/EC z dnia 3. 05. 2000 roku ustanawiającej listę odpadów,
- Dyrektywa 99/31/WE z dnia 26. 04. 1999 roku o składowaniu odpadów.

## 2. Ilość wytworzonych odpadów

Z wytwarzaniem energii elektrycznej i ciepłej łączy się zawsze wytwarzanie odpadów. Ich ilość oraz jakość determinowana jest sposobem uzyskania energii oraz stosowanych surowców, jak również zależna jest od wielkości produkcji. Najwięcej odpadów powstaje w energetyce zawodowej — ze względu na węglową strukturę wytwarzania energii. Odpadami tymi są stałe produkty spalania, takie jak żużel i popiół (odpady paleniskowe), oraz produkty odsiarczania spalin (Brożyna, Mazurkiewicz 2000). W województwie małopolskim wytworzono w 2003 roku ponad 2 miliony ton odpadów z grupy 10 01 — Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw (mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych, popioły lotne z węgla, żużle). Odpady te nie są zaliczane do odpadów niebezpiecznych. Ich ilość oraz sposób zagospodarowania odpadów energetycznych z grupy 10 01 w latach 1999—2003 przedstawiono na rysunku 1.

Aby łatwiej było prześledzić strukturę wytwarzania i zagospodarowywania odpadów pochodzących z energetyki, w tabeli 1 zestawiono wartości liczbowe dotyczące odpadów 10 01 wytworzonych w województwie małopolskim.



Rys. 1. Sposób postępowania z odpadami z grupy 10 01 w latach 1999—2003 w województwie małopolskim

Źródło: Opracowanie własne na podstawie SIGOP, 2005

Fig. 1. The management of wastes from group 10 01 in 1999—2003 in Małopolska province

TABELA 1

Ilość oraz sposób zagospodarowania odpadów energetycznych z grupy 10 01 w Małopolsce w latach 1999—2003 [Mg/rok]

TABLE 1

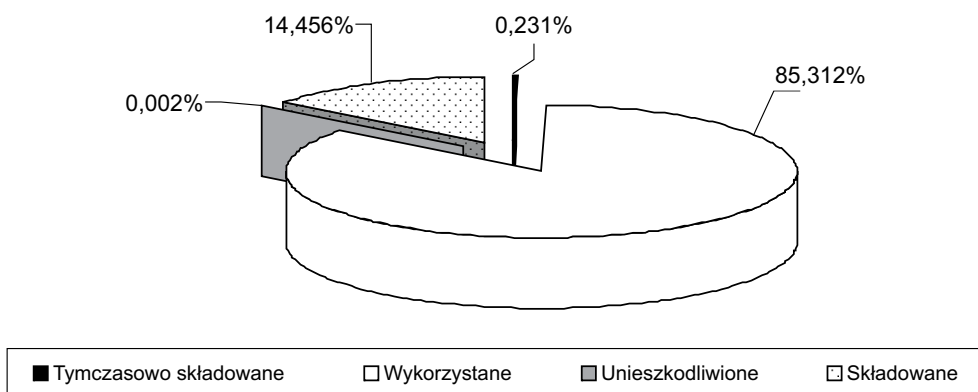
Amount and way of reclaiming energy waste from group 10 01 in Małopolska in 1999—2003 [Mg/year]

Rok	Wytworzone	Wykorzystane	Składowane	Tymczasowo składowane	Unieszkodliwione
1999	1 079 141	839 289	258 389	572	10
2000	1 190 025	913 529	271 573	4 919	—
2001	1 177 303	900 965	275 948	350	39
2002	1 413 116	1 108 221	295 489	8 873	532
2003	2 006 989	1 712 201	290 125	4 627	36

Źródło: Opracowanie własne na podstawie SIGOP, 2005

Na podstawie zestawionych wartości można stwierdzić, że z roku na rok wzrasta ilość wytwarzanych odpadów (w ciągu pięciu lat ich ilość wzrosła blisko o 100%). Pocięszający natomiast jest fakt, że ilość składowanych odpadów jest nadal na tym samym poziomie, pomimo tak znacznego wzrostu wytwarzania odpadów energetycznych 10 01. Może to świadczyć o większej świadomości ekologicznej oraz o coraz to większym wykorzystywaniu dostępnych technologii zagospodarowywania odpadów przemysłowych.

Na rysunku 2 ukazano sposób postępowania z odpadami energetycznymi (10 01) wytworzonymi w Małopolsce w 2003 roku.



Rys. 2. Sposób postępowania z odpadami energetycznymi (10 01) wytworzonymi w małopolsce w 2003 roku

Źródło: Opracowanie własne na podstawie SIGOP, 2005

Fig. 2. The management of energy wastes from group 1001 generated in Małopolska province in 2003

Można zauważyć, że w 2003 roku wykorzystano 85,3% odpadów energetycznych (10 01) powstających na terenie województwa małopolskiego, natomiast składowanych zostało 14,5%. Istnieją duże możliwości zagospodarowywania tego typu odpadów pod warunkiem, że znajdą się odpowiednio tanie technologie oraz ulegnie zmianie nastawienie społeczeństwa do użytkowania materiałów pochodzących z odzysku.

### 3. Powstawanie odpadów w kotłach fluidalnych oraz ich skład

Ustawowe ograniczenia emisji gazów ( $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ ) wymuszają na przedsiębiorstwach szereg działań inwestycyjnych, które prowadzą również do zmian technologii spalania paliw stałych. Ograniczenie emisji tlenków siarki można zrealizować poprzez dobór odpowiedniego paliwa (o niskiej zawartości S) oraz odsiarczanie prowadzone bezpośrednio w komorze spalania lub odsiarczaniu gazów odlotowych. Zupełnie inaczej wygląda sytuacja w przypadku ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$ . Najskuteczniejszą i zarazem najtańszą metodą (bez używania bardzo drogich katalizatorów) jest zmniejszenie emisji tlenków azotu poprzez ograniczenie temperatury spalania do  $850^\circ\text{C}$ . Takie operacje technologiczne powodują, że zmienia się skład chemiczny oraz fazowy odpadów powstających podczas wytwarzania energii cieplnej oraz elektrycznej. Ponieważ w piecach fluidalnych spalane może być paliwo niskojakościowe, często traktowane jako odpadowe (ze względu na niską kaloryczność oraz zawartość części niepalnych), wytwarzane są popioły, które w znaczny sposób (pod względem właściwości, składu chemicznego i fazowego) różnią się od „tradycyjnych” (pochodzących z palenisk pyłowych lub rusztowych).

Uboczne produkty spalania stanowią niepalny, nieorganiczny materiał pozostający po spalaniu węgla w kotłach konwencjonalnych oraz w zaawansowanych technologiach czystego węgla. Materiały te obejmują popiół lotny (wychwycony w urządzeniach odpylających), popiół denny, żużel kotłowy oraz produkty odsiarczania spalin ze sproszkowanego węgla (Naik, Vaniker, Siddique 2005).

Pomimo istotnych różnic między poszczególnymi odpadami, generalnie można stwierdzić, że w skład odpadów powstających w kotłach fluidalnych wchodzi (Brożyna, Mazurkiewicz 2000; Gawlicki, Roszczyński 2000):

- niepalne minerały pozostałe po spalaniu,
- produkty odsiarczania spalin — bezwodny siarczan wapnia,
- wolny, nieprzereagowany tlenek wapnia,
- nadmiar sorbentu (wapienia) i produktu wtórnej karbonizacji  $\text{CaO}$  w postaci kalcytu,
- niespalony węgiel w postaci koksiku,
- substancja mineralna stanowiąca domieszkę sorbentu.

Ponieważ w złożu fluidalnym panuje niska temperatura ( $850^\circ\text{C}$ ), to powstające popioły są bardzo słabo spieczone i składają się głównie z nieregularnych ziaren zdehydratyzowanych i zdehydroksyloowanych minerałów skał płonnych, o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i znacznej aktywności pucolanowej (tzn. bardzo szybko wchodzi w reakcje

chemiczne z wodorotlenkiem wapnia). Obecny w odpadach tlenek wapnia jest również słabo spieczony, co powoduje, że bardzo łatwo reaguje z wodą (Gawlicki, Roszczynialski 2000).

Właściwości fizykochemiczne uzależnione są od następujących czynników (Brożyna, Mazurkiewicz 2000; Gawlicki, Roszczynialski 2000):

- rodzaju spalonego paliwa (węgiel kamienny, węgiel brunatny, łupki bitumiczne, odpady drzewne i inne),
- charakterystyki popiołu i zawartości siarki w paliwie,
- rodzaju sorbentu, jego właściwości i rozdrobnienia oraz stosunku Ca/S w procesie odsiarczania,
- sposobu przeprowadzenia spalania w kotle i jego konstrukcji (np. wielkość instalacji oraz strumienia gazów odlotowych, czasu przebywania sorbentu w strefie odsiarczania, wahań stężenia  $\text{SO}_2$  w strumieniu gazów, temperatury spalania, współczynnika nadmiaru powietrza do spalania, ilości cykli recyrkulacji strumienia materiałowego i in.),
- stopnia utlenienia produktów odsiarczania gazów.

Skład chemiczny popiołów pochodzących z różnych elektrowni i powstających w wyniku spalania paliwa o zmiennych parametrach może się znacznie wahać, gdy natomiast dana elektrownia ma stałą dostawcę węgla o niezmiennych właściwościach, rozbieżności w składzie chemicznym są niewielkie. Skład chemiczny popiołów z kotłów fluidalnych podano w tabeli 2.

TABELA 2

Skład chemiczny popiołów pochodzących z kotłów fluidalnych opalanych węglem kamiennym

TABLE 2

Chemical composition of boiler slag from hard coal burning in fluidized — bed boilers

Składnik	Udział w popiele lotnym [% wagowy]
$\text{SiO}_2$	5—25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4—15
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5—15
CaO	20—45
$\text{SO}_3$	5—20

Źródło: Bulewicz 2000

#### 4. Kierunki wykorzystania

Popioły lotne z kotłów fluidalnych znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie pożądane są ich właściwości wiążące: w górnictwie, drogownictwie, przy budowie stawów osadowych

i stabilizacji gruntów, rekultywacji gruntów, przemyśle materiałów budowlanych. Znajdują również zastosowanie w rolnictwie (ze względu na wysoki wskaźnik pH — umożliwiający wykorzystanie ich do odkwaszania gleb), ochronie środowiska oraz gospodarce komunalnej (zobojętnianie kwaśnych ścieków przemysłowych oraz neutralizacja chemiczna i biologiczna ścieków komunalnych).

Ilości oraz główne kierunki wykorzystania UPS z energetyki zawodowej w 2000 roku, w tradycyjnym podziale na popiół i żużel, przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Gospodarce wykorzystanie UPS\*

TABLE 3

Utilization of by-products from coal burning

Wyszczególnienie	Ilość uchwycona [tys. Mg]	Wykorzystanie przemysłowe [tys. Mg]					Ogółem	
		materiały budowlane	cement	budowa dróg	górnictwo	inne	tys. Mg	%
Popiół	13 365	1 842	713	54	3 060	4 201	9 870	74
Żużel	1 864	353	38	175	331	705	1 602	84
Razem	15 229	2 195	751	229	3 391	4 906	11 472	
Udział [%]		14,4	4,9	1,5	22,3	32,2	75,3	

\* W dostępnych statystykach energetyki UPS z instalacji odsiarczania i kotłów fluidalnych nie są praktycznie wyodrębnione. Nie uwzględnia się również odpadów z ciepłowni wchodzących w skład energetyki zawodowej.

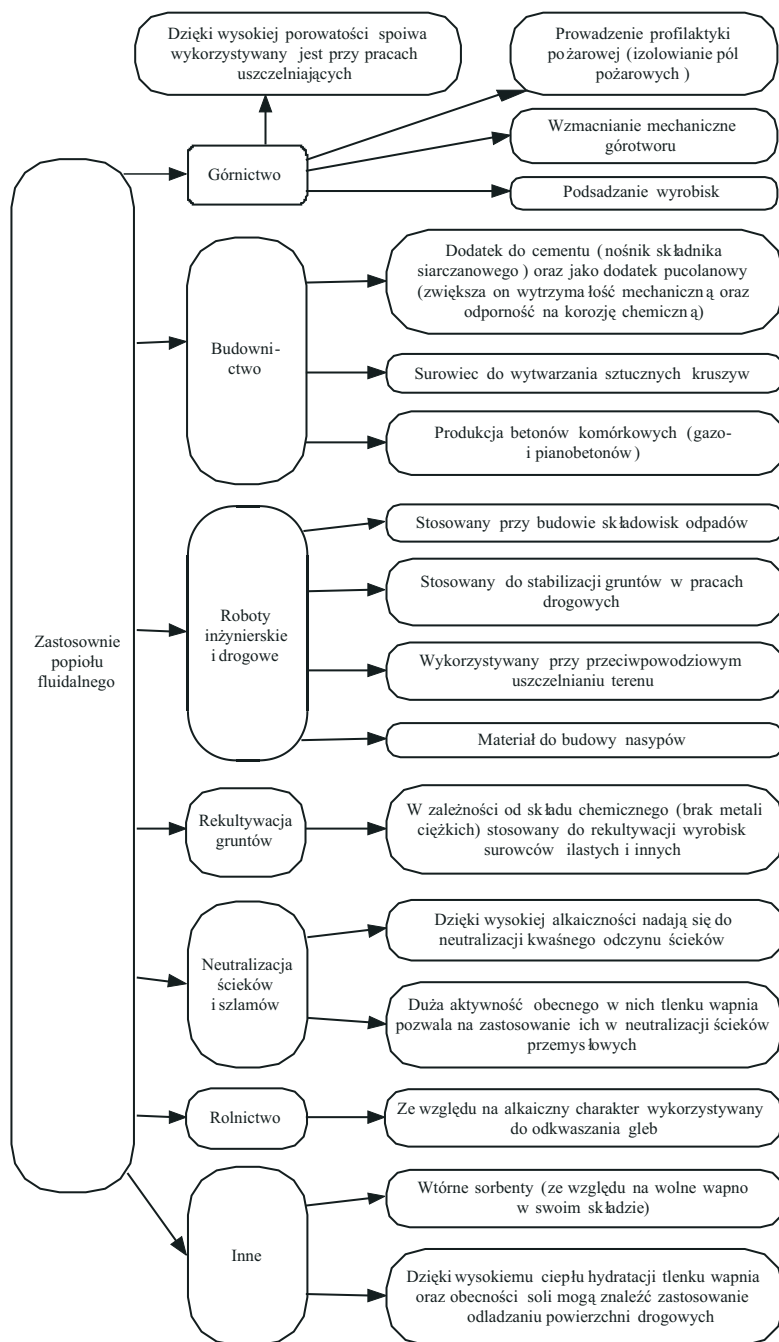
Źródło: Gajda, Jaworski, Barc 2002

Z tabeli 3 wynika, że stopień wykorzystania gospodarczego odpadów jest wysoki i w 2000 roku wyniósł 75% wytworzonych ubocznych produktów spalania. Zdumiewający jest natomiast fakt, że zaledwie 20% produktów przetwarzanych jest technologicznie w procesach przemysłowych (materiały budowlane i cement), większość natomiast jest składowana w kopalniach lub wykorzystywana do robót budowlanych i inżynierskich.

Przykłady zastosowania popiołu fluidalnego wraz z krótką charakterystyką zamieszczono na rysunku 3.

### Podsumowanie

Wydaje się, że surowe przepisy w zakresie emisji do atmosfery szkodliwych gazów (SO<sub>2</sub> oraz NO<sub>x</sub>) zaowocują wzrostem produktów ubocznych ze spalania niskojakościowego węgla przy zastosowaniu technik spalania fluidalnego. Bardzo ważny dla trwałego oraz zrównoważonego rozwoju w energetyce i przemyśle budowlanym jest maksymalny recykling



Rys. 3. Zastosowanie popiołów fluidalnych

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Brożyna, Mazurkiewicz 2000; Gawlicki, Roszczynialski 2000; Gajda, Jaworski, Barc 2002; Naik, Vaniker, Siddique 2005; Wu, Naik 2005

Fig. 3. Application of the fluidized boiler slag's



produktów ubocznych (Wu, Naik 2005). Barięą w szerokim wdrażaniu technologii wykorzystujących odpady jest przede wszystkim nieufność społeczeństwa co do jakości oraz bezpieczeństwa użytkowania wyrobów wytworzonych z ubocznych produktów spalania. Możliwość gospodarczego zastosowania UPS z różnych źródeł wytwarzania wymaga bardzo dokładnej znajomości ich składu fizykochemicznego, właściwości oraz podatności na dalszą przeróbkę w różnych technologiach, jak również zachowań w zetknięciu z różnymi czynnikami zewnętrznymi (Gajda, Jaworski, Barc 2002). Badając właściwości fizykochemiczne popiołów z pieców fluidalnych można stwierdzić, że (Brożyna, Mazurkiewicz 2000) odpady te różnią się nie tylko składem granulometrycznym, ale i chemicznym. Kolejne cechy to: w ich składzie znajdują się pewne ilości niespalonego węgla, zawartość  $\text{SO}_3$  w odpadach pochodzących z tych samych instalacji waha się w niewielkim przedziale oraz produkty odpadowe z kotłów fluidalnych są dobrze utleniane.

Stan posiadanej przez nas wiedzy technicznej pozwala na bardzo szeroki zakres wykorzystania odpadów (10 01) pochodzących z elektrowni. Z wykorzystywaniem UPS do wytwarzania betonów, wyrobów i materiałów budowlanych (szczególnie tych, z którymi będziemy mieli bezpośredni kontakt) wiąże się z analizą ich składu, głównie zaś ilości pierwiastków promieniotwórczych oraz zawartości metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Hg) (Gajda, Jaworski, Barc 2002). Jest to szczególnie ważne w przypadku, gdy z materiałów tych budowane są np. betonowe rurociągi do przesyłu wody pitnej. Cechą, na którą powinniśmy zwrócić szczególną uwagę jest to, że odpady te z powodzeniem zastępują takie surowce naturalne jak żwir czy piasek, których wydobycie powoduje degradację środowiska przyrodniczego. Dodanie takich komponentów nie tylko wpłynie pozytywnie na właściwości betonu, ale również w łatwy sposób ograniczy wykorzystanie naturalnych zasobów. Inną cechą, na którą warto zwrócić uwagę jest możliwość wykorzystania odpadów fluidalnych jako sorbentu (ze względu na duże ilości nieprzereagowanego CaO w swoim składzie) w suchych technologiach odsiarczania spalin. Aby można było mówić o powszechnym i świadomym stosowaniu produktów pochodzących z przetwarzania UPS niezbędne są nie tylko regulacje prawne i przestrzeganie ich, ale przede wszystkim edukacja społeczeństwa, która przyczyni się do eliminacji niewiedzy na temat różnych technologii, dzięki którym likwidowane są odpady przemysłowe (Pyssa 2004b). Chociaż odpady fluidalne znajdują coraz większe zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki, ich wykorzystanie jest nadal niewystarczające. Można oczekiwać, że w najbliższych latach technologie związane z gospodarczym wykorzystaniem UPS będą się nadal rozwijać.

#### LITERATURA

- Brożyna M., Mazurkiewicz M., 2000 — Możliwości wykorzystania odpadów z palenisk fluidalnych. Materiały Szkoly Gospodarki Odpadami. Ryto, 18—22 września, s. 33—43.
- Bulewicz E., 2000 — Tlenek wapnia w popiołach z palenisk fluidalnych. Konferencja „Przemysł wapienniczy a ochrona środowiska”. Kamień Śląski, 19—21 czerwca 2000. Materiały konferencyjne, s. 199—212.

- Gajda A., Jaworski W., Barc W., 2002 — Prognoza wytwarzania ubocznych produktów spalania w energetyce zawodowej do 2015 roku. Biuletyn Miesięczny PSE S.A., nr 11, s. 4—12.
- Gawlicki M., Roszczyński W., 2000 — Nowe elementy w gospodarce odpadami energetycznymi. Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami. Ryto, 18—22 września, s. 91—100.
- Naik T.R., Vaniker S., Siddique R., 2005 — Rola produktów spalania węgla w produkcji ekologicznych materiałów budowlanych. I Europejskie Letnie Warsztaty Popiołowe. Warszawa, 20—24 czerwca.
- Pyssa J., 2004a — Powstawanie tlenków siarki, węgla i azotu w procesie spalania węgla. Paliwa i energia XXI wieku. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, s. 345—348.
- Pyssa J., 2004b — Problemy utylizacji odpadów niebezpiecznych w województwie małopolskim. Paliwa i energia XXI wieku. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, s. 341—344.
- Wu Z., Naik T.R., 2005 — Wykorzystanie popiołu z czystego węgla do kontrolowania reakcji krzemionka — alkalie. I Europejskie Letnie Warsztaty Popiołowe. Warszawa, 20—24 czerwca.
- Bazy danych SIGOP, 2005.
- Ustawa z 27 kwietnia 2001 roku o odpadach (Dz.U. nr 62, poz. 628).

JUSTYNA PYSSA

**THE WASTES FROM ENERGY SECTOR — THE INDUSTRIAL WAY OF WASTE RECYCLING FROM THE FLUIDIZED —  
BED BOILERS**

**Key words**

Wastes from power sector, physical and chemical properties of boiler slag's, recycling, management of fluidized boiler slag's

**Abstract**

In the processes of conversion coal into the electric energy or the heat, from gasses emitted to the atmosphere, a considerable amounts of waste are also produced. The article analyzed structure of wastes, coming from the power sector (group 10 01) in the Małopolska province, in last few years (1998—2003). The paper refers to the Polish and EU legislation, concerning management of boiler slag's. The chemical composition of boiler slag's from hard coal burning in fluidized — bed boilers, chemical and physical properties determining the way of recycling were analyzed. The management of by-products from coal burning was discussed in detail.