

10

INWENTARYZACJA INNOWACYJNYCH TECHNOLOGII ODZYSKU ODPADÓW ENERGETYCZNYCH

10.1 WPROWADZENIE

Procesy produkcji energii elektrycznej i ciepłej, w których spalany jest węgiel i/lub biomasa oraz paliwa alternatywne (RDF-y), wytwarzają duże ilości odpadów energetycznych – dla podkreślenia ich potencjału surowcowego często określane są mianem minerałów antropogenicznych lub ubocznych produktów spalania, tzw. UPS-ów. O skali problemu świadczy przede wszystkim ilość wytwarzanych w energetyce odpadów i stopień ich przemysłowego zagospodarowania. Szacuje się, że w skali roku na całym świecie wytwarzanych jest od 900 do 1000 mln ton odpadów energetycznych. W Polsce przy produkcji energii elektrycznej i ciepłej wytwarza się rocznie ok. 20 mln ton odpadów (szacuje się, że odpady energetyczne są trzecim pod względem ilości masowym odpadem w przemyśle), z czego ocenia się, że około 60% z nich zostaje ponownie zagospodarowanych. W skali Unii Europejskiej (UE-27) ich ilość sięga ok. 100 mln ton rocznie, a w samych Stanach Zjednoczonych rocznie jest ich wytwarzanych nawet 130 mln ton – wskaźnik zagospodarowania przemysłowego wynosi tam ok. 41%; reszta z nich podlega magazynowaniu lub jest deponowana na składowiskach [17, 26, 33].

Jak wskazują powyższe statystyki, zagospodarowanie tak dużej ilości odpadów energetycznych jest ciągle problemem w skali światowej; nawet w krajach wysokorozwiniętych, których wskaźnik zawansowania technologicznego utrzymuje się na wysokim poziomie, duża ilość odpadów energetycznych wciąż trafia na składowiska. Jak prognozują eksperci, ilość wytwarzanych odpadów energetycznych w skali roku będzie nadal rosła, wraz z niewielkim wzrostem poziomu ich ponownego zagospodarowania w przemyśle. Równoległe zwiększenie się postępu technologicznego pozwoli na powstawanie coraz to nowszych kierunków wykorzystania odpadów oraz dzięki nowym technologiom spalania paliw – istotnie zmienią ich własności, przez co poszukiwanie innowacyjnych kierunków ich zagospodarowania staje się wręcz konieczne [17, 26, 31, 32, 33]. Odpady energetyczne, zarówno te powstające w obiektach energetycznych, jak i te ulokowane na składowiskach, są cennym źródłem surowców i produktów

mineralnych. W krajach, których udział spalanego w energetyce węgla maleje, a postęp technologiczny znacznie wzrasta, na znaczeniu zyskują właśnie odpady nagromadzone na składowiskach [8].

Ponowne wykorzystanie odpadów energetycznych jest istotne nie tylko w kontekście wielu krajowych i międzynarodowych strategii (np. gospodarki o obiegu zamkniętym, hierarchii postępowania z odpadami czy krajowego bezpieczeństwa surowcowego), ale także w nieco węższym znaczeniu – strategii wielu różnych przedsiębiorstw. Przedsiębiorstwa, które w swoich procesach/produktach wykorzystują surowce wtórne, wykorzystują tym samym ogromny potencjał tkwiący w odpadach energetycznych i ograniczają zużycie surowców naturalnych. Rozwiązanie ma to oczywiście swoje zalety i wady; surowce wtórne są tańsze i szerzej dostępne, a właściwości fizykochemiczne odpadów pozwalają na wytwarzanie produktów o szczególnych parametrach, jednak duża zmienność tych właściwości i sezonowość dostaw związaną ze zmniejszonym zapotrzebowaniem na energię niosą za sobą znaczne ograniczenia dla rynku odbiorców [16, 17, 26, 30].

Duży wpływ na rynek odpadów energetycznych mają także regulacje prawne i normy branżowe, które warunkują możliwość wykorzystania odpadów energetycznych o określonych właściwościach i w określonej ilości w danym produkcie lub grupie produktów. Do najważniejszych aktów prawnych regulujących przepływ odpadów energetycznych w Polsce należą [33]:

- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2015 r. w sprawie listy rodzajów odpadów, które osoby fizyczne lub jednostki organizacyjne niebędące przedsiębiorcami mogą poddawać odzyskowi na potrzeby własne, oraz dopuszczalnych metod ich odzysku;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10;
- Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

Do innych czynników determinujących wykorzystanie i tym samym ograniczających/umożliwiających swobodny przepływ odpadów energetycznych na rynku możemy zaliczyć [17, 26, 30]:

- ilość i jakość wytworzonych odpadów – rozumiana jako stopień zgodności z normami dla danego produktu lub grupy produktów wyprodukowanych na ich bazie;

- właściwości fizykochemiczne, poziom toksyczności i radioaktywności (m.in. zmiany masy przy prażeniu, skład granulometryczny i fazowy, zawartość związków siarki, stężenie pierwiastków naturalnie promieniotwórczych oraz ilość wolnego tlenku wapnia);
- lokalizacja odbiorców względem wytwórców;
- możliwości i koszty transportu odpadów do miejsc ich magazynowania, odzysku i ostatecznie do odbiorców końcowych (miejsc ich wykorzystania);
- możliwości magazynowania odpadów;
- możliwości i koszt poddania wytworzonych odpadów uzdatnianiu;
- warunki i koszty wytwarzania produktów na bazie odpadów;
- chłonność rynku dla danego produktu lub grup produktów na bazie odpadów.

Również wzrost świadomości społeczeństwa i przedsiębiorców czy akceptowalność społeczna, a także wspomniany wcześniej rozwój technologii, będą miały bezpośredni wpływ na właściwości odpadów energetycznych i możliwości wykorzystania ich potencjału [17, 26, 30].

10.2 RODZAJE ODPADÓW ENERGETYCZNYCH I KIERUNKI ICH ZAGOSPODAROWANIA

Do stałych odpadów energetycznych, powstałych podczas spalania paliw przy produkcji energii oraz dodatkowej ingerencji w te procesy, zaliczamy między innymi [17, 26, 30, 31]:

- popioły lotne,
- żużle paleniskowe,
- popioły denne,
- mieszanki popiołowo-żużłowe,
- mikrosfery (odzyskiwane z popiołów lotnych i żużli oraz ich mieszanin),
- produkty odsiarczania spalin,
- gipsy poreakcyjne.

Rodzaj, ilość czy cechy fizykochemiczne poszczególnych odpadów energetycznych zależą oczywiście od szeregu czynników, w tym od [17, 22, 26, 30]:

- zapotrzebowania na energię – wielkości produkcji (sezonowość),
- rodzaju i jakości zastosowanego paliwa (węgiel brunatny/kamienny lub współspalanie węgla z biomasą, paliwami alternatywnymi),
- korzystania z wielu różnych dostawców paliwa,
- rodzaju kotłów czy sposobu przeprowadzania spalania,
- rodzaju instalacji do odsiarczania spalin,
- rodzaju sorbentu zastosowanego w procesie odsiarczania,
- parametrów poszczególnych urządzeń,
- sprawności kotłów i innych instalacji – stanu technicznego.

Choć eksperci mówią wprost o wielu zmianach, które wymuszą lub już wymuszają poszukiwanie nowych kierunków przemysłowego zagospodarowania

odpadów energetycznych, to w dalszym ciągu do najbardziej popularnych należą [17, 22, 26]:

- przemysł materiałów budowlanych – w tym przemysł cementowy, ceramiczny i budownictwo (pochłania ok. 23% wytworzonych odpadów*)
- drogownictwo i prace inżynierskie (pochłania ok. 18% wytworzonych odpadów*),
- górnictwo – choć niektórzy traktują wykorzystanie UPS-ów w podziemnych technologiach górniczych jako składowanie (pochłania ok. 8% wytworzonych odpadów*).

Udział odpadów, które wykorzystywane są w innych gałęziach przemysłu, tj. między innymi w rolnictwie, rekultywacji terenów zdegradowanych, ochronie środowiska, syntezie zeolitów, odzysku metali ziem rzadkich czy produkcji tworzyw sztucznych i farb wynosi ok. 10% (na podstawie danych z *EMITOR 2011* dla popiołów lotnych, żużli i mieszanek popiołowo-żużlowych [17]). Jednakże zgodnie ze wspomnianymi już wcześniej koncepcjami (gospodarka o obiegu zamkniętym i bezpieczeństwo surowcowe) prognozuje się, że w najbliższych latach udział nowych kierunków w zagospodarowaniu odpadów energetycznych wzrośnie [8, 9]. Nadal jednak duża liczba wytworzonych w energetyce odpadów (w Polsce ok. 41% rocznie (na podstawie danych z *EMITOR 2011* dla popiołów lotnych, żużli i mieszanek popiołowo-żużlowych [17]), a w innych krajach nawet ok. 60%) jest deponowana na składowiskach lub hałdach, a także magazynowana – gdzie przy nieodpowiednich warunkach mogą traci na swojej jakości. Jednak eksperci wyrażają nadzieję, że nowe technologie pozwolą na lepsze wykorzystanie odpadów energetycznych, także tych zdeponowanych na składowiskach [2, 5, 17, 26, 30, 35].

Poniższa tabela (10.1) przedstawia możliwe kierunki wykorzystania wybranych rodzajów odpadów energetycznych, z uwzględnieniem ich zastosowania w konkretnych procesach/produktach.

Tabela 10.1 Kierunki zagospodarowania wybranych rodzajów odpadów energetycznych

Branża/kierunek	Zastosowanie	Rodzaje odpadów
Górnictwo	<ul style="list-style-type: none"> – jako składnik posadzki hydraulicznej i samozestalającej – profilaktyka przeciwpożarowa – wzmacnianie i stabilizacja górotworu – doszczelnianie zrobów – likwidacja wyrobisk – wydzielanie pól metanowych (odzysk metanu) 	<ul style="list-style-type: none"> – popioły lotne – żużle – produkty odsiarczania spalin – gipsy poreakcyjne – mikrosfery

Materiały budowlane i budownictwo	<ul style="list-style-type: none"> - produkcja klinkieru cementu portlandzkiego - produkcja cementu i spoiw pucalanowych - produkcja betonów komórkowych i prefabrykatów betonowych - produkcja lekkiego kruszywa - produkcja ceramiki budowlanej (jako dodatek schudzający lub surowiec podstawowy) - produkcja asfaltobetonu - produkcja materiałów termoizolacyjnych 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - produkty odsiarczania spalin - mikrosfery - mieszanki popiołowo-żużłowe - gipsy
Rolnictwo	<ul style="list-style-type: none"> - produkcja nawozów - odkwaszanie gleb - porost traw 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - mikrosfery
Drogownictwo i roboty inżynierskie	<ul style="list-style-type: none"> - stabilizacja gruntów - budowa nasypów - przeciwpowodziowe uszczelnianie terenów 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - produkty odsiarczania spalin - żużle - mieszanki popiołowo-żużłowe
Ochrona środowiska	<ul style="list-style-type: none"> - neutralizacja ścieków - produkcja sorbentów likwidujących zanieczyszczenia ropopochodne - oczyszczanie spalin - spalanie osadów ściekowych 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne
Zaawansowane materiały	<ul style="list-style-type: none"> - synteza zeolitów - synteza sialonów - synteza geopolimerów 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - żużle
Inne	<ul style="list-style-type: none"> - rekultywacja terenów zdegradowanych i składowisk odpadów komunalnych - produkcja tworzyw sztucznych i farb - produkcja kompozytów polimerowych - odladzanie powierzchni - odzysk metali ziem rzadkich - jako składnik zasypki hutniczej - otrzymywanie pyłu magnetytowego - zamrażanie górotworu w wiertnictwie nafty i gazu 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - produkty odsiarczania spalin - mikrosfery - mieszanki popiołowo-żużłowe - żużle

Źródło: opracowanie własne na podstawie [5, 8, 17, 20, 26, 38]

10.3 INNOWACYJNE TECHNOLOGIE ODZYSKU ODPADÓW ENERGETYCZNYCH

Choć w dalszym ciągu dominującymi kierunkami odzysku odpadów energetycznych są: przemysł materiałów budowlanych i budownictwo, drogownictwo i górnictwo podziemne, to coraz częściej zwraca się uwagę na racjonalizację ich wykorzystania i udział w tym nowych technologii, a do takich niewątpliwie zaliczyć możemy te stosowane do syntezy zeolitów, sialonów i geopolimerów – zaawansowanych materiałów wykorzystywanych w wielu branżach. Wśród innych innowacyjnych kierunków zastosowania odpadów

energetycznych wymienić możemy również produkcję kruszyw lekkich (np. Certyd®, Pollytag®) oraz nawozów mineralnych, wykorzystanie odpadów jako napełniaczy w technologiach przetwarzania materiałów polimerowych lub jako innych składników kompozytowych czy jako źródło metali ziem rzadkich. Odpady energetyczne znajdują również swoje zastosowanie w ochronie środowiska jako sorbenty pochłaniające substancje ropopochodne lub zawiesiny stosowane w mineralnej sekwestracji CO₂ [4, 5, 12, 15, 17, 27, 28, 36, 37, 38].

Prócz poszukiwania nowych kierunków zastosowania odpadów energetycznych prowadzone są również badania zmierzające do wykorzystania ich nowych właściwości, które wynikają z zastosowania innowacyjnych technologii spalania paliw czy odsiarczania spalin, wymuszonych przez restrykcyjne normy środowiskowe. Badania prowadzone są również nad możliwościami zastosowania do tej pory niewykorzystywanych na szeroką skalę odpadów energetycznych w już znanych produktach/procesach, np. wykorzystanie popiołu lotnego wapiennego, powstającego przy spalaniu węgla brunatnego, w produkcji innowacyjnych spoiw cementowych i betonów [29].

10.3.1 Zeolity

Zeolity to uwodnione glinokrzemiany o porowatej strukturze krystalicznej, występują one dość powszechnie w środowisku naturalnym, jednak dzięki specyficznym właściwościom popiołów lotnych (znacznego udziału materiału szklistego, porowatości, regularności kształtów i jonowymienności) stało się możliwe otrzymywanie z nich syntetycznych zeolitów. Do otrzymywania ich najczęściej stosuje się popioły lotne z kotłów pyłowych, gdyż zawierają one dużą ilość SiO₂ i Al₂O₃ w postaci amorficznego szkliwa glinokrzemianowego oraz niewielką ilość CaO. Dzięki swoim szczególnym właściwościom znalazły one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu – przemyśle chemicznym, mikroelektronice, ochronie środowiska, medycynie, optyce i rolnictwie. Tak szerokie zastosowanie zeolitów jest możliwe dzięki ich właściwościom adsorpcyjnym, katalitycznym oraz jonowymiennym. Technologie syntezy zeolitów należą do stosunkowo drogich, jednak wykorzystanie w ich otrzymywaniu odpadów energetycznych pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji [1, 11, 17, 19].

10.3.2 Sialony

Sialony to materiały ceramiczne nowej generacji, są to związki tlenoazotowe krzemu i glinu, które cechuje między innymi [11, 17]:

- wysoka wytrzymałość,
- doskonała odporność na wstrząsy termiczne,
- niski współczynnik tarcia,
- odporność na ścieranie.

Dzięki swoim szczególnym właściwościom, materiały te mogą być wykorzystywane do produkcji narzędzi skrawających oraz elementów silników

tłokowych i turbinowych [11, 17]. Wykorzystanie popiołów lotnych w syntezie sialonów (np. β -Sialonów) ma przede wszystkim względy ekonomiczne – ma ono znacznie obniżyć koszt ich produkcji i zastąpić dodatki takie jak β - Si_3N_4 , AlN , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Al_2ON , SiO_2 , Al_2O_3 , Si i Al , które są relatywnie drogie [39, 6]. Użycie popiołów lotnych możliwe jest również bez dodatkowego przygotowania, gdyż zawierają one niezbędny do redukcji węgiel i mają postać proszku – tym samym proces syntezy sialonów staje się tańszy, szybszy i prostszy. Kolejną zaletą zastosowania odpadów energetycznych do produkcji sialonów jest zmniejszenie wykorzystania innych substancji naturalnych i syntetycznych [6].

10.3.3 Geopolimery

Geopolimery to „nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery glinokrzemianowe” [23], swoim składem chemicznym przypominają zeolity. Na bazie geopolimerów uzyskanych z popiołów lotnych (a także żużli) tworzy się przede wszystkim betony geopolimerowe, odznaczające się wysoką porowatością (co wpływa na ich wytrzymałość), stabilnością wymiarów, wysoką wytrzymałością na ściskanie i rozciąganie, zwiększoną odpornością na korozję chemiczną oraz na działanie niskich temperatur, wysoką ogniotrwałością, a także silnie zasadowym składem. Unikalne właściwości betonów geopolimerowych (tzw. zielonych betonów) wykorzystywane są między innymi [4, 12, 23]:

- w budownictwie (głównie przemysłowym lub komunikacyjnym),
- w odlewnictwie,
- przy produkcji kompozytów,
- w przemyśle aeronautycznym.

Betony geopolimerowe stanowią alternatywę dla cementu portlandzkiego – ich produkcja pochłania prawie dwukrotnie mniej energii, a podczas całego procesu syntezy geopolimerów wydzielany jest nawet do ośmiu razy mniej dwutlenku węgla, przewagę daje im również „szybki przyrost wytrzymałości” oraz dość prosty proces produkcyjny. Znaczną barierą szerokiego zastosowania betonów geopolimerowych jest dość wysoki koszt aktywatorów używanych w syntezie geopolimerów (m.in. wodorotlenku sodu) – obecnie prowadzone są badania nad możliwością zastosowania innych, tańszych substancji [12, 23].

Geopolimery na bazie odpadów energetycznych znajdują również swoje zastosowanie jako spoiwa przy produkcji materiałów żaroodpornych, izolacji termicznych, żywic, farb, materiałów biomedycznych, kompozytów oraz stabilizacji odpadów radioaktywnych i toksycznych. Geopolimery mogą być stosowane jako powłoki ochronne na rurociągi i kominy przemysłowe, powłoki antykorozyjne oraz jako pochłaniacz wilgoci [4].

10.3.4 Kruszywa lekkie – Certyd®

Certyd® jest nazwą handlową dla lekkiego kruszywa spiekanego stosowanego między innymi w drogownictwie, budownictwie i ogrodnictwie. Wykorzystywany

w produkcji betonów konstrukcyjnych i jamistych, posadzek i stropów przemysłowych, warstw termoizolacyjnych i drenażowych, zapraw, tynków i elementów ciepłochronnych. Kruszywo to charakteryzuje się [27]:

- wysoką wytrzymałością mechaniczną,
- doskonałymi parametrami termoizolacyjnymi,
- wysoką ognioodpornością,
- małą wagą,
- wysoką mrozoodpornością,
- wysoką odpornością na działanie czynników chemicznych i atmosferycznych.

Certyd® produkowany jest według nowej technologii zastosowanej przez firmę LSA, wyróżnia się ona innowacyjnym procesem spiekania w piecu obrotowym popiołów powstałych w procesie spalania węgla kamiennego. Technologia ta jest unikalna na skalę światową i chroniona wieloma patentami [27].

Kruszywa lekkie produkowane z odpadów energetycznych znajdują swoje zastosowanie również jako warstwy drenujące i filtracyjne, pasy wytracania szybkości oraz podbudowy drogowe. W budownictwie, prócz składników betonów i materiałów termoizolacyjnych, stosowane są w budowie mostów i wiaduktów. Kruszywa lekkie wykorzystywane są również w górnictwie jako składnik materiału podsadzkowego [25].

10.3.5 Nawozy

Dzięki zastosowaniu w produkcji nawozów popiołów lotnych możliwa jest poprawa własności fizycznych gleby, zwiększenie pojemności sorbentów glebowych (stałych składników gleby, które biorą udział w wymiennej sorpcji jonów z roztworu glebowego), chłonności wody, zmniejszenie gęstość gleby i alkalizacja gleb kwaśnych. Popioły zawierają niezbędne składniki do życia roślin, między innymi magnez [11, 24].

W rolnictwie wykorzystuje się również gips poreakcyjny (tzw. reagips), który nie tylko dostarcza odpowiednie składniki odżywcze dla roślin, takie jak wapń i siarka, ale również przyczynia się do zmniejszenia spływu nawozów i środków owadobójczych oraz eliminuje z gleby toksyczny dla roślin glin. Gips pozwala na poprawę struktury gleby oraz usuwa z niej sól. Dostarczana do gleby siarka pozwala roślinom na podtrzymywanie funkcji życiowych, a także pozwala na uniknięcie strat azotu i chroni rośliny przed infekcją grzybów; wapń natomiast reguluje odczyn gleby [3, 10, 13, 14].

10.3.6 Odzysk metali ziem rzadkich

Odpady energetyczne zawierają wiele pierwiastków, również tych należących do grupy tzw. metali ziem rzadkich (MZR). Ze względu na swoje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, MZR są niezwykle pożądane. Ich zasoby niestety nie są osiągalne dla wielu krajów; choć występują one praktycznie wszędzie, to niewiele ich złóż jest eksploatowanych – głównie ze względu na

wysokie koszty wydobycia i zagrożenia środowiskowe jakie za sobą niesie ich eksploatacja. W sytuacji, gdy także odzysk MZR z odpadów metalowych jest coraz bardziej nieopłacalny i zagrażający środowisku, alternatywnym ich źródłem stały się odpady z procesów spalania paliw [18].

Spalanie węgla prowadzi do wzbogacenia pierwiastków metali w jego stałych odpadach, tj. popiołach lotnych i żużlach oraz ich mieszaninach. Zawartość koncentratów metali w odpadach energetycznych warunkować będzie [7]:

- rodzaj związków chemicznych w węglu;
- proces termiczny – spalanie, zgazowanie, koksowanie lub spiekanie;
- rodzaj paleniska;
- system wydzielenia stałych odpadów procesu spalania węgla.

Odzysk MZR z odpadów energetycznych jest prostszy i wydajniejszy, a do tego o wiele bardziej bezpieczniejszy dla środowiska naturalnego, ale kosztowny. Choć pozwala on także na znaczne obniżenie kosztów związanych np. z eksploatacją kopalń metali [18].

10.3.7 Napełniacze w kompozytach

Wśród nowych i innowacyjnych kierunków zagospodarowania odpadów energetycznych można wymienić również wykorzystanie popiołów lotnych jako napełniaczy w technologiach przetwarzania materiałów polimerowych, takich jak [4]:

- polipropylen,
- poli(chlorek winylu),
- polietylen,
- poli(tereftalan etylenu).

Produkty na bazie polimerów, w których wykorzystuje się napełniacze w postaci popiołów lotnych charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, większą odpornością na ścieranie oraz mniejszą palnością. Zastosowanie popiołów lotnych jako napełniaczy powoduje obniżenie naprężenia zrywającego i odkształcania kompozytów, wzrost modułu sprężystości i twardości, a kompozyty nie ulegają kruchemu pękaniu [4, 11, 21].

Jako wypełniacze w produkcji kompozytów stosuje się również mikrosfery (zwane także cenosferami), frakcję wydzieloną z popiołów podczas spalania węgla kamiennego. Na szeroką skalę stosowane są one przy produkcji materiałów budowlanych, zwiększając termoizolacyjność i ognioodporność wyrobów. Dzięki ich wykorzystaniu kompozyty zmniejszają swoją nasiąkliwość i zyskują niższą gęstość pozorną [37].

10.3.8 Zawiesiny w mineralnej sekwestracji CO₂

Zawiesiny wodne odpadów energetycznych o wysokiej zawartości CaO i wolnego CaO mogą być stosowane do sekwestracji CO₂. Przeprowadzone kilka lat temu badania potwierdziły, że zawiesiny popiołowo-wodne mogą być

z powodzeniem stosowane do oddzielania i wychwytywania dwutlenku węgla ze spalin na drodze mineralnej karbonatyzacji. Mineralna karbonatyzacja to reakcja dwutlenku węgla z tlenkami metali, np. magnezu, wapnia lub żelaza, której wynikiem są nierozpuszczalne węglany. Jest to metoda naturalna i bezpieczna ekologicznie, a zastosowanie odpadów energetycznych do wiązania CO₂ ogranicza jej koszty. Pozwala to również elektrownią i elektrociepłownią na zagospodarowanie wytwarzanych przez nie odpadów energetycznych, które z różnych przyczyn nie znajdują szerszego zastosowania w przemyśle, i ograniczeniu emisji do atmosfery [34, 36].

10.3.9 Zestawienie wybranych technologii

Istnieje wiele technologii wykorzystania odpadów energetycznych, które uznać można za innowacyjne. Za zastosowaniem odpadów w tych procesach/produktach przemawia sporo zalet: dzięki ich wykorzystaniu zmniejsza się ilość stosowanych dodatków naturalnych, proces produkcyjny staje się szybszy i prostszy, a także bardziej ekologiczny – tym samym zmniejszają się koszty produkcji. Wykorzystanie popiołów lotnych czy żużli pozwala na uzyskanie lepszych właściwości produktów końcowych, a nawet na wytworzenie wyrobów o szczególnych właściwościach. Odpady energetyczne jako surowce wtórne znajdują swoje zastosowania w coraz to większej ilości produktów i gałęzi przemysłu. Wiele z tych kierunków jest nadal analizowanych i rozwijanych, tak aby w przyszłości móc wykorzystać pełen potencjał odpadów energetycznych. Poniższa tabela (Tabela 10.2) przedstawia zestawienie wybranych technologii odzysku odpadów energetycznych.

Tabela 10.2 Zestawienie wybranych innowacyjnych technologii odzysku odpadów energetycznych

Rodzaj technologii, produktu lub procesu	Zalety i wady zastosowania odpadów energetycznych	Dalsze zastosowania	Rodzaje odpadów energetycznych
Zeolity	<ul style="list-style-type: none"> – niższe koszty syntezy – mniejsze zużycie naturalnych złóż zeolitów – mniejsze zużycie innych substancji naturalnych stosowanych do ich syntezy 	<ul style="list-style-type: none"> – przemysł chemiczny – mikroelektronika – ochrona środowiska – medycyna – optyka – rolnictwo 	<ul style="list-style-type: none"> – popioły lotne
Sialony	<ul style="list-style-type: none"> – niższe koszty syntezy – mniejsze zużycie innych dodatków naturalnych i syntetycznych – proces produkcji zostaje skrócony i uproszczony 	<ul style="list-style-type: none"> – produkcja narzędzi skrawających oraz elementów silników tłokowych i turbinowych 	<ul style="list-style-type: none"> – popioły lotne

Geopolimery	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka porowatość (redukowana przy użyciu materiałów zawierających Ca) - stabilność wymiarów - wysoka wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie - zwiększona odporność na korozję chemiczną - wysoka odporność na działanie niskich temperatur - wysoka ogniotrwałość - pozwala na połączenie ze stalami bez zagrożenia powstawaniem ogniw korozyjnych w miejscach łączenia (silnie zasadowe) - wysokie koszty produkcji 	<ul style="list-style-type: none"> - produkcja betonów - produkcja materiałów żaroodpornych - produkcja izolacji cieplnych - produkcja żywic - produkcja farb - produkcja materiałów biomedycznych - produkcja kompozytów - stabilizacja odpadów radioaktywnych i toksycznych - jako powłoki ochronne i antykorozyjne - jako pochłaniacze wilgoci 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - żużle
Nawozy	<ul style="list-style-type: none"> - poprawa właściwości fizycznych gleby - zwiększenie pojemności kompleksu sorpcyjnego - zwiększenie chłonności wody - zmniejszenie gęstości gleby - alkalizacja gleb kwaśnych - dostarczanie odpowiednich składników odżywczych dla roślin - zmniejszenie się spływu nawozów i środków owadobójczych - wyeliminowanie z gleby toksycznego dla roślin glinu i sodu - poprawa struktury gleby - ochrona roślin przed infekcją grzybów - regulowanie odczynu gleby 	<ul style="list-style-type: none"> - rolnictwo - rekultywacja terenów przemysłowych - rekultywacja składowisk odpadów 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne - gipsy poreakcyjne
Kruszywa lekkie - Certyd®	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka wytrzymałość mechaniczna - doskonałe parametry termoizolacyjne - wysoka ognioodporność - stosunkowo mała waga - wysoka mrozoodporność - wysoka odporność na działanie czynników chemicznych i atmosferycznych 	<ul style="list-style-type: none"> - produkcja betonów konstrukcyjnych i jamistych, - produkcja posadzek i stropów przemysłowych, - warstwy termoizolacyjne i drenażowe, - produkcja zapraw, tynków i elementów ciepłochronnych - materiały podsadzkowe 	<ul style="list-style-type: none"> - popioły lotne

Napełniacze	<ul style="list-style-type: none"> – lepsze właściwości mechaniczne – wysoka odporność na ścieranie – niska palność – obniżone naprężenie zrywające i odkształcanie kompozytów – wzrost modułu sprężystości i twardości – odporność na kruche pękanie – zwiększona termoizolacyjność – zmniejszona nasiąkliwość – niższa gęstość 	<ul style="list-style-type: none"> – materiały budowlane: płyty izolacyjne, lekkie betony, kompozyty cementowe – kompozyty polimerowe: PP, PVC, PE, PET – przemysł motoryzacyjny – przemysł ceramiczny – kompozyty statków kosmicznych 	<ul style="list-style-type: none"> – popioły lotne – mikrosfery
-------------	---	---	---

Źródło: opracowanie własne na podstawie [1, 3, 6, 9, 11, 12, 17, 21, 25, 27, 36, 37, 38]

10.4 PODSUMOWANIE

Choć wykorzystanie odpadów energetycznych w innowacyjnych technologiach wynosi zaledwie ok. 10% całości wytworzonych odpadów, to z roku na rok ich znaczenie wzrasta [17]. Coraz częściej zauważa się, że deponowanie popiołów lotnych, żużli itp. na składowiskach odpadów pociąga za sobą wiele komplikacji – mowa tutaj głównie o zagrożeniach środowiskowych, ale także wysokich kosztach dla przedsiębiorstw. Również wykorzystanie strumienia odpadów w górnictwie podziemnym czy inne mniej rozwojowe kierunki stają się problemem. Alternatywą dla dotychczas forsowanych zastosowań odpadów energetycznych stają się innowacyjne technologie takie jak: produkcja nawozów, synteza zeolitów i geopolimerów, odzysk metali ziem rzadkich czy produkcja tworzyw sztucznych. Technologie te nie tylko pozwalają na obniżenie kosztów produkcji, są bardziej ekologiczne i nie rzadko pozwalają na uzyskanie produktów o lepszych właściwościach.

Poszukiwanie coraz to nowszych kierunków wykorzystania odpadów energetycznych stanie się konieczne, również ze względu na zmieniające się właściwości samych odpadów. Należy zatem poddać szerszej analizie możliwości wykorzystania odpadów energetycznych w innych gałęziach przemysłu. Dzięki szerokiej inwentaryzacji obecnych oraz pojawiających się na rynku technologii, będzie możliwe optymalne zagospodarowanie strumieni odpadów energetycznych, pozwalające na pełne wykorzystanie ich potencjału surowcowego. Do tej pory brak jest takowych opracowań, które w sposób szczegółowy przeanalizowałyby rynek odpadów energetycznych. Niniejszy artykuł niech zatem będzie wstępem do szerszej analizy dostępnych na rynku technologii odzysku odpadów energetycznych oraz ich oceny.

LITERATURA

1. Z. Adamczyk, B. Białecka i M. Halski, „Hydrotermalna synteza zeolitów z odpadów paleniskowych Elektrowni Łaziska”, *Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko*, nr 1, s. 49-56, 2005.
2. M. Cała, A. Tajduś, R. Pomykała, R. Przysaś, J. Adamczyk, A. Stopkowicz, W. Kęps, D. Wałach, M. Blajer i M. Kolano, „Odpady energetyczne i wydobywcze jako składniki produktów dla górnictwa, budownictwa i geoinżynierii”, w A. Kornacki, Red. *Popioły z energetyki*, Warszawa: Polska Unia UPS, 2016, s. 145-158.
3. T. Ciesielczuk, G. Kusza i A. Nemś, „Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb”, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 49, s. 219-227, 2011.
4. D. Czarnecka-Komorowska, M. Szostak i N. Kujawa, „Kompozyty na bazie odpadów poliolefin napełnianych popiołami lotnymi”, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, vol. 49, nr 5, s. 31-32, 2010.
5. K. Galos i A. Uliasz-Bocheńczyk, „Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, vol. 21, nr 1, s. 23-42, 2015.
6. J.E. Gilbert i A. Mosset, “Preparation of β -Sialon from fly ashes”, *Materials Research Bulletin*, vol. 33, nr 1, s. 117-123, 1998.
7. J.J. Hycnar i B. Tora, „Analiza zawartości wybranych metali w węglach i produktach ich spalania”, *Cuprum: czasopismo naukowo-techniczne górnictwa rud*, nr 2, s. 157-168, 2015.
8. J.J. Hycnar, T. Szczygielski i B. Tora, “Current state and prospects of increased product-oriented utilization of CCPs”, *Inżynieria Mineralna*, vol. 15, nr 1, s. 131-142, 2014.
9. J.J. Hycnar, T. Szczygielski, N. Lysek i K. Rajczyk, „Kierunki optymalizacji zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla”, *Piece Przemysłowe & Kotły*, nr 5-6, s. 16-27, 2014.
10. A. Jurasz. (2016, Grudzień 12). *Jak powstaje reagips?* [Online] Dostępne: <http://pogotowienawozowe.pl/jak-powstaje-reagips-768/>
11. K. Kasprzyk i P. Pietrakowski. (2017, Maj 25). *Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce* [Online] Dostępne: <http://spalanie.pwr.edu.pl/badania/witryfikacja/popioły.htm>
12. M. Król i T.Z. Błaszczński. (2014, Maj 25). *Geopolimery w budownictwie* [Online] Dostępne: <http://www.izolacje.com.pl/arttykul/id1439,geopolimery-w-budownictwie>
13. A. Larson. (2016, Styczeń 10). *Coal Combustion By-products Aren't All Bad: The Beneficial Use Solution* [Online] Dostępne: <http://www.powermag.com/coal-combustion-products-arent-bad-beneficial-use-solution/?pagenum=1>
14. R. Majkowski. (2014, Czerwiec 14). *Koniec problemu z hałdą? Rea-gips dobry dla roślin!* [Online] Dostępne: <http://www.to.com.pl/wiadomosci/ostroleka/art/6221644,koniec-problemu-z-halda-reagips-dobry-dla-roslin,id,t.html>
15. P. Mazur, J. Mikuła i J.S. Kowalski, „Odporność na korozję geopolimeru na bazie popiołu lotnego”, *Archives of Foundry Engineering*, vol. 13, nr 1, s. 83-86, 2013.
16. Ministerstwo Rozwoju. (2017, Maj 3). *Gospodarka o obiegu zamkniętym* [Online] Dostępne: <https://www.mr.gov.pl/strony/zadania/reindustrializacja->

- gospodarki/zrownowazony-rozwoj-gospodarczy/gospodarka-o-obiegu-zamknietym/
17. Ł. Ochociński, „Zagospodarowanie UPS w Polsce i na świecie – produkty, rynki zbytu, perspektywy”, w Z. Kledyński i Ł. Szarek, Red. *Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016, s. 11-28.
 18. P. Olszowiec. (2014, Styczeń 30). *Metale z... popiołów* [Online] Dostępne: <http://gigawat.info/arttykul/items/metale-z-popiolow.html>
 19. R. Panek i W. Franus, „Wykorzystywanie popiołów lotnych i produktów ich transformacji do wychwytywania CO₂ ze spalin”, *Barometr Regionalny*, vol. 13, nr 2, s. 131-133, 2015.
 20. E. Piątkowska, A. Pala i J. Biegańska, „Przegląd dostępnych metod unieszkodliwiania i zagospodarowania odpadów pochodzących z procesów termicznych”, w J. Biegańska, M. Landrat i J. Arent, Red. *Paliwa z odpadów. Wyzwania XXI wieku*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013, s. 143-152.
 21. A. Porąbka, K. Jurkowski i J. Laska, “Fly ash used as a reinforcing and flame-retardant filler in low-density polyethylene”, *Polimery*, vol. 60, nr. 4, s. 251-257, 2015.
 22. J. Pyssa, „Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych, Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, vol. 21, nr 1, s. 83-92, 2005.
 23. K. Rajczyk, E. Giergiczny i M. Szota, „Mikrostruktura i właściwości stwardniałych spoiw geopolimerowych z popiołu lotnego”, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, vol. 8, nr 23, s. 79-89, 2015.
 24. D. Sajdak-Chudzik. (2012, Kwiecień 20). *Popioły z energetyki to cenny materiał dla gospodarki* [Online] Dostępne: http://www.powderandbulk.pl/pl-PL/popioły_z_energetyki_to_cenny_materiał_dla_gospodarki.html
 25. J. Sokołowski, „Wytwarzanie lekkich kruszyw budowlanych z popiołów lotnych ze spalania węgla jako ekologiczna metoda zagospodarowania odpadów. Część I. Kruszywa utwardzane hydrotermicznie”, *Przemysł Chemiczny*, vol. 84, nr 2, s. 110-113, 2005.
 26. M. Stępień, B. Białecka i K. Jąderko, “Optimisation of waste combustion processes management – perspectives and threats”, w *17th Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*, Albena, Bułgaria, 2017.
 27. Strona internetowa LSA Sp. z o.o. (2017, Maj 25). *Certyd® lekkie kruszywo spiekane* [Online] Dostępne: <http://www.certyd.pl>
 28. Strona internetowa Pollytag S.A. (2017, Maj 25). *Pollytag* [Online] Dostępne: <http://www.pollytag.com.pl/static/21lang.pl>
 29. Strona internetowa projektu. (2017, Maj 25). *Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego* [Online] Dostępne: <http://smconcrete.polsl.pl/>
 30. E. Strzałkowska, *Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i mineralogicznych wybranych ubocznych produktów spalania węgla*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2011.
 31. D. Szczygielska, „Minerały antropogeniczne”, *Express Przemysłowy*, nr 9, s. 16-21, 2016.

32. T. Szczygielski, „W kierunku bezodpadowej energetyki węglowej – uzdatnianie minerałów antropogenicznych w procesach energetycznych”, w A. Kornacki, Red., *Popioły z energetyki*. Warszawa: Polska Unia UPS, 2016, s. 249-256.
33. I. Szymańska. (2013, Styczeń 28). *Uboczne Produkty Spalania – odpad, produkt, surowiec* [Online] Dostępne: <http://www.surowce-naturalne.pl/strona/uboczne-produkty-spalania-%E2%80%93-odpad-produkt-surowiec>
34. A. Uliasz-Bocheńczyk, „Możliwości zastosowania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji”, *Rocznik Ochrona Środowiska*, vol. 10, s. 567-574, 2008.
35. A. Uliasz-Bocheńczyk, M. Mazurkiewicz i E. Mokrzycki, „Fly ash from energy production – a waste, byproduct and raw material”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, vol. 31, nr 4, s. 139-150, 2015.
36. A. Uliasz-Bocheńczyk i E. Mokrzycki, „Mineralna sekwestracja CO₂ przy zastosowaniu odpadów energetycznych – próba oszacowania potencjału w Polsce”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, vol. 29, nr 3, s. 179-189, 2013.
37. A. Wajda i M. Kozioł, „Mikrosfery – pozyskiwanie, właściwości, zastosowania”, *Piece Przemysłowe & Kotły*, nr 1, s. 15-18, 2015.
38. C. Zalewski, „Gospodarka ubocznymi produktami spalania w elektrowni »ENEA Wytwarzanie« S.A. w Kozienicach z uwzględnieniem budowy nowego bloku 1075 MW”, w Z. Kledyński i Ł. Szarek, Red. *Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016, s. 45-64.
39. H. Zhao, P. Wang, J. Yu, J. Zhang, A. Tahmasebi i F. Meng, “An experimental study on synthesis of β-Sialon composites using fly ash and lignite char-preparation and whiskers formation”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 123, nr 1439, s. 542-549, 2015.

Data przesłania artykułu do Redakcji: 05.2017

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 06.2017

mgr Monika Stępień

Politechnika Śląska
Wydział Organizacji i Zarządzania
Instytut Inżynierii Produkcji
ul. Roosevelta 26-28, 41-800 Zabrze, Polska
e-mail: monika.stepien@polsl.pl

prof. dr hab. inż. Barbara Białecka

Główny Instytut Górnictwa
Zakład Monitoringu Środowiska
plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Polska
e-mail: bbialecka@gig.eu

INWENTARYZACJA INNOWACYJNYCH TECHNOLOGII ODZYSKU ODPADÓW ENERGETYCZNYCH

Streszczenie: *Celem niniejszego artykułu jest inwentaryzacja innowacyjnych technologii odzysku odpadów energetycznych – odpadów pochodzących z procesów spalania paliw i technologii stosowanych do odsiarczania spalin w elektrowniach i/lub elektrociepłowniach. Duża ilość tych odpadów w dalszym ciągu deponowana jest na składowiskach lub magazynowana (rocznie nawet ok. 40%), co naraża je na straty swoich właściwości i co za tym idzie – ogranicza możliwości ich późniejszego zagospodarowania w przemyśle. Branże takie jak górnictwo, budownictwo czy drogownictwo, od lat wykorzystują potencjał surowcowy odpadów energetycznych. Jednak wraz ze wzrostem postępu technologicznego pojawiają się bardziej innowacyjne formy i możliwości wykorzystania odpadów energetycznych, a poszukiwanie coraz to nowszych kierunków ich zagospodarowania staje się wręcz konieczne. Dzięki nowym technologiom wykorzystywanym w procesie spalania paliw (wymuszonym również przez regulacje prawne i zaostrzenia środowiskowe), wytworzone odpady zyskują nowe właściwości. Pozwoli to na ich lepsze zagospodarowanie w takich branżach jak choćby rolnictwo, nanomateriały czy ochrona środowiska, w których udział całości wytworzonych odpadów energetycznych do tej pory wynosił zaledwie ok. 10%, a także na ich wykorzystanie w innych gałęziach przemysłu.*

Słowa kluczowe: *odpady energetyczne, UPS-y, popioły lotne, mikrosfery, żużle, recykling, innowacyjne technologie*

STOCKTAKING OF INNOVATIVE ENERGY WASTE RECYCKLING TECHNOLOGIES

Abstract: *The purpose of this article is an inventory of innovative technologies for the recovery of energy waste – waste from the processes of combustion of fuels and technologies used for flue gas desulphurisation in power plants and/or electrical power and heating plants. A large amount of waste is still deposited in landfills or stored (annually even 40% approx.), which exposes them to loss their properties and thus – limits their possible future development in the industry. Industries such as mining, construction and road construction have used the raw material potential of energy waste for many years. However, with the advancement of technology, more innovative forms and possibilities of using energy waste arise, and finding new and newer directions of their development becomes necessary. Thanks to new technologies used in the fuel combustion process (enforced by legal regulations and environmental exacerbations), the generated waste will gain new properties. This will allow them to be better developed in such industries as agriculture, nanomaterials or environmental protection, where the share of all generated energy waste has so far been only about 10%, and used in other industries.*

Key words: *energy waste, CCPs, fly ashes, microspheres, slags, recycling, innovative technologies*