

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA
INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO I ENERGETYKA
DZIEDZINA NAUK ENERGETYKA

Rozprawa doktorska

mgr inż. Grzegorz Nehring

**„Badania wpływu szybkości chłodzenia i domieszkowania
popiołów lotnych z energetyki zawodowej na właściwości
fizyczne witryfikatów celem polepszenia ich parametrów
użytkowych.”**

Promotor

prof. dr hab. inż. Krzysztof Badyda

WARSZAWA 2023

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania dla
Profesora Krzysztofa Badydy za opiekę promotorską
i pomoc włożoną w realizację tej pracy.

Podziękowania dla opiekuna pomocniczego ze strony Instytutu Energetyki,
dr Bartosza Świątkowskiego za pomoc merytoryczną
i materiały udostępnione do realizacji tej pracy.

Szczególne podziękowania należą się mojej narzeczonej Annie Maczkowskiej
za wsparcie w pisaniu tej pracy, w całym procesie edukacyjnym w Szkole Doktorskiej
i za zachętę do doprowadzenia raz zaczętych spraw do końca
- bez jej wsparcia ta praca by nie powstała.

Streszczenie:

Niniejsza praca doktorska dotyczy możliwości modyfikacji parametrów procesowych wytwarzania witraży z popiołów pochodzących z polskich elektrowni zawodowych w celu podniesienia parametrów wytrzymałościowych, a przez to zwiększenia atrakcyjności ekonomicznej otrzymywanych w ten sposób półproduktów. Podstawowym parametrem przebadanym w niniejszej rozprawie jest zmiana szybkości chłodzenia roztopionego popiołu i domieszkowanie go stłuczką szklaną i/lub korundem w różnych konfiguracjach. W pracy wykorzystano popioły z elektrowni: EC „Siekierki”, Zakład „Jastrzębie-Zdrój” i EC „Fortum Zabrze”. Przygotowanie próbek było realizowane na zaprojektowanych i wykonanych w Instytucie Energetyki stanowiskach badawczych, a same pomiary parametryczne witraży przeprowadzono w Instytucie Techniki Lotniczej i Mechaniki Stosowanej Politechniki Warszawskiej i w firmach zewnętrznych. Dla przemysłowej produkcji witraży w ramach pracy została zaproponowana technologia ciekłego odprowadzania żużli w skali 1 MW_{th} wyposażona w dedykowany do tej technologii palnik czterodyszowy. W ramach pracy zostały przeprowadzone obliczenia ekonomiczne, będące podstawą do przedstawienia oceny opłacalności produkcji witraży w technologii węglowej z wykorzystaniem kotła energetycznego współpracującego z komorą topienia.

Abstract:

This PhD thesis aims to analyse the potential for modifying the process parameters of manufacturing vitrified products from ashes derived from Polish professional power plants in order to enhance their strength parameters and, consequently, increase the economic appeal of the resulting semi-finished products. The primary parameter investigated in this dissertation is the alteration of the cooling rate of molten ash and the addition of glass cullet and/or corundum in various configurations. Ashes from power plants such as "Siekierki", "Jastrzębie-Zdrój" and "Fortum Zabrze" were used in the study. Sample preparation was carried out on specially designed research equipment at the Institute of Power Engineering, while the parametric measurements of the vitrified products were conducted at the Institute of Aviation Technology and Applied Mechanics at the Warsaw University of Technology and in external companies. Liquid slag removal technology at a 1 MW_{th} scale, equipped with a dedicated four-nozzle burner tailored for this technology, was suggested for purposes of industrial manufacturing of the vitrified products. The thesis also includes economic calculations which were used as the basis to prepare a cost-effectiveness analysis of vitrified products manufacturing process based on coal technology involving a power boiler collaborating with a melting chamber.

Spis treści

1. WSTĘP	4
1.1 POJĘCIA PODSTAWOWE.....	4
1.2 PERSPEKTYWY PRODUKCJI ENERGII Z PALIW KOPALNYCH W POLSCE	5
1.3 GENEZA, CEL I ZAKRES PRACY.....	8
2. PRZEGLĄD LITERATURY	11
2.1 KIERUNKI ZAGOSPODAROWYWANIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA.	11
2.2 INNOWACYJNE METODY ZAGOSPODAROWANIA UPS ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM POPIOŁÓW ...	14
2.3 WITRYFIKACJA	16
2.4 CEL WITRYFIKACJI UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA	20
2.5 ZALETY I WADY PROCESU WITRYFIKACJI	22
2.6 PRODUKTY WITRYFIKACJI I ICH WŁAŚCIWOŚCI	23
2.7 PRZEGLĄD METOD WITRYFIKACJI UPS	26
2.8 PRZYKŁADY TECHNOLOGII PRZEMYSŁOWYCH Z WYKORZYSTANIEM PROCESU WITRYFIKACJI.....	31
3. BUDOWA STANOWISK DO PRZYGOTOWYWANIA I ZMIANY PARAMETRÓW WITRYFIKATÓW	38
3.1 STANOWISKO DO PRZETAPIANIA POPIOŁU I ZMIANY SPOSOBU CHŁODZENIA	38
3.2 STANOWISKO DO PRZYGOTOWYWANIA PRÓBEK O PŁASKIEJ POWIERZCHNI W TYGIELKACH	47
3.3 STANOWISKO DO CIEKŁEGO ODPROWADZANIA ŻUŻLA (COŻ) O MOCY 1MW _{Th}	51
3.3.1 <i>Przyczyny zainteresowania technologią ciekłego odprowadzania żużla.</i>	51
3.3.2 <i>Koncepcja komory z COŻ 1MW_{Th}</i>	53
3.3.3 <i>Palnik pyłowy, stropowy</i>	55
3.3.4 <i>Ruszt granulacyjny i separacja popiołu</i>	56
3.3.5 <i>Schemat technologiczny stanowiska do ciekłego odprowadzania żużla</i>	57
3.3.6 <i>Metodyka pomiarowa</i>	60
3.3.7 <i>Modyfikacja stanowiska COŻ – gorące powietrze wtórne i rezygnacja z przedniego rusztu osadczego</i>	61
4. BADANIA STANOWISKOWE	64
4.1 BADANIA WSTĘPNE, NA STANOWISKU Z REGULACJĄ WYSOKOŚCI SPADKU WITRYFIKATU.	64
4.2 BADANIA LABORATORYJNE PARAMETRÓW FIZYCZNYCH.....	66
4.2.1 <i>Wybór popiołów do badań</i>	66
4.2.2 <i>Badania witryfikatów pod kątem odporności na ścieranie</i>	67
4.2.3 <i>Badanie parametrów fizycznych witryfikatów</i>	73
4.2.4 <i>Badanie wpływu szybkości chłodzenia witryfikatu na parametry fizyczne</i>	80
4.3 BADANIA W SKALI 1MW _{Th} NA INSTALACJI Z CIEKŁYM ODPROWADZANIEM ŻUŻLA (COŻ)	95
4.3.1 <i>Badania wstępne</i>	95
4.3.2 <i>Badanie po modernizacji kanału gorącego powietrza wtórnego</i>	96

4.3.3	<i>Badania witryfikatu ze stanowiska CO₂</i>	99
4.3.4	<i>Ocena opłacalności przedsięwzięcia</i>	102
5.	WNIOSKI KOŃCOWE	105
6.	BIBLIOGRAFIA	107
7.	SPIS RYSUNKÓW	114
8.	SPIS TABEL	118

1. WSTĘP

1.1 Pojęcia podstawowe

Witryfikat – ciało amorficzne lub częściowo amorficzne składające się ze stopionych tlenków metali i niemetalu. W omawianej pracy są to najczęściej SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO , jako produkt uboczny po spalaniu substancji mineralnej paliw stałych - węgla i biomasy. Ponieważ witryfikaty pochodzenia popiołowego zawierają najczęściej duże ilości SiO_2 ich powierzchnia najczęściej jest gładka, szklista (stąd potoczna nazwa witryfikatu – szkło), o zamkniętych porach i niskiej wymywalności. Obecność metali ciężkich świadczy o celowym domieszkowaniu w procesach utylizacji odpadów niebezpiecznych lub utylizacji popiołów po procesach spalania odpadów. Niska wymywalność witryfikatów powoduje, że otwiera się przed nimi cała gama zastosowań gospodarczych charakterystycznych dla gospodarki obiegu zamkniętego.

Gospodarka obiegu zamkniętego - system, w którym minimalizuje się zużycie surowców i ilość odpadów oraz emisję i straty energii poprzez tworzenie zamkniętej pętli procesów. Strumień odpadów z jednego procesu wprowadza się w całości lub części jako strumień surowców dla innych procesów. Powoduje to duże zmniejszenie ilości odpadów i popytu na nowe surowce.

RDF - "Refuse-Derived Fuel", co można przetłumaczyć na polski jako "paliwo pozyskane z odpadów". RDF odnosi się do paliwa, które jest wytwarzane w wyniku segregacji odpadów stałych, takich jak odpady komunalne, przemysłowe czy komercyjne. Proces ten ma na celu oddzielenie substancji palnych, takich jak papier, tworzywa sztuczne czy drewno, od innych elementów odpadów. Ostatecznym efektem RDF jest materiał o wyższej wartości opałowej niż pierwotne odpady, co umożliwia jego wykorzystanie jako źródła energii cieplnej lub elektrycznej. RDF może być stosowane w spalarniach, kotłach energetycznych, cementowniach czy innych instalacjach przemysłowych, aby zmniejszyć uzależnienie od konwencjonalnych paliw kopalnych i jednocześnie wykorzystać materiały, które inaczej trafiłyby na składowiska.

UPS – „uboczne produkty spalania” w postaci popiołów energetycznych to materiały stałe, które pozostają po spalaniu paliw w elektrowniach, zakładach przemysłowych czy instalacjach grzewczych. Popioły energetyczne mogą obejmować różne substancje, w zależności od rodzaju spalanych paliw i technologii stosowanych w procesie spalania.

MSW - "Municipal Solid Waste," to termin używany do opisanie odpadów komunalnych lub śmieci generowanych przez mieszkańców danej okolicy lub społeczności. Odpady te pochodzą głównie z gospodarstw domowych, instytucji publicznych i małych przedsiębiorstw, a także z obszarów miejskich. MSW obejmuje różne rodzaje odpadów, takie jak:

- odpady organiczne, takie jak resztki jedzenia i roślin,
- odpady opakowaniowe, w tym papier, karton, plastik i szkło,
- odpady niebezpieczne, takie jak baterie, farby i chemikalia gospodarstwa domowego,
- odpady wielkogabarytowe, na przykład meble i sprzęt AGD,
- odpady budowlane i rozbiórkowe (nie zawsze, zależy od definicji danej społeczności),
- inne rodzaje odpadów, takie jak tekstylia, elektronika i opakowania.

MSWIA – „Municipal Solid Waste Incineration Ashes” – termin określający popioły ze spalania stałych odpadów komunalnych.

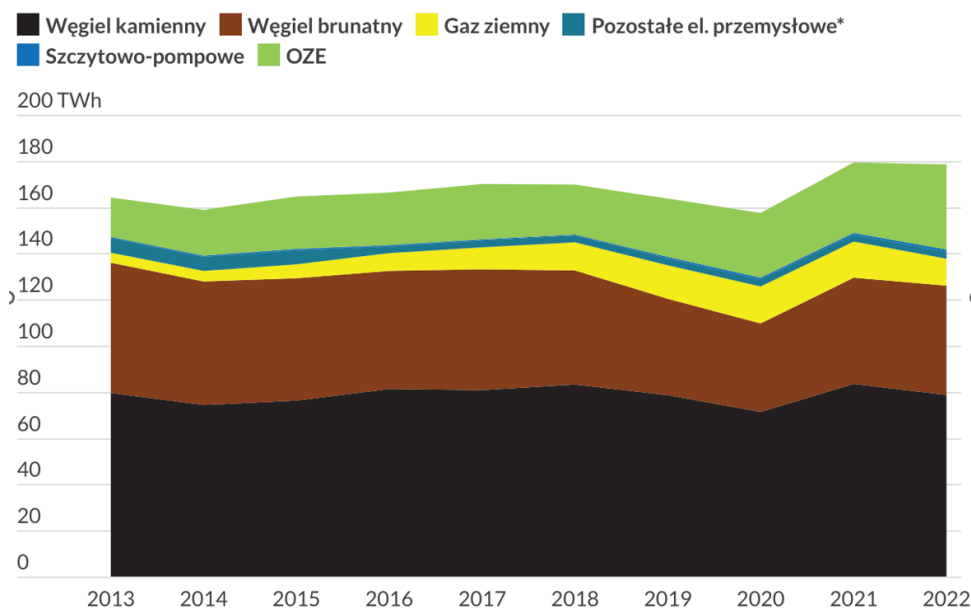
SEM - Scanning Electron Microscopy, skaningowa mikroskopia elektronowa - to technika mikroskopii elektronowej, która umożliwia obrazowanie powierzchni próbek przy dużym powiększeniu, używając wiązki elektronów zamiast światła. SEM pozwala uzyskać szczegółowe, trójwymiarowe obrazy powierzchni różnych materiałów, co jest użyteczne w naukach przyrodniczych, nanotechnologii, materiałoznawstwie i innych dziedzinach.

DTA - Differential Thermal Analysis, termiczna analiza różnicowa, zwana również różnicową kalorymetrią skaningową, umożliwia pomiar energii przenoszonej do lub z próbki, która podlega przemianie fizycznej lub chemicznej.

1.2 Perspektywy produkcji energii z paliw kopalnych w Polsce

Zużycie paliw kopalnych w celach energetycznych w Polsce systematycznie spada; wynika to z podnoszenia efektywności transformacji energii cieplnej na elektryczną, a także ze zobowiązań (Porozumienie Paryskie - z dnia 12 grudnia 2015 r.) jakie Polska wzięła na siebie w ramach Wspólnoty Europejskiej w celu osiągnięcia neutralności klimatycznej do roku 2050. Ma to swoje skutki w postaci podnoszenia opłat za emisje CO₂ i przeznaczania tych środków na wspomaganie inwestycji w odnawialne źródła energii (OZE). Jednakże produkcja energii w Polsce wciąż w przeważającym stopniu opiera się na źródłach kopalnych: w 2022 r do celów energetycznych wykorzystano w Polsce 57 mln ton węgla kamiennego i 54,6 mln ton węgla brunatnego, co wygenerowało strumień ok 11,9 mln ton ubocznych produktów spalania [61], które wymagają zagospodarowania. Biorąc pod uwagę rosnące koszty składowania i

ograniczenia z tym związane, wityfikacja skojarzona z produkcją energii wydaje się być atrakcyjną alternatywą.



Rys. 1. Zmiana źródeł wytwarzania energii elektrycznej w latach 2013-2022.[60]

W roku 2022 generacja energii elektrycznej w Polsce oparta była w 70,7% na węglu; mimo iż znacząco rośnie moc zainstalowana w źródłach odnawialnych, spadek zapotrzebowania na generację energii z paliw kopalnych względem roku poprzedniego wyniósł zaledwie 1,7%. W ciągu dziesięciu lat (2013 - 2023) spadek generacji energii z węgla kamiennego wyniósł 1%, a z węgla brunatnego 16%. Dzieje się tak, pomimo lawinowego wzrostu mocy zainstalowanej w źródłach odnawialnych (fotowoltaika - 12,1 GW, wiatrowe - 5,7 GW w ciągu 10 lat), ponieważ rośnie również konsumpcja energii elektrycznej – o 8,7% na przestrzeni 10 lat (rys. 1). Rok 2020 był rokiem spadków z powodu pandemii koronawirusa i ogólnego spadku produkcji. W roku 2022 również zanotowano minimalny spadek (0,5%) zużycia energii elektrycznej, co może być wynikiem dużego wzrostu liczby prosumenckich instalacji fotowoltaicznych - o ponad 41% w stosunku do poprzedniego roku (do 1,2 mln sztuk instalacji). Jednocześnie w tym samym czasie zamontowano 200 tys. pomp ciepła; zanotowano 37-procentowy wzrost powierzchni klimatyzowanych pomieszczeń i zarejestrowano sumarycznie 60 tys. aut elektrycznych – urządzeń zużywających duże ilości energii elektrycznej. Wszystkie te dane wskazują, że lata przyszłe mogą się okazać rekordowe pod względem zapotrzebowania na energię elektryczną w Polsce [60].

Czy warto zatem zajmować się technologiami przetwarzania ubocznych produktów spalania pochodzenia energetycznego z węgla, i jaka jest perspektywa końca produkcji energii z paliw kopalnych? Wiele opracowań wskazuje na to, że odejście od produkcji energii elektrycznej z węgla będzie możliwe dopiero w momencie uruchomienia innych źródeł wytwarzania, które nie są zależne od warunków pogodowych. W polskiej perspektywie alternatywą dla elektrowni węglowych, ze względu na brak warunków hydrologicznych i brak technologii magazynowania energii w skali makro, może być energetyka jądrowa - technologia znana od lat 50-tych, ale droga we wdrożeniu, mocno uzależniona od uwarunkowań geopolitycznych i środowisk opiniotwórczych. W programie rozwoju polskiej energetyki jądrowej [61] bardzo często pojawia się rok 2033, jako data uruchomienia pierwszego reaktora jądrowego o mocy 1 lub 1,4 GW, i potem co dwa lata kolejnych reaktorów, tak aby w 2045 r. osiągnąć 7,7 GW mocy zainstalowanej. Ma to odpowiadać 27% generacji energii i pozostawieniu ok 7% mocy zainstalowanej w węglu. Założenie to ma jednak jeden poważną wadę. Kiedy powstawał ten program założono, że dostępny będzie tani gaz, dlatego w planach został on użyty do generacji 30% energii wytwarzanej. Atak Rosji na Ukrainę, uszkodzenie rurociągów Nord Stream, kryzys gazowy, a przede wszystkim zmiana polityki Unii Europejskiej w stosunku do gazu ziemnego powodują, że plany te są mało perspektywiczne. Jednym ze skutków podwyżek cen gazu jest spadek generacji energii elektrycznej z gazu ziemnego w Polsce w roku 2022 w stosunku do roku 2021 o 25%.[60] Oczywiście trudno teraz przewidywać, czy skutkiem tego będzie dalszy i szybszy rozwój energetyki jądrowej o kolejne moce zainstalowane; czy nastąpi szybki rozwój technologii SMCR - "Small Modular Commercial Reactor" (czyli mały reaktor jądrowy lub reaktor komercyjny małej i średniej wielkości) i/lub czy nastąpi przełom w magazynowaniu energii. Tak czy inaczej, jest wielce prawdopodobne, że nowoczesne bloki węglowe typu Opole, Jaworzno, Kozienice, Turów, oraz jeden blok w Bełchatowie będą pracować w roku 2050 jako odwody dla niestabilnej generacji energii ze źródeł odnawialnych, produkując przy tym dobrej jakości UPS-y wykorzystywane przemysłowo w 99%.

Inną alternatywą dla przedłużenia eksploatacji kotłów opalanych węglem jest CCS (Carbon Capture and Storage). Jest to system sekwestracji, odbioru, przesyłu i magazynowania dwutlenku węgla w podziemnych magazynach – nieczynnych kopalniach, wyrobiskach przerobionych na magazyny podziemne. Taka była pierwotna koncepcja CCS, dlatego wszystkie bloki energetyczne budowane w Polsce po roku 2013 i o mocy powyżej 300 MW muszą mieć przygotowaną koncepcję CCS (CCS ready). Po początkowo entuzjastycznym przyjęciu tej koncepcji nie została ona do tej pory masowo wdrożona w praktyce z powodu wysokich kosztów przedsięwzięcia i braku wsparcia finansowego (sytuacja zmieniła się

dopiero we wrześniu 2023 - CCS został wpisany do Net-Zero Industry Act jako technologia preferowana mająca pomóc w osiągnięciu neutralności klimatycznej [75]) oraz nie do końca możliwych do osiągnięcia wolumenów magazynowania. Jednakże w ostatnim czasie temat wprowadzenia technologii CCS odżył za sprawą rozwoju metod adsorpcji CO₂ ze spalin i produkcji paliw syntetycznych z komponentów takich jak: CO₂ + H₂ + energia [70] odnawialna, jak również wzrostu popularności koncepcji zamkniętego obiegu (circular economy), czyli w tym przypadku wykorzystania wyprodukowanego w ten sposób dwutlenku węgla do procesów syntezy chemicznej. Uwodornianie węgla pochodzącego z dwutlenku węgla z wykorzystaniem energii odnawialnej jest koncepcją słuszną, ponieważ wodór produkowany z elektrolizy jest bardzo kłopotliwy w przechowywaniu, a z ww. procesu można produkować etanol i jego pochodne – benzyny (syntetyczne), od których jest dziś uzależniony transport i cała infrastruktura do przechowywania i spalania węglowodorów. Do tego dochodzi jeszcze aspekt okresowej nadprodukcji zielonej energii, zarówno tej pochodzącej z wiatru jak i fotowoltaiki, tak więc odpowiednie zagospodarowanie tej energii w kierunku łatwo przechowywalnych paliw wydaje się dzisiaj niemal koniecznością.

Bez względu na to, jak szybko i w jakim kierunku pójdzie „zielona transformacja”, to według danych Polskiej Unii Ubocznych Produktów Spalania do zagospodarowania pozostaje wciąż 280 mln ton UPS zgromadzonych na hałdach, pochodzących z produkcji energii z lat wcześniejszych, kiedy współczynnik wykorzystania produkowanych UPS był na poziomie poniżej 41%, a wolumeny produkcyjne UPS przekraczały 20 mln Mg rocznie.

Wybiegając w dalszą przyszłość energetyki w Polsce, wityfikacja produktów poenergetycznych może w Polsce mieć swoje nowe oblicze w postaci zabezpieczania odpadów promieniotwórczych z elektrowni jądrowych. Do zabezpieczania odpadów ciekłych zawierających radioaktywny bor z koreańskich elektrowni atomowych można stosować popiół lotny z elektrowni węglowych - sieć szklana SiO₂ i Al₂O₃ może zutylizować do 30% takiego odpadu [62]. Popiół 90 % (klasy F wg Amerykańskiego Towarzystwa Testowania i Materiałów (ASTM) 618) z dodatkiem boraksu nadaje się znakomicie do tworzenia szczelnych struktur szklanych dla odpadów pierwiastków radioaktywnych U, Sr i Eu już temperaturze 1000°C i chłonności materiału promieniotwórczego do 30% [63].

1.3 Geneza, cel i zakres pracy

Zakład Procesów Ciepłych Instytutu Energetyki od dawna interesował się tematyką spalania paliw trudnych, o obniżonej zawartości części lotnych i dużej zawartości popiołu, co ostatecznie doprowadziło do opracowania palników wysokostabilizujących proces spalania. Do

zainteresowań Zakładu należało również przekształcanie UPS do postaci materiałów użytecznych. Ponadto w trakcie współpracy z jedną z polskich elektrowni węgla brunatnego IEn otrzymał zlecenie opracowania założeń technologicznych i ekonomicznych utylizacji popiołu do postaci produktu rynkowego, w celu jego ekonomicznego zagospodarowania. Zaproponowanym dla tej elektrowni sposobem zagospodarowania popiołu było ciekłe odprowadzanie żużla. W trakcie prac koncepcyjnych powstał pomysł przeprowadzenia szerzej zakrojonych badań w celu sprawdzenia możliwości wysokosprawnej separacji popiołów i możliwości modyfikacji właściwości fizykochemicznych otrzymywanych wityrykatów. Zakres tych badań był na tyle szeroki, a wstępne wyniki na tyle obiecujące, że pojawiła się koncepcja rozwinięcia ich i kontynuacji na nowo opracowanych stanowiskach badawczych, a następnie podsumowania w postaci rozprawy doktorskiej.

Pierwotnym zamierzeniem autora było przebadanie wpływu szybkości chłodzenia wityrykatu powstającego w procesie spalania węgla na jego właściwości w celu wykorzystania powstałych, ulepszonych cieplnie wityrykatów w materiałach budowlanych i inżynierskich. Jednak w trakcie wykonywania badań i szerokiego przeglądu literatury, wywnioskowano, że sama szybkość chłodzenia wityrykatu nie zapewni unikatowych właściwości pozyskanych w ten sposób materiałów. Dlatego zakres badań został poszerzony o prace mające na celu uzyskanie właściwego składu mieszanki przetapianej poprzez domieszkowanie innych składników, takich jak: stłuczka szklana, korund, popiół ze spalania z kotłów „wszystkopalnych” przy znacznym udziale RDF. Celem tych dodatkowych badań było znalezienie wityrykatu o zwiększonej odporności na ścieranie i lepszych własnościach wytrzymałościowych, tak aby spełnić wymagania prób typu Los Angeles, wytrzymałości na miażdżenie i innych.

Druga część doktoratu wiąże się z próbą udowodnienia tezy, że możliwym jest wytwarzanie wityrykatu w zaproponowanej technologii pyłowego spalania węgla w skali 1 MW, wg zamysłu jak dla dużego zakładu energetycznego - z jednoczesną generacją ciepła i wysoko sprawną separacją popiołów pochodzących bezpośrednio z paliwa węglowego lub dodatkowego strumieniem popiołu. Możliwość modyfikacji wityrykatu polepszająca jego właściwości, byłaby pochodną wyników otrzymanych z pierwszej części doktoratu.

Na treść rozprawy składają się rozdziały obejmujące kolejno:

- wstęp, skupiający się na perspektywach czasowych energetyki opartej na węglu w kontekście nieuniknionej i niezbędnej transformacji polskiej energetyki;
- przegląd literatury związanej tematycznie z problematyką metod zagospodarowania ubocznych produktów spalania; przegląd technologii wityryfikacji i przemysłowego wykorzystania procesu pełnej lub częściowej wityryfikacji;

- opis stanowisk - opis koncepcji oraz budowy stanowisk badawczych, na których realizowane były prace doświadczalne (stanowisko do przetapiania popiołu i zmiany sposobu chłodzenia, stanowisko do przygotowywania próbek o płaskiej powierzchni w tygielkach, stanowisko do ciekłego odprowadzania żużla zbudowane w skali półtechnicznej – moc 1 MW);
- badania stanowiskowe; rozdział zawiera opis przeprowadzonych badań stanowiskowych próbek witrifikatu, w tym witrifikatu z domieszkami substancji mających poprawić jego własności. W końcowej części rozprawy dokonano oceny przeprowadzonych badań oraz parametrów badanych materiałów oraz analizy opłacalności produkcji witrifikatów.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1 Kierunki zagospodarowywania ubocznych produktów spalania

Ubocznymi produktami spalania (UPS) nazywamy zbiór substancji pozostałych po procesie spalania paliw stałych, stanowiących część niepalną tych substancji, z ewentualną pozostałością niespalonego węgla jako wynikiem niecałkowitego procesu spalania tych substancji – niezamierzoną lecz w praktyce zawsze występującą.

„Do stałych odpadów energetycznych, powstałych podczas spalania paliw przy produkcji energii oraz dodatkowej ingerencji w te procesy, zaliczamy między innymi:

- popioły lotne,
- żużle paleniskowe,
- popioły denne,
- mieszanki popiołowo-żużłowe,
- mikrosfery (odzyskiwane z popiołów lotnych i żużli oraz ich mieszanin),
- produkty odsiarczania spalin,
- gipsy poreakcyjne” [68].

Dążenie do osiągnięcia gospodarki obiegu zamkniętego oraz wdrażanie zasad ochrony środowiska powoduje, że coraz bardziej kreatywnie podchodzimy do wykorzystania ubocznych produktów spalania. Nie jest to już tylko „odpad” do utylizacji, a coraz częściej cenny surowiec do produkcji innych komponentów [65]. Największym źródłem popiołów i żużli jest spalanie wszelkiego rodzaju paliw stałych oraz niezagospodarowane wcześniej składowiska. Coraz większa presja na ograniczanie spalania paliw kopalnych powoduje coraz większy deficyt tych surowców na rynku, szczególnie w kategorii klasyfikowanych popiołów lotnych. Ostatnie 20 lat jest przykładem coraz bardziej racjonalnego wykorzystania UPS i rozwoju nowych kierunków jego zagospodarowania. Jednocześnie okresowo pojawiające się doniesienia medialne o rzekomo szkodliwym wpływie na zdrowie stosowania w gospodarce produktów wykorzystujących UPS powodują fluktuacje popytu. W rzeczywistości zwiększone wykorzystanie UPS w gospodarce wpływa na zmniejszenie emisji CO₂, poprzez ograniczenie produkcji i wydobycia produktów alternatywnych ze złóż naturalnych. Analizując wolumeny wykorzystania UPS w gospodarce krajowej i zagranicznej można stwierdzić, że problem z

popytem na popioły klasyfikowane przekraczającym podaż występuje nadal, zwłaszcza w kontekście potrzeby ograniczenia emisji rtęci i występowania wysokich stężeń amoniaku, jako pochodnej oczyszczania spalin z NO_x, co w konsekwencji może jeszcze bardziej ograniczyć podaż popiołów.

Wśród wielu kierunków zwiększenia racjonalnego zagospodarowania UPS można wymienić badania i wdrożenia w zakresie:

- zwiększenia odzysku mikrosfer z popiołów lotnych z produkcji bieżącej i ze składowisk;
- zwiększenia produkcji i zastosowania popiołów aktywowanych;
- uruchomienia produkcji i zastosowania frakcjonowanych popiołów lotnych (popioły kwalifikowane);
- wznowienia wytwarzania hydrofobizowanych popiołów lotnych;
- odzysku koncentratów metali;
- rozeznania możliwości produkcji nanoproductów z popiołów lotnych, jako aktywnych składników spoiw i betonów oraz wypełniaczy do tworzyw sztucznych [13].

Powstające w procesie spalania popioły oraz zużle często zanieczyszczone są niewykorzystanymi pozostałościami sorbentów (np. CaSO₃, CaSO₄, CaO, amoniak, węgiel aktywny itp.). Dyrektywy Unii Europejskiej (UE) zobowiązują kraje członkowskie do zwiększenia stopnia gospodarczego wykorzystania (recykling) odpadów powstających w procesach produkcji [26].

Ponowne wykorzystanie odpadów jest istotne z punktu europejskiej strategii gospodarki obiegu zamkniętego, lecz w węższym zakresie jest częścią ekonomiki wielu przedsiębiorstw, które w swoich procesach wykorzystują surowce wtórne. Korzystanie z UPS-ów ogranicza zużycie surowców naturalnych. Ma to swoje zalety i wady: surowce wtórne są szeroko dostępne, tańsze i ekologiczne, mają też szczególne właściwości, co pozwala na wytwarzanie innowacyjnych materiałów; wadą natomiast jest sezonowość (większa podaż w okresie zimowym) i wyższa zmienność parametrów w stosunku do surowców naturalnych.

Duży wpływ na możliwość wykorzystania UPS-ów mają przepisy i normy branżowe. Do najważniejszych aktów prawnych regulujących przepływ odpadów energetycznych w Polsce należą:

- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [31];
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów [32];
- 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 [33];
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami [34];
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10 [35];
- 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) [36][10];
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311) [37];
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015 poz. 1277) [38].

Pomimo intensyfikacji prac rozwojowo-badawczych i rozwoju nowych kierunków zagospodarowania, najpopularniejszymi kierunkami zagospodarowania UPS-ów pozostają:

- przemysł materiałów budowlanych – w tym przemysł cementowy, ceramiczny i budownictwo (pochłania ok. 23% wytworzonych odpadów) [48],
- drogownictwo i prace inżynieryjne (pochłania ok. 18% wytworzonych odpadów),
- górnictwo – wypełnianie wyrobisk i uszczelnianie (pochłania ok. 8% wytworzonych odpadów),

- pozostałe gałęzie przemysłu, tj. między innymi synteza zeolitów, odzysk metali ziem rzadkich czy produkcja tworzyw sztucznych i farb oraz rolnictwo, rekultywacja terenów zdegradowanych, ochrona środowiska pochłaniają ok. 10% wytworzonych odpadów [68] (tendencja wzrostowa).

Gdy wyczerpane zostaną możliwości zagospodarowania odpadów o takich właściwościach, z jakimi opuszczają zakład wytwórczy, poszukiwane są kierunki zagospodarowania, w których wymagania dla stosowanych materiałów są wyższe, ale możliwe do osiągnięcia. W zależności od stawianych wymagań potrzebna może być modyfikacja właściwości konkretnych odpadów lub produktów z ich udziałem, poprzez bezpośrednią modyfikację ich właściwości lub też stosowanie odpadów w postaci mieszanek z innymi materiałami. Produkty takiego typu, jak kruszywa, po uzyskaniu odpowiednich aprobat technicznych potwierdzających ich parametry jakościowe, są oferowane na rynku. W zależności od właściwości samych odpadów, stopnia ich przetworzenia, czy też stosowanych dodatków, zakres możliwych kierunków zagospodarowania ulega znacznemu poszerzeniu. Co więcej, materiał taki staje się identyfikowalny, posiada swoją charakterystykę i ograniczony poziom zmienności parametrów. Działania takie wymagają poniesienia nakładów związanych z certyfikowaniem, a następnie stałych wydatków wynikających z konieczności przygotowania produktu, ale są one rekompensowane znacznym rozszerzeniem możliwych kierunków zastosowania i wyższą ceną zbytu.

2.2 Innowacyjne metody zagospodarowania UPS ze szczególnym uwzględnieniem popiołów

Do nowych innowacyjnych kierunków wykorzystania UPS (najczęściej popiołów lotnych z kotłów pyłowych zawierających dużą ilość SiO_2 i Al_2O_3 w postaci amorficznego szkliwa) należy użycie ich w syntezie **zeolitów** (materiał porowaty o regularnej budowie sieci krystalicznej o wysokiej zdolności do adsorpcji i wymiany jonów) i **sialonów** (skrót od: silicon aluminum oxynitride - związki chemiczne z grupy azotków, krzemianów i glinokrzemianów o dobrej wytrzymałości; odpornych na wysokie temperatury i wstrząsy termiczne; korozję chemiczną i ścieranie). Do dojrzałych technologii można zaliczyć produkcję takich kruszyw lekkich jak: Certyd®, Pollytag®; wytwarzanie nawozów mineralnych; wypełniaczy w technologiach przetwarzania materiałów polimerowych [54] lub jako źródło metali ziem rzadkich. Warto również wspomnieć o wykorzystywaniu UPS-ów w aktywnej ochronie

środowiska, jako pochłaniaczy produktów ropopochodnych lub składniku zawieszin do sekwestracji dwutlenku węgla [10].

Innym alternatywnym sposobem zagospodarowania popiołów lotnych jest produkcja materiałów geopolimerowych. Od 2016 roku widoczny jest wyraźny wzrost zainteresowań różnych ośrodków naukowych badaniami nad otrzymaniem spoiwa geopolimerowego, a w konsekwencji betonu geopolimerowego. Związane jest to z dążeniami do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla z procesów przemysłowych. Biorąc pod uwagę fakt, że przemysł cementowy odpowiedzialny jest obecnie za ok. 7% antropogenicznej emisji CO₂, propozycja zastosowania materiałów geopolimerowych w budownictwie może pozwolić na istotne zmniejszenie obciążenia środowiska [59],[44]. Geopolimery są to nowoczesne, nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery glinokrzemianowe, o specyficznym składzie i właściwościach. Geopolimery składają się z długich łańcuchów kopolimerów tlenków glinu i krzemu oraz stabilizujących je kationów metali oraz związanej wody. Oprócz dobrze zdefiniowanych łańcuchów polimerycznych, w materiale występują z reguły różne przemieszane fazy, takie jak: tlenek krzemu, nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy oraz niekiedy wykrystalizowane glinokrzemiany typu zeolitowego. Niezbędnym wyjściowym składnikiem dla otrzymania cementu geopolimerowego są glinokrzemiany, których źródłem mogą być surowce naturalne lub odpady przemysłowe, głównie mielone żużle wielkopieczowe lub popioły lotne poddane aktywizacji wodorotlenkiem sodu lub potasu. Betony geopolimerowe odznaczają się wyższymi parametrami wytrzymałościowymi, lepszą odpornością ogniową, mniejszym skurczem i szybszym osiągnięciem wstępnej wytrzymałości mechanicznej [66].

Z roku na rok zmniejsza się ilość UPS oddanych na składowiska. Według danych Polskiej Unii Ubocznych Produktów Spalania za rok 2018, tylko 24% UPS-ów zostało niewykorzystanych gospodarczo, podczas gdy wg Emitora z roku 2011 było to jeszcze 41%. Nie wszystkie UPS-y są jednakowo cenne dla gospodarczego wykorzystania. Np. żużle fluidalne charakteryzują się gorszym składem chemicznym i większą różnorodnością w porównaniu do popiołów lotnych. Badania wykazały, że jednym ze sposobów zwiększenia wykorzystania tych materiałów i dostosowania ich do rosnących wymagań odbiorców jest ich frakcjonowanie. Separacja popiołów (dennych) jest wykonywana rzadziej niż separacja popiołów lotnych – kwalifikacja. Popioły kwalifikowane znajdują zastosowanie w budownictwie do wykonywania betonów o specjalnych właściwościach – samozagęszczalnych i wysokowartościowych, co jest wynikiem wysokiej drobnoziarnistości tego popiołu. Polepszeniu ulega w tym wypadku wytrzymałość mechaniczna betonu, zwiększeniu ulega odporność na korozję chlorkową i siarczanową,

następuje polepszenie rozlewności, zmniejszenie ilości wody zarobowej i oprawa własności reologicznych [8]. Natomiast skład popiołów lotnych uzależniony jest przede wszystkim od składu substancji mineralnej zawartej w węglu, rodzaju paleniska (pyłowe, fluidalne) oraz warunków prowadzenia procesu (sposób odsiarczania, temperatura, rozdrobnienie paliwa), który z kolei wpływa w dużym stopniu na zawartość części palnych w popiele lotnym.

Głównymi składnikami popiołów lotnych są: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O i K_2O pochodzące z rozkładu minerałów substancji mineralnej [49]. Popioły powstające ze spalania węgla i biomasy w zależności od jej pochodzenia (różne rodzaje słomy, odpady komunalne, łuski słonecznika lub proso, różne rodzaje drewna, w tym miska i wierzby energetycznej, itp.) różnią się składem chemicznym. Głównym składnikiem popiołów z węgla jest SiO_2 i Al_2O_3 , podczas gdy popioły z biomas charakteryzuje stosunkowo mały udział Al_2O_3 natomiast znaczny i zróżnicowany K_2O i Na_2O , oraz CaO . Obecność alkaliów wpływa na obniżenie ogniotrwałości materiałów. Istnieją jednak obszary zastosowań wysokotemperaturowych, w których wymóg wysokiej ogniotrwałości nie jest konieczny, natomiast istotną rolę odgrywa odporność korozyjna. Obiecująca jest w tym przypadku możliwość wykorzystania popiołów z pyłów węgla brunatnego do wytworzenia materiału ogniotrwałego do procesów gazyfikacji węgla. Dodatek 11% masowych popiołu pozwolił na uzyskanie materiału, którego własności wysokotemperaturowe i odporność korozyjna umożliwia jego zastosowanie w temperaturze do 1400°C . Jednocześnie rozwój innowacyjnych technik gazyfikacji pozwala na obniżenie temperatury procesu do 1300°C , skutkiem czego otrzymany materiał wytrzymuje takie warunki pracy. [25]

Mając na uwadze, iż każdy nowy sposób zagospodarowania odpadów może być korzystny zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i z punktu widzenia ochrony środowiska, szczególnie uzasadnione jest podejmowanie badań, które pozwolą na opracowanie nowych produktów do nowych zastosowań, wykorzystując jednocześnie zawarte w odpadach wartości. Działania zmierzające do opracowania innowacyjnego, bezcementowego betonu, w którym rolę cementu zastąpi spoiwo uzyskane z przetworzonych, alkalicznie aktywowanych odpadów wpisuje się w tematykę strategicznych badań podejmowanych w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie.

2.3 Witryfikacja

Jednym ze sposobów przetwarzania UPS jest zeszkliwienie, inaczej witryfikacja. Witryfikacja polega na podgrzaniu substancji do stanu półpłynnego (temperatury wyższej od temperatury

topienia eutektyk), a następnie na raptownym jej schłodzeniu, czego skutkiem jest wytworzenie trwałej i nieprzepuszczalnej, szklistej struktury. Skutkiem takiego postępowania jest powstanie ciała amorficznego lub częściowo amorficznego a częściowo krystalicznego, w którym składniki substancji, na przykład związki metali ciężkich, są szczelnie zamykane wewnątrz powstałej struktury, co uniemożliwia ich migrację do otoczenia. Substancje niebezpieczne są unieszkodliwiane zarówno przez wiązanie cząsteczek w strukturze krystalicznej powstającego szkliwa, jak i przez hermetyzację w ciele amorficznym. Pierwiastki takie jak fosfor, bor i krzem są trwale wiązane poprzez upłynnianie podczas nagrzewania do fazy ciekłej i po schłodzeniu stanowią integralną część sieci krystalicznej szkliwa. Składniki odpadów takie jak kobalt, ołów, sód, magnez, lit i cez ulegają hermetyzacji, uwięzione w strukturze sieci krystalicznej. Hermetyzacja w wyniku przenikania nietopliwych związków do sieci krystalicznej może zachodzić zarówno w trakcie nagrzewania rozdrobnionych odpadów, jak i podczas ich schładzania [17].

Powstający w wyniku przechłodzenia witrifikat jest ciałem amorficznym, przypominającym w swojej strukturze szkło – dlatego wielu autorów publikacji, zwłaszcza w języku angielskim, pisze o produktach używając sformułowania „zeszklenie”. Stopień amorfizacji lub przeciwnie krystalizacji zależy od morfologii (powstających mieszanin) i szybkości chłodzenia (przechłodzenia cieczy). Mówi się często o „szybkim schłodzeniu roztopionych tlenków”. Biorąc pod uwagę, że temperatury topnienia popiołów powęglowych przekraczają nawet 1400°C, tempo chłodzenia witrifikatu „na powietrzu”, tak jak to ma miejsce np. w hucie szkła, jest absolutnie wystarczające do otrzymania ciała, które będzie przynajmniej w części amorficzne.

Do najważniejszych procesów zachodzących podczas witrifikacji popiołów należą: topnienie oraz przemiany fazowe ciecz-szkło. Topnienie ciał stałych jest ważnym procesem dla przebiegu witrifikacji, ponieważ od temperatury topnienia zależy w zasadniczy sposób wydatek energetyczny na witrifikację.

Temperatury topnienia czystych tlenków (SiO_2 , Al_2O_3) wchodzących w skład popiołu mieszczą się w zakresie od 800 do 2800°C, jednak już mieszaniny eutektyczne tych tlenków posiadają temperatury wyraźnie niższe dochodzące do 1200 - 1800°C. Temperaturę topnienia popiołów można obniżać poprzez dodatek topników w postaci CaO czy FeO [19]. Jednak domieszkowanie lub mieszanie popiołów między sobą trzeba zawsze rozważać indywidualnie, ponieważ różne składniki zawsze oddziałują ze sobą, tworząc niektóre minerały ogniotrwałe (krzemionka, mullit, rutyl i kaolinit) oraz niskotopliwe eutektyki. Aby poprawić

charakterystyki lepkość-temperatura popiołu węglowego, mieszanie jest obiecującą metodą, dzięki której punkty topnienia mulitu i krzemionki o wysokim punkcie topnienia są przekształcane w niskotopliwe eutektyki. Generalizując, obfitość SiO_2 i Al_2O_3 jest niekorzystna dla płynności popiołu węglowego (podwyższa temperaturę topnienia), co zostało potwierdzone przez wielu badaczy, natomiast większa ilość CaO , Fe_2O_3 i MgO uważana jest za ważny czynnik obniżający temperatury spiekania i topnienia [47].

Temperatury stosowane w procesie witrifikacji popiołów energetycznych będą zatem zależały od składu morfologicznego węgla. Badania topliwości popiołów pochodzących z węgla polskich pozwoliły na wydzielenie popiołów łatwo topliwych, których temperatura topnienia t_b wyznaczona w atmosferze redukującej jest niższa od 1200°C , średnio topliwych o temperaturze topnienia t_b od 1200 do 1350°C oraz popiołów trudno topliwych, których temperatura topnienia jest większa od 1350°C [18]. Trzeba również pamiętać, że sam proces topnienia popiołów podzielony jest na cztery charakterystyczne temperatury (tab. nr 1). W przypadku wykonywania prób komorowych temperatura t_b (HT) będzie wystarczająca do osiągnięcia przetopu, natomiast w przypadku procesów ciągłych niezbędnym jest utrzymywanie temperatury płynięcia t_c (FT) lub obniżanie wartości tej temperatury za pomocą dodatków stopowych takich jak najbardziej popularna stłuczka szklana. Stłuczka szklana dostarcza krzemionkę i topniki takie jak NaO and CaO , zwiększając mechaniczną i chemiczną stabilność witrifikatu. Stłuczka szklana jest jednym z najbardziej popularnych dodatków do witrifikacji ze względu na swoją niską cenę (odpad) i dużą dostępność w każdej szerokości geograficznej. Do niewątpliwych zalet witrifikatów z UPS i odpadów (takich jak MSW) można zaliczyć ich wytrzymałość mechaniczną, niewielką chemiczną reaktywność i brak toksyczności.

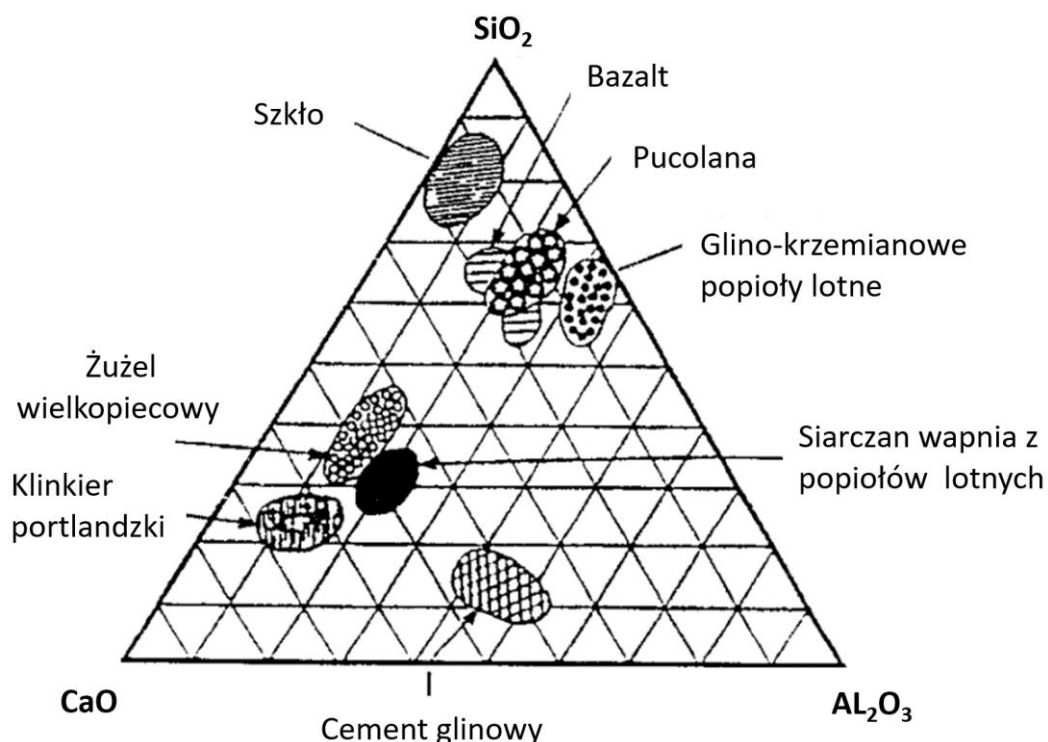
Tab. 1. Charakterystyczne temperatury w procesie topnienia popiołów. [18]

Norma		
PN-82/G-04535	PN ISO 540:2001	ASTM:D 1857-87
Temperatura		
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{F}$
spiekania t_s	–	–
mięknienia t_A	deformacji DT	deformacji DT
–	kuli ST	kuli ST
topnienia t_B	półkuli HT	półkuli HT
płynięcia t_C	płynięcia FT	płynięcia FT

Ponadto można stosunkowo łatwo modyfikować ich własności wprowadzając do ich struktury różne pierwiastki. Topnienie i kontrolowana krystalizacja odpadów zawierających SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; z dodatkiem CaO , MgO , MnO_2 , TiO_2 , Na_2O i K_2O pozwala na swobodne projektowanie

właściwości witrifikatów jak i samego procesu otrzymywania witrifikatów przypominających składem, wyglądem i parametrami skały naturalne (rys. 2).

Stosowanie dodatków stopowych może służyć: obniżeniu temperatury topnienia mieszaniny, uszczelnieniu samego witrifikatu w celu unieruchamiania pierwiastków niebezpiecznych, jak również takiemu zmodyfikowaniu właściwości fizykochemicznych, aby produkty znalazły dalsze gospodarcze zastosowanie [12].



Rys. 2. Główne wyodrębnione surowce kompozycji mieszanin SiO_2 , Al_2O_3 i CaO w układzie potrójnym [12].

Najważniejszymi zaletami procesu witrifikacji są:

- rozkład substancji organicznej – sanityzacja;
- "wbudowanie" w strukturę szkła substancji nieorganicznych i niebezpiecznych pierwiastków;
- redukcja objętości witrifikowanego materiału do 95 %;
- odporność uzyskanego produktu na działanie związków chemicznych i wody;
- duża różnorodność materiałów, które można poddać witrifikacji.

Proces witrifikacji jest z wielu powodów jedną z najbardziej obiecujących technik zagospodarowania odpadów. Uzyskany materiał szklisty posiada zadowalającą stabilność

chemiczną i może jednorodnie wprowadzić do swojej matrycy liczne pierwiastki toksyczne (m.in. metale ciężkie). Ma to ogromne znaczenie, ponieważ stałe odpady przemysłowe mają zwykle bardzo złożony skład chemiczny [9].

Jedyną, ale istotną wadą tej atrakcyjnej technologii jest wydatek energetyczny, wynikający z kosztu zeszklenia, który w niektórych technologiach jest droższy niż składowanie na składowiskach odpadów „innych niż niebezpieczne i obojętne” [64]. Sposobem na obniżenie kosztów ogólnych jest udoskonalenie technologii topnienia lub podniesienie wartości produktu (witryfikatu) poprzez modyfikację samego procesu i składu UPS. Innym ze sposobów obniżenia kosztów witryfikacji jest prowadzenie procesu bezpośrednio w czasie spopielenia substancji organicznej z wykorzystaniem ciepła w procesach energetycznych, co będzie przedmiotem dalszych rozważań.

2.4 Cel witryfikacji ubocznych produktów spalania



Rys. 3. Graficzne przedstawienie możliwości przekształcania odpadów, w tym energetycznych, za pomocą witryfikacji [15].

Produkcja energii i ciepła z paliw kopalnych i MSW prowadzi do postawiania dużych ilości odpadów (po części niebezpiecznych); największy w tym udział mają spalarnie śmieci. W

przypadku kotłów „wszystkopalnych” (miks paliwowy) i typowych spalarni odpadów udział ilościowy odpadów dochodzi do 32% [4]. W odpadach tych gromadzą się zarówno substancje pierwotne, jak i te powstałe w wyniku spalania. W wyniku spalania część związków ulega rozkładowi, ale powstają również nowe, cechujące się dużą zawartością metali ciężkich, dioksyn, stanowiące na dzień dzisiejszy pewne wyzwanie dla inżynierii środowiska. Ich bezpośrednie składowanie jest obecnie niemożliwe ze względu na niespełnianie norm dla odcieków wodnych (badanie wymywalności). I tu z pomocą przychodzi jedna z najbardziej skutecznych metod unieszkodliwiania odpadów, jaką jest witrifikacja.

Podstawowym celem prowadzenia procesów witrifikacji popiołów i odpadów energetycznych jest taka zmiana właściwości chemicznych, aby nabrały właściwości bezpiecznych dla środowiska (w przypadku składowania) lub takiej zmiany właściwości fizykochemicznych, aby mogły pełnić funkcję materiału lub substratu do kolejnych zastosowań w budownictwie i przemyśle – rys. 3.

Procesowi witrifikacji poddaje się najczęściej odpady niebezpieczne o charakterze nieorganicznym (lub zawierające niewielkie ilości związków organicznych), z których wymywają się rozpuszczalne związki chemiczne metali stanowiące substancje szkodliwe i zagrażające środowisku, takie jak:

- żużle, popioły i pyły z procesów termicznych (w tym z hutnictwa żelaza i stali, hutnictwa metali nieżelaznych, ze spalarni odpadów itp.),
- pyły i szlamy przemysłowe,
- popioły, pyły i szlamy z procesów oczyszczania gazów,
- odpady z procesów galwanicznych. [7]

Odpady poddane procesowi witrifikacji możemy wykorzystać na przykład jako kruszywo drogowe, kruszywo do budownictwa przemysłowego i robót inżynierskich, a także materiały budowlane, począwszy od kostki brukowej aż po bloczki do budownictwa przemysłowego. Jeżeli właściwości fizyczne nie pozwalają na ww. zastosowania, następuje przekształcenie odpadu niebezpiecznego do postaci odpadu bezpiecznego – spełniony zostaje warunek niskiej wymywalności substancji niebezpiecznych. Warto przy tym zauważyć, że witrifikacja do postaci ciała szklanego (w postaci przynajmniej ziaren lub bloków) spowoduje spełnienie warunków norm składowania z dużym zapasem (nawet do 3 miejsc po przecinku).

2.5 Zalety i wady procesu witryfikacji

Tab. 2. Wady i zalety poszczególnych technologii witryfikacji wraz z możliwymi aplikacjami odpadów[15].

	Metoda	Zalety	Wady	Zastosowanie
1	Palenisko z łukiem plazmowym o prądzie zmiennym	Wysoka stabilność w kontroli temperatury oraz innych warunków fizycznych i operacyjnych	Ograniczone zastosowanie w obróbce materiałów oraz wysokie koszty operacyjne.	Obróbka odpadów tlenku cynku pochodzących z pieca łukowego oraz odpadów zawierających stal i żelazo.
2	Plazma Mikrofalowa	Elektroda bezkontaktowa, brak zanieczyszczeń, blisko 100% dopasowania mocy	Mała wydajność	Algi spirulina, polietylen, odpady z elektroplaterii.
3	Piec obrotowy	Wysoka wydajność detoksykacji, duży potencjał rozwojowy. Materiał w piecu ulegnie deformacji, co spowoduje przejście w stan amorficzny tego materiału.	Strumienie pozostałości (odpadów) generowane podczas spalania w piecu obrotowym obejmują: żużel denny, pył lotny i ścieki z oczyszczania spalin.	Proces obróbki służący recyklingowi substancji nieorganicznych, oraz jako samodzielny proces witryfikacji.
4	Piec łukowy	Redukcja ilości gazów oraz większa możliwość kontroli obróbki spalin.	Konieczność opracowania technologii dla innowacyjnego procesu witryfikacji.	Przemysł metalowy oraz obróbka materiałów niebezpiecznych pochodzących z przemysłu.
5	Wielopaliwowy piec szklarski.	Dobre parametry szkła, zrecyklingowane zanieczyszczenia ze spalin.	Tworzenie szkła wymaga czasu i wiąże się z wysokimi kosztami utrzymania składników systemu.	Dotyczy ograniczonych typów odpadów niebezpiecznych.
6	Stałoprądowe palniki plazmowe z przesuniętym łukiem.	Elektrody grafitowe stanowią znacznie prostszą i tańszą alternatywę dla chłodzonych wodą palników.	Zanieczyszczenia wynikające z erozji elektrod.	Do obróbki proszków, takich jak popioły ze spalarni i produkty topnienia.
7	Stałoprądowe palniki plazmowe z nieprzes. łukiem.	Elektrody odporne na zużycie, zapewniają duży okres pracy.	Palniki zanieczyszczają produkty i charakteryzują się bardzo niskimi wydajnościami energetycznymi.	Służą do obróbki popiołów ze spalania, plastiku zbrojonego włóknami, sieci rybackich, szkła odpadowego i azbestu.
8	Indukcyjna na częstotliwości radiowej	Bez elektrod i brak zanieczyszczeń.	Praca na poziomie 100kW	Synteza wysokoczystego krzemu lub pigmentów dwutlenku tytanu oraz syntezy proszków.
9	Joule'a - piec do topnienia/witryfikacji	Obróbka odpadów in situ, korzystna do remediacji zanieczyszczonych miejsc, zanieczyszczenia są eliminowane za pomocą układu o dużej mocy.	Obiekty są kosztowne, koszty operacyjne zazwyczaj są wysokie, nie nadają się do wszystkich rodzajów odpadów, liczba jednostek zależy od specyfikacji topnika.	Do obróbki odpadów uranowych w przemyśle wydobywczym.
10	Mikrofalowa	Szybkie nagrzewanie materiałów, czyste i kontrolowalne źródło energii, temperatura może być zminimalizowana, wysoka redukcja objętości odpadów.	Wysoka konsumpcja energii elektrycznej	Odpady medyczne, obwody elektroniczne, odpady radioaktywne, odpady ze statków, opony gumowe oraz komponenty broni.
11	Piec elektryczny.	Ciepło jest dostarczane do zimnej pokrywki "cold cup", transfer konwekcyjny może odbywać się poprzez roztopiony topnik.	Ograniczone ze względu na kwestie ekonomiczne, ułatnianie się topnika oraz korozję elektrod i materiałów ogniotrwałych.	Witryfikacja odpadów radioaktywnych

Jakość witrifikatów jest sumą wielu czynników witrifikowanych odpadów takich jak: wielkości ziaren, zawartości wody, zawartości substancji organicznej, a przede wszystkim

składu morfologicznego i szybkości chłodzenia i innych. Jednakże sam proces witrafikacji uważany jest za najbezpieczniejszą metodę pozbywania się odpadów, w tym również niebezpiecznych. Do niewątpliwych zalet należy neutralizacja dużej ilości metali i jonów wewnątrz nieamorficznej sieci krystalicznej. Kolejną jest znaczne zmniejszenie objętościowe i brak dodatkowych produktów post-procesowych. Zwitryfikowany materiał nadaje się bezpośrednio do składowania na wysypisku zgodnie z decyzją Rady Europejskiej 2003/33/EC. Możliwe jest również zastosowanie użytkowe witrafikatów po spełnieniu norm branżowych.

Do największych wad tego procesu należy zaliczyć energochłonność, a także zazwyczaj wysoki koszt budowy instalacji; w niektórych przypadkach nie bez znaczenia jest też koszt topników (przy utylizacji bardzo niebezpiecznych odpadów może być powyżej 50% masy procesowej), lecz zazwyczaj zwraca się to z nawiązką z wyniku obniżenia temperatury procesu. Szczegóły dotyczące wad i zalet poszczególnych technologii zebrane zostały w tabeli 2.

2.6 Produkty witrafikacji i ich właściwości

Witrafikat posiadający strukturę szkła jest bardzo wszechstronnym materiałem do służącym do wytwarzania szerokiej gamy produktów w wielu dziedzinach gospodarki. Wykorzystanie witrafikatów pochodzących z odpadów jest bardzo bezpieczną i ekonomiczną formą zagospodarowania, nawet jeśli witrafikat jest tylko małą częścią ostatecznego produktu. Wyzwaniem technologicznym jest tu zmienny skład witrafikatu, co oznacza, że parametry procesu muszą być ponownie dobrane do każdego zastosowania. Witrafikat pochodzenia odpadowego nie będzie mógł być przeznaczony do zastosowań, gdzie wymagana jest wysoka przezroczystość, wynika to z dużej zawartości jonów metali przejściowych powodujących ściemnienie produktów końcowych.

W ostatnim czasie wprowadza się szeroką gamę ceramiki szklanej pochodzącej z UPS wykorzystując silną skłonność szkieł do dewitrafikacji. Ceramizacja osiągnięta jest w dwustopniowym procesie. Po uformowaniu produktu jest on nagrzewany do temperatury maksymalnego zarodkowania, a następnie do temperatury maksymalnego wzrostu kryształu i pozostawiany w każdej z tych temperatur przed powolnym schłodzeniem. Dla precyzyjnego określenia ww. temperatur należy dla każdego składu substratów przeprowadzić analizę termiczną DTA. Tak jak w przypadku metali wytrzymałość będzie rosła wraz ze wzrostem liczby jąder sieci mikrokrystalicznej tworzących ceramikę. Badania wykazały prawie trzykrotny wzrost wartości wytrzymałości na zginanie (od 90 do 240 MPa) i odporności na

pękanie (od 0,6 do 1,7 MPa) dla ceramiki szklanej w porównaniu do szkła macierzystego, wytworzonego w wyniku witrafikacji popiołów z MSW [16].

W ostatnich latach intensywnie rozwijają się badania nad różnego rodzaju powłokami ochronnymi. Pyły lotne powstające w procesach spalania mogą stanowić interesującą alternatywę w kompozycjach niektórych powłok nanoszonych lub stosowanych w wysokich temperaturach. Przykładem mogą być powłoki służące regeneracji komór baterii koksowniczych. Komory zbudowane z ogniotrwałych wyrobów krzemionkowych ulegają w czasie eksploatacji pękaniu, które przyspiesza proces niszczenia wyłożenia, a także skutkuje niekontrolowaną emisją gazów cieplarnianych. W celu eliminacji pęknięć stosowane są prowadzone na gorąco zabiegi natryskiwania mieszanek pyłowych, które spiekają się z wyłożeniem, zamykając spękania i likwidując drobne ubytki, lub też stosuje się tzw. „spawanie ceramiczne” tj. natryskiwanie mieszanki egzotermicznej powodującej nadtapianie materiału wyłożenia komory i jego zespolenie z ogniotrwałymi składnikami mieszanki. Wykorzystanie modyfikowanych pyłów ze spalania paliw alternatywnych i biomasy do wytworzenia wyżej opisanych powłok stanowi rozwiązanie innowacyjne. Należy zwrócić uwagę również na fakt, że powłoki mają charakter proekologiczny, związany z zagospodarowaniem pyłów elektrownianych, redukcją emisji CO₂ i redukcją ilości powstającej zgorzeliny.

W Japonii prowadzone są próby wytwarzania nieorganicznych włókien ze stopionego popiołu węglowego. Proces spalania węgla prowadzony jest w wirowej komorze spalania tak, aby na ścianach osadzała się jak największa ilość popiołu i żużla który następnie jest topiony i odprowadzany w fazie ciekłej. Następnie za pomocą rodmuchiowaczy formowane są pasma włókien ceramicznych. W trakcie prac badawczych wykazano, że dodatek CaCO₃ do wsadu popiołowego wpływa pozytywnie na proces powstawania włókien ceramicznych oraz umożliwia uzyskanie ultra cienkich włókien o średnicy 3µm. Skład chemiczny tych włókien można przedstawić w następujący sposób: SiO₂ 45%, Al₂O₃ 20%, oraz CaO 30%. [20]. Otrzymane w ten sposób materiały charakteryzują się wysoką odpornością na szoki temperaturowe i są odporne na pęknięcia nawet podczas szybkiego chłodzenia w wodzie po uprzednim rozgrzaniu w palniku gazowym. W procesie tym nie tracą również swojej sprężystości. Powstałe materiały ceramiczne mogą pracować w bezpieczny sposób do temperatury 1050°C. Może to być alternatywa dla szeroko stosowanych w budownictwie materiałów termoizolacyjnych na bazie włókien mineralnych wytwarzanych z bazaltu. Rynek wyrobów termoizolacyjnych jest bardzo duży i od wielu już lat nieustannie rośnie, co jest

związane z nieustannym dążeniem do obniżenia energochłonności wszelkiego rodzaju urządzeń, obiektów i procesów przemysłowych.

Były również prowadzone prace nad otrzymywaniem szkła piankowego (FGCM - Foam-Glass-Crystal Materials) przy wykorzystaniu szkła odpadowego oraz popiołów lotnych, stosowanymi w izolacjach termicznych i akustycznych. Do zalet takiego kompozytu strukturalnego należy kilkukrotny wzrost wytrzymałości mechanicznej względem samego szkła piankowego. Wtrącenia mogą też ograniczać transport ciepła przez promieniowanie (centra rozpraszania) i poprawiać parametry izolacyjne szkielek [21]. Samo wytwarzanie szkielek piankowych jest procesem dobrze poznany, natomiast celowe tworzenie w nich inkluzji krystalicznych, w celu poprawy ich właściwości termo-mechanicznych, jest procesem stosunkowo młodym. W materiałach opartych o typowe szkło na bazie krzemionki wytwarzanie faz krystalicznych może być związane z obecnością kwarcu reszkowego [22], który nie uległ witrifikacji. Dla typowych surowców drobnokrystalicznych wartość kwarcu reszkowego powinna wahać się w granicach 1-2 %, zaś dla grubokrystalicznych nie powinna przekraczać 6 %. Droga do otrzymania kompozytu może być następująca: po stopieniu surowców wyjściowych do kąpieli szklarskiej dodaje się stłuczkę szkła hartowanego, po czym następuje ujednorodnienie i spienienie tak przygotowanej zawiesiny. Ostatni etap przebiega w temperaturach nieprzekraczających 950°C. W tym celu wymagane są odpowiednie proporcje składników, głównie krzemionki i alkaliów stanowiących topniki - korzystne parametry wytrzymałościowe otrzymuje się przy odpowiednim uziarnieniu i rozmieszczeniu kryształów w matrycy szklanej. UPS-y są obiecującym materiałem na kompozyty typu FGCM – zwłaszcza, że głównym surowcem na kompozyty strukturalne jest tu materiał odpadowy, co pozwala włączyć produkcję tego typu materiałów w nowy nurt uwzględniający zrównoważony rozwój. Z punktu widzenia konsumpcji energii niższa temperatura wytwarzania FGCM na bazie produktów spalania (poniżej 950°C) jest korzystniejsza i jest znacząco niższa niż w przypadku otrzymywania szkła piankowego na bazie tylko stłuczki szklanej (1400-1500°C), a nawet popularnych technologii wytwarzania keramzytu (materiałów porowatych wytwarzanych z odpowiednich glin w temperaturze 1150-1200°C). Łącząc technologie temperaturowe z aktywacją alkaiczną i mechanicznym spienianiem można produkować szkła piankowe o dobrych parametrach wytrzymałościowych (do 6MPa odporności na ściskanie) z wykorzystaniem popiołów dennych MSW, ze spalania stałych odpadów komunalnych w temperaturze spiekania wynoszącej 800-900°C. Niska temperatura spiekania daje znakomite oszczędności energetyczne, a wysoki udział popiołów pozwala zredukować udział materiałów kopalnianych, wpisując się w obecny

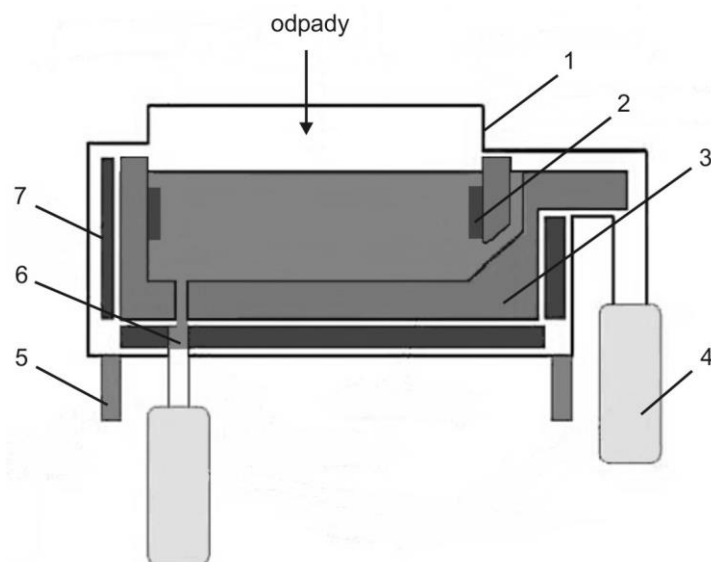
trend gospodarki obiegu zamkniętego. Pozyskane w ten sposób szkła piankowe charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną zgodną z normą EN 12457-2 [50].

Istnieją próby topnienia popiołu, żużla i dodatków korygujących przy takim skomponowaniu wsadu do pieca, aby produktem topnienia było tworzywo odpowiadające składem chemicznym i mineralogicznym wollastonitowi [57],[58]. Wollastonit jest surowcem szeroko stosowanym między innymi w przemysłach: ceramicznym, tworzyw sztucznych, spawalniczym i hutniczym. W przemyśle ceramicznym i tworzyw sztucznych wymagana jest duża czystość chemiczna i tutaj możliwości stosowania są mocno wątpliwe, ale wykorzystanie uzyskanego w ten sposób kruszywa wollastonitowego w hutnictwie i spawalnictwie jest bardzo realne. W hutnictwie wollastonit jest stosowany w procesie rafinacji stali, a w spawalnictwie jako topnik przy produkcji elektrod.

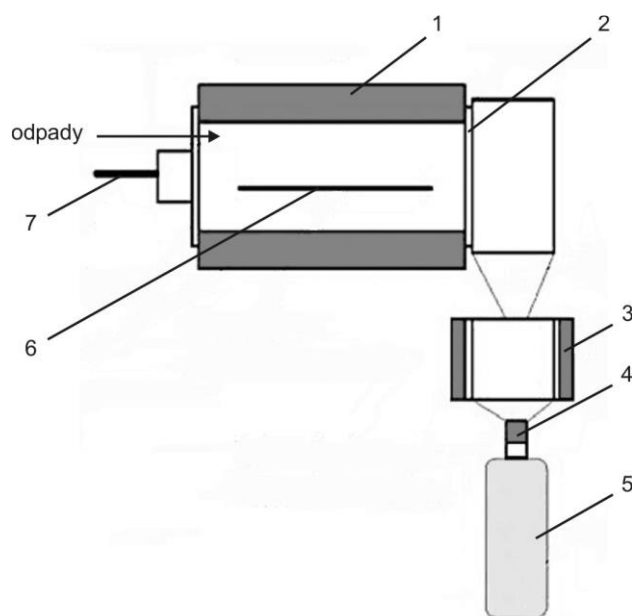
2.7 Przegląd metod witrifikacji UPS

Na początek przeglądu przedstawione zostaną dwie metody zaprezentowane przez International Atomic Energy Agency w 2006 r. [23]. Pierwsza z nich (rys. 4) polega na jednostopniowym podgrzewie przez bezpośrednie przepuszczenie prądu przez roztapianą substancję i podgrzaniu jej do temperatury 1300-1450°C, w której zachodzi upłynnienie roztapianej substancji. W instalacji tej zachodzi konieczność dodawania stłuczki szklanej w celu upłynnienia witrifikatu i jego spustu do pojemników. Może to być spowodowane brakiem podgrzewu spustów i zaworów spustowych (szybkie wychładzanie witrifikatu powoduje gęstnienie i czopowanie wylotów) a także lepkością roztopionej mieszaniny.

Druga metoda zaproponowana przez IAEA jest metodą dwustopniową (rys 5), używaną do witrifikacji odpadów niebezpiecznych bez stosowania topników. W metodzie tej w pierwszym stopniu używane są elektryczne elementy grzejne typu oporowego, natomiast na drugim stopniu, kiedy roztapiana substancja ma już charakter płynny lub półpłynny, zastosowany jest podgrzew indukcyjny. Zapewnia to efektywne podgrzanie, a przez to zmniejszenie lepkości witrifikatu przed spustem do pojemnika. Zaproponowana metoda przypomina tą, która zastosowana została w stanowisku badawczym (IEn), z tą różnicą że zarówno pierwszy jak i drugi stopień został wykonany z wykorzystaniem elementów grzejnych, oporowych.



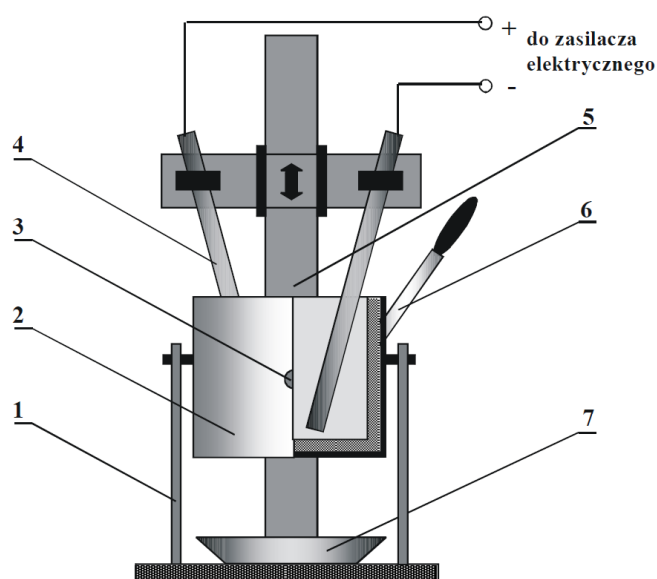
Rys. 4. Jednostopniowa instalacja do zeszkliwienia odpadów. 1 - obudowa zbiornika, 2 - elektrody, 3 - wykładzina żaroodporna, 4 - zbiornik, 5 - przechyłnia, 6 - kanał spustowy, 7 - przegrody chłodzące. [23]



Rys. 5. Dwustopniowa instalacja do zeszkliwienia odpadów: 1 - płaszcz grzejny, 2 - kołnierz izolacyjny, 3 - nagrzewnica indukcyjna, 4 - zawór spustowy, 5 - zbiornik, 6 - belka, 7 - układ napędowy. [23]

Bardzo prostą i skuteczną metodę witrafikacji zaproponował W. Kordylewski w swojej pracy badawczej nad przetapianiem popiołów pochodzących ze spalania z węgla brunatnego z elektrowni Turów (KWB Turoszów) i ze spalania węgla kamiennego pochodzącego z KWK

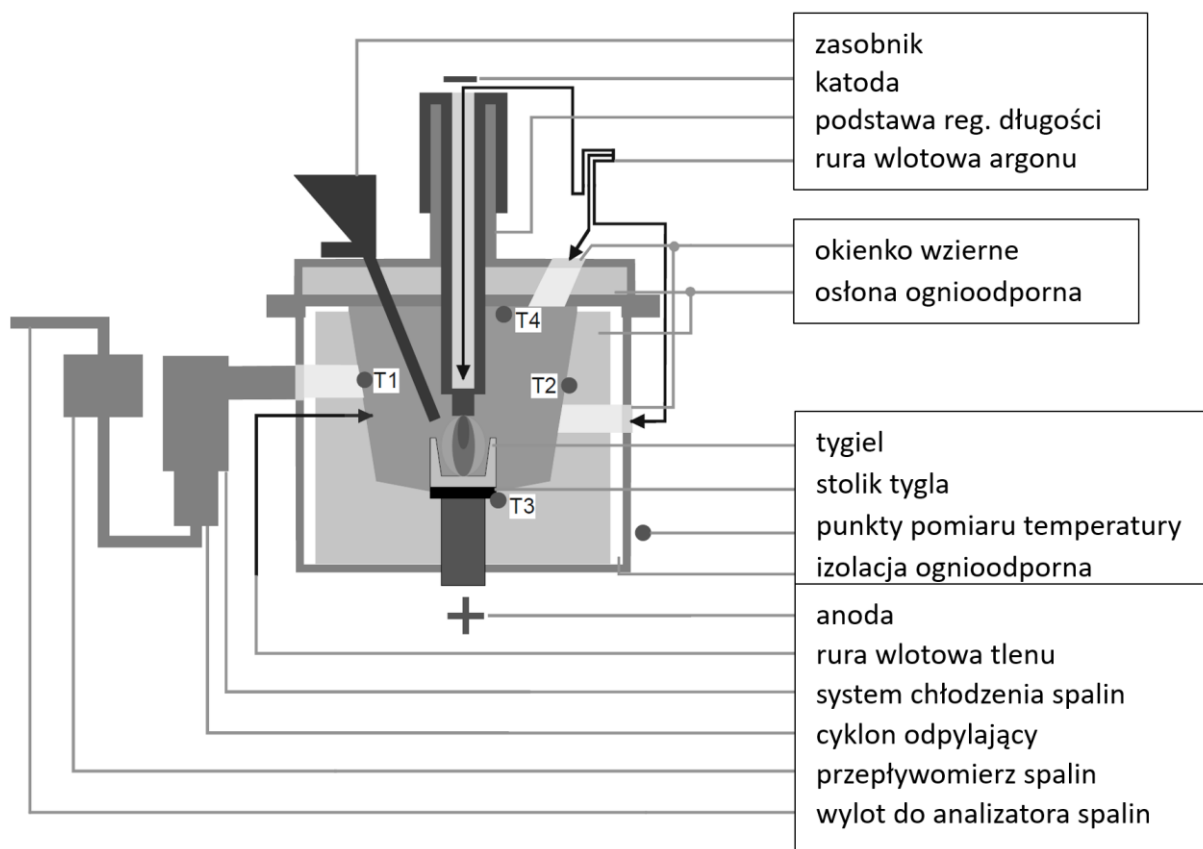
Sośnica. W metodzie tej tak jak w pierwszej prezentowanej wykorzystano metodę grzania oporowego (metoda Joule'a) – rys. 6. Jako źródło prądu zastosowano spawarkę elektryczną o mocy 20kW. Ponieważ przetapiane popioły posiadały tu zbyt duży opór elektryczny, aby wywołać odpowiedni przepływ prądu przy napięciu zasilania 75V, konieczne okazało się zastosowanie elementu grafitowego przewodzącego na dnie naczynia, aby zapoczątkować proces topnienia. Dla metody tej w skali laboratoryjnej zapotrzebowanie energii na witrifikację 100 g popiołu obliczono na 0,45 MJ (dla 100 g popiołu), co daje wartość energii zużytej na poziomie 4,5 MJ/kg popiołu.



Rys. 6. Schemat stanowiska badawczego do przetapiania popiołu: 1 – stojak, 2 – tygiel z wymurówką, 3 – otwór do odprowadzania ciekłej szlaki, 4 – elektroda, 5 – ruchomy statyw, 6 – uchwyty, 7 – wanna spustowa [4].

J. Bień zaproponował bardzo ciekawą metodę i stanowisko badawcze [24] do badania procesów witrifikacji popiołów i żużli ze spopielenia odpadów, spalania odpadów komunalnych, osadów ściekowych, przemysłowych i niebezpiecznych. W celu obniżania temperatury topnienia substratów użyto topnika bogatego w CaO i frakcję węglanową pochodzącą z przemysłu cynkowo-ołowiowego – 20%. Eksperyment przeprowadzano przy użyciu plazmowego pieca łukowego (rys. 7) - nośnikiem plazmy w tym przypadku był gaz szlachetny, argon, co ma niewątpliwie i tę zaletę, że pozwala na inertyzację procesu. Palnik plazmowy zasilany jest w tym przypadku prądem stałym. Przy zastosowaniu palnika plazmowego, czas przeprowadzania eksperymentu aż do roztopienia wynosi zaledwie 15 minut. Dla porównania, podczas eksperymentów w IEn przy zastosowaniu zarówno elementów termooporowych jak i palnika

gazowego czas dojścia do temperatury przetapiania popiołów 1400°C wynosił 1-2h, a czas całej próby - 4h.

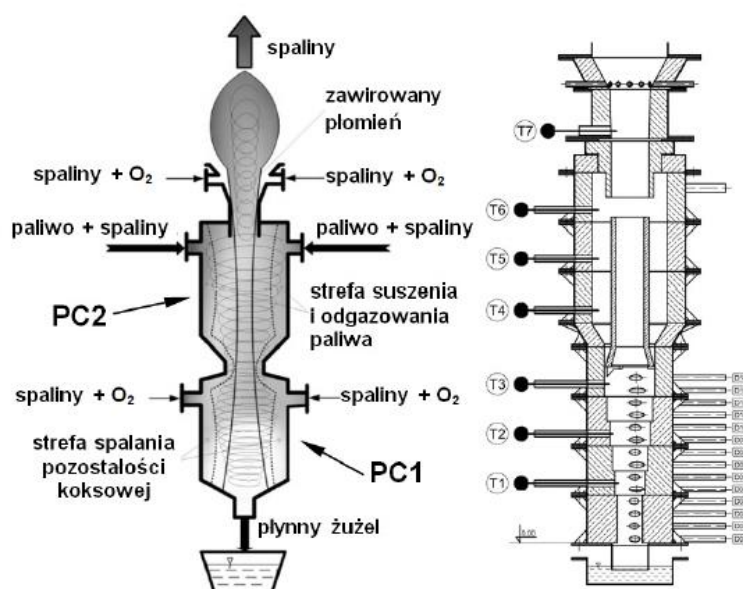


Rys. 7. Schemat budowy stanowiska do prób witrafikacji z użyciem palnika plazmowego [24].

Technologia plazmowa jest bardzo obiecującą technologią wykorzystywaną w procesach witrafikacji (zwłaszcza odpadów niebezpiecznych). Temperatura plazmy 5000°C-10000°C pozwala na szybkie dostarczenie energii do witrafikowanego materiału i jest daleko powyżej każdej ze znanych temperatur topnienia dla substancji mineralnych wchodzących w skład popiołów. Jej wadą w przypadku badań laboratoryjnych jest potrzeba stałej obserwacji (co umożliwia wizjer ze szkła kwarcowego) i potrzeba stosowania droższych, odpornych na działanie wyższej temperatury naczyń, np. grafitowych. Dodatkową wadą, przy stosowaniu technologii w skali przemysłowej, może być użycie gazu szlachetnego – argonu. Jednak w przypadku palników przemysłowych stosuje się również azot, a nawet sprężone powietrze.

R. Zarzycki [25] jako sposób na jednoczesną produkcję ciepła dla procesów energetycznych i witrafikację popiołów zaproponował koncepcję cyklonowej komory spalania (rys 8). Miałaby ona stanowić rodzaj przedpaleniska dla kotła energetycznego z możliwością ciekłego

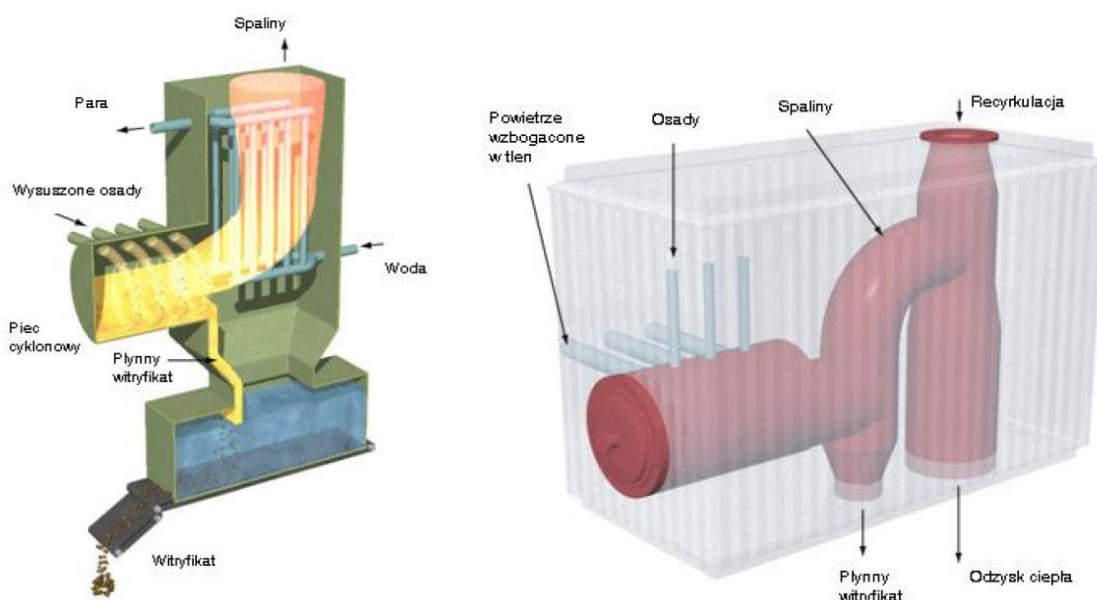
odprowadzania żużla. Koncepcja ta jest zbieżna z koncepcją stanowiska do ciekłego odprowadzania żużla rozwijanego w niniejszej pracy doktorskiej. W porównaniu do dwóch poprzednich stanowisk umożliwia ono pracę ciągłą. Wykorzystanie energii chemicznej paliwa w procesie witrifikacji oraz do zasilania np. kotła pyłowego gorącymi, palnymi gazami pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie energii oraz znaczące obniżenie jednostkowych kosztów procesu, w porównaniu z metodami „elektrycznymi”. Popiół do stanowiska wprowadzany jest dwójako - jako pozostałość z procesu spalania pyłowego paliwa węglowego i jako dodatkowy strumień popiołu (analogicznie jak w opisywanym w dalszej części pracy stanowisku IEn 1MW), wprowadzany pneumatycznie do zawirowanego strumienia. W efekcie następuje jego szybkie zmiękczenie i osiadanie na gorących, rozgrzanych do temperatury powyżej temperatury płynięcia popiołu ściankach komory poprzez siłę odśrodkową wirującego strumienia w komorze spalania. Potem następuje dalsze jego wygrzewanie i grawitacyjne spływanie do dolnej części komory cyklonowej - do suchej lub mokrej wanny odżuźlacza. Sama komora stanowiska cyklonowego podzielona jest na dwie części rozdzielone przewężeniem, w których: w górnej następuje proces odgazowywania i spalania części lotnych, w dolnej następuje dopalenie pozostałości koksowej z węgla. Komora taka po przeskalowaniu mogłaby współpracować z kotłem energetycznym, zapewniając stabilne utrzymanie znacznie obniżonego minimum technicznego i jednoczesną produkcję witrifikatów. Dla zapewnienia pracy kotła z maksymalną mocą ilość komór musiałaby ulec multiplikacji.



Rys. 8. Schemat paleniska cyklonowego

2.8 Przykłady technologii przemysłowych z wykorzystaniem procesu witrafikacji

Według J. D. Bienia [3] jedną z najbardziej znanych technologii wykorzystującej proces witrafikacji odpadów jest technologia **GlassPack®** opracowana przez przedsiębiorstwo Minergy, które jest częścią koncernu energetycznego Wisconsin Energy Corporation. Jej głównym przeznaczeniem jest witrafikacja odpadów z przemysłu papierniczego, a kluczowym elementem jest piec cyklonowy, w którym odpady są współspalane z paliwem zasadniczym jakim może być węgiel lub gaz. Produktem tej technologii jest witrafikat stosowany jako materiał ścierny, materiał do piaskowania i składnik mas bitumicznych. Instalacja uruchomiona w 1998 roku, w Neenah w stanie Wisconsin w USA, składa się z dwóch pieców cyklonowych (rys 9), które umożliwiają przeróbkę 1300 Mg/d osadów papierniczych w skali roku przetwarzającą 350 tys. Mg/a. W wyniku procesu szklwienia wytwarzane jest dobowo około 200 ton witrafikatu.



Rys. 9. Przekrój pieca cyklonowego - technologia GlassPack® - po lewej, po prawej spalanie tlenowe osadów ściekowych.[3]

Bazując na doświadczeniach z witrafikacji odpadów papierniczych firma Minergy opracowała na podstawie tego samego pieca cyklonowego technologię do witrafikacji osadów ściekowych, którą również określano mianem GlassPack® (rys. 10) z tą różnicą, że w drugim przypadku zdecydowano się na spalanie w atmosferze wzbogaconej w tlen, w celu ograniczenia emisji NO_x, CO i związków organicznych – w atmosferze wzbogaconej w tlen ulegają one spalaniu. Temperatura procesu kształtuje się w granicach 1315-1480°C, przekraczając tym samym

Certyd® Opracowanie własnej autorskiej technologii wytwarzania kruszywa

W warunkach technologicznych, popioły po odpowiednim wysuszeniu i podgrzaniu w postaci granulatu są podawane porcjami przez układ dozujący do pieca obrotowego, w którym ulegają spiekaniu w temperaturze 1000 – 1200 °C. Proces dozowania i zapłonu powtarza się cyklicznie. Dzięki pochyleniu osi pieca i jego ruchowi obrotowemu spiekający się wsad oraz gorące spaliny przesuwają się do głowicy odbiorczej pieca, stanowiącej jednocześnie początek chłodnika. W głowicy rozdziela się strumień gorących spalin (temperatura 500 ÷ 1000 °C) od strumienia gorącego, spieczonego wypadu. Następnie wypad jest poddawany rozfrakcjonowaniu i ewentualnemu przekruszeniu – stąd jako produkt otrzymywana jest cała gama uziarnienia (rys. 11) – od drobnego piasku, poprzez żwir, aż do otoczków kilkucentymetrowych, poddawanych sortowaniu i sprzedawanych jako odrębne produkty.

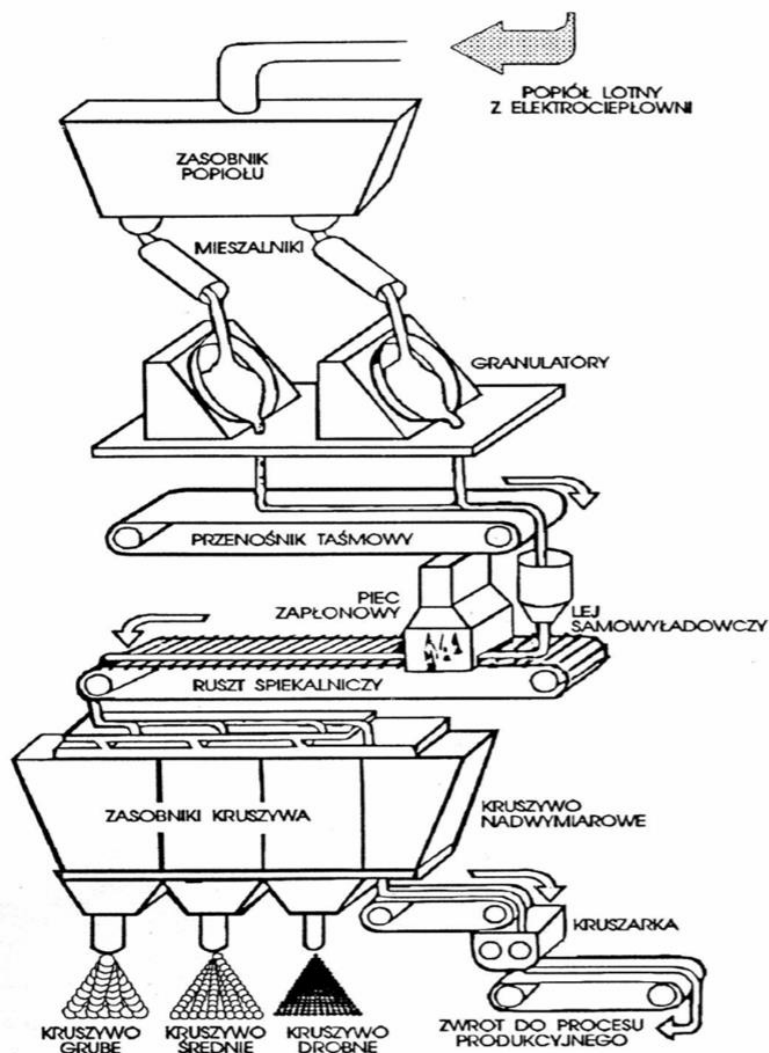


Rys. 11. Różnorodne uziarnienie Certytu.

Otrzymany granulat zawiera dużą ilość substancji szklistej i stopionej, szczególnie we wnętrzu ziaren, która otulona jest jaśniejszą otoczką tlenkową. Ziarna kruszywa otrzymane w takich warunkach mają bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną, śladowe pierwiastki i ewentualne inne zanieczyszczenia są trwale związane w fazie szklistej wnętrza ziaren, a wymywalność pierwiastków mieści się w granicach dopuszczalnych norm. Dzięki temu kruszywo jest bezpieczne, lekkie i niezwykle wytrzymałe - odporność na miażdżenie powyżej 5 MPa. Na uwagę zasługuje fakt, że przy gęstości nasypowej 600 – 750 kg/m³ bez problemu uzyskuje się z jego zastosowaniem betony lekkie o gęstości od 1400 kg/m³ (na ogół betony na kruszywach naturalnych mają gęstość 2400 – 2800 kg/m³). Certyd ma niską przewodność cieplną - współczynnik przewodzenia ciepła $\lambda = 0,16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ – dlatego jest chętnie używany do produkcji bloczków do murowania ścian.

Pollytag®. POLLYTAG S.A. w Gdańsku od 1994 r. jest producentem lekkiego kruszywa popiołoporytowego o nazwie handlowej Pollytag® i jest obecnie jedynym przedsiębiorstwem w Europie produkującym tego typu kruszywo. Produkcja wynosi 90 tys. Mg/a. Lekkie

kruszywo popiołoporytowe Pollytag (lightweight aggregate) powstaje przez granulowanie i spiekanie popiołu lotnego w temperaturze 1000-1350°C. Proces technologiczny pokazany został na rysunku 12.



Rys. 12. Proces technologiczny wytwarzania popiołoporytu Pollytag® [46]

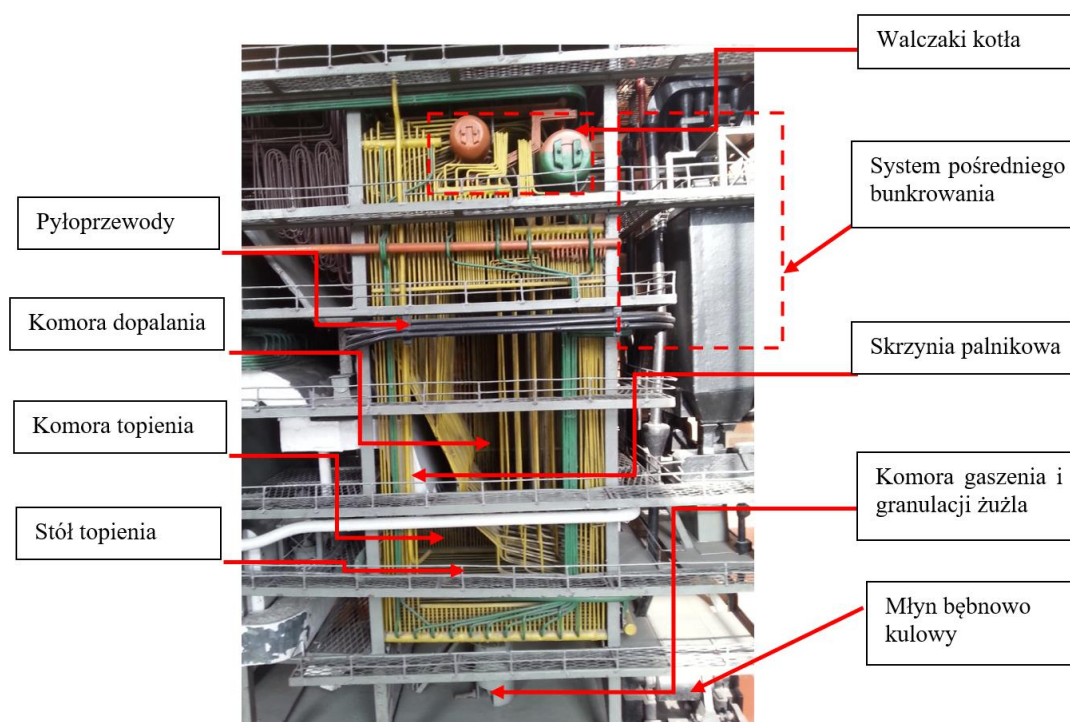
Podstawowym surowcem jest popiół lotny, uboczny produkt powstający w procesie spalania w Elektrociepłowni Wybrzeże, dlatego skład morfologiczny podawany przez producenta jest niemal identyczny jak typowych popiołów powęglowych. Uziarnienie handlowe wynosi: 0,5-4mm, 2-5mm, 4-8mm, 6-12mm. Wytrzymałość na ściskanie wg danych producenta do 10MPa – wg certyfikatu powyżej 5MPa. Gęstość nasypowa w stanie luźnym 680-710±15 kg/m³. Kruszywo Pollytag® jest bardzo cennym składnikiem betonów ze względu na dużą wytrzymałość betonów z udziałem tego kruszywa - do 60 MPa [46] - i redukcję masy

własnej konstrukcji, co ma niebagatelne znaczenie w przypadku przęseł mostowych, gdzie masa własna betonu jest jednocześnie obciążeniem konstrukcji. Przy zastosowaniu betonów lekkich z wykorzystaniem kruszyw jw. możliwe jest zmniejszenie masy płyt konstrukcyjnych nawet o 40% [43].

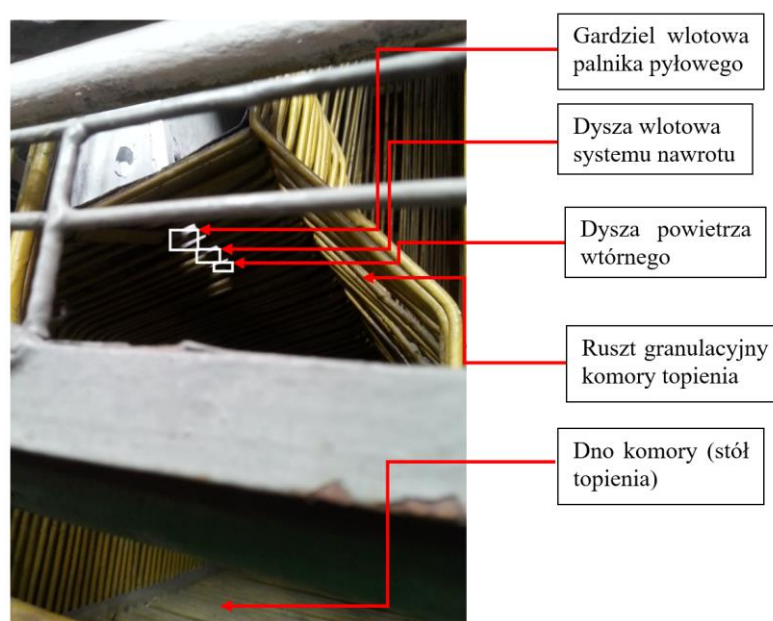
Omawiając różne technologie produkcji witrifikatów popiołowych, nie sposób nie wspomnieć o kotłach z ciekłym odprowadzaniem żużla. Jest to generalnie część kotłów węglowych w technologii pyłowej, w których komora spalania została ukształtowana w sposób umożliwiający ciekłe odprowadzanie popiołu w postaci płynącej roztopionej masy, gaszonej w wodzie lub inny sposób. Warunkiem prowadzenia procesu jest utrzymywanie wysokiej temperatury, powyżej temperatury płynięcia popiołu charakterystycznej dla każdego węgla spalanego w danym kotle, w części komory spalania zwanej komorą topienia. Zaletą tych kotłów jest na pewno możliwość spalania węgla wysokopopiołowych, natomiast istotną wadą jest mała elastyczność energetyczna „w dół”, ponieważ istnieje ryzyko zaniku procesu płynięcia z powodu obniżenia mocy kotła. Inną istotną wadą może być produkcja dużych ilości tlenków azotu, jeśli komora spalania nie jest wyposażona w odpowiednią ilość dysz do regulacji stężenia tlenu. Ilość popiołu, który można odseparować w ten sposób od spalin zależy od kilku czynników: kształtu palnika i dolnej części komory spalania. Dla komór ukształtowanych w kształt cyklonu wynosi: cyklon poziomy - do 90%, cyklon przedni - do 80%, cyklon pionowy - do ok. 70 %. Dla kotłów z komorą przewężoną będzie to około 50%, a dla komór bez przewężenia 30-40%. Do uzyskania wysokiego stopnia separacji popiołu nawet w kotłach z komorą cykloidalną, niezbędny jest separator rurowy, oddzielający komorę topienia od komory dopalania. Dla uzyskania efektu płynięcia popiołu niezbędne jest również utrzymywanie temperatury w komorze topienia powyżej temperatury płynięcia popiołu. [45] Biorąc pod uwagę fakt, że czas przebywania cząstek w komorze topienia jest krótki i wynika z prędkości strumienia spalin, zawirowania i wielkości komory, wysoka temperatura spalania w tej części komory jest elementem sprzyjającym osadzaniu się popiołu, z powodu dużego przekroczenia temperatury mięknięcia popiołu; popiół suchy – nie rozmiękczone – nie będzie osadzał się na ściankach komór i wymienników. Ograniczeniem jest tu oczywiście wytrzymałość temperaturowa (odporność ogniowa) ścian kotła, które są zazwyczaj albo wyłożone materiałem ceramicznym (np. masą chromitową) albo zalane wcześniej stopionym popiołem, tworzącym rodzaj osłony ogniowej dla elementów stalowych kotła. Kotły z płynnym odprowadzeniem żużla były w przeszłości często spotykane w energetyce niemieckiej.

W polskiej energetyce zawodowej również znane są przykłady kotłów z ciekłym odprowadzaniem żużla przeznaczonym do spalania paliw o dużej zawartości popiołu. Najdłużej

pracującym kotłem tego typu były kotły typu Skoda OP 130 – 2szt. Ostatni pracował jeszcze w roku 2019 w EC Fortum Zabrze. Komora paleniskowa w kotłach tego typu podzielona jest zgodnie z zasadami jw. na dwie części – komorę topienia i komorę dopalania (rys.13) z ekranem dwustronnie opromieniowanym wykonanym z rur parownika.



Rys. 13. Model komory paleniskowej kotła Skoda 130t/h w EC Zabrze [39]



Rys. 14. Model komory topienia z palnikami stropowymi [39]

Dolna część komory paleniskowej jest orurowana i chłodzona, dzięki czemu kocioł może odprowadzać żużel w postaci płynnej. Dno komory wyłożone jest betonem ogniotrwałym, którym ukształtowane są powierzchnie o ściśle określonych spadkach około 2% skosu od ścian ekranowych w stronę otworu spustowego.

Ekran dwustronnie opromieniowany oddzielający część radiacyjną komory topienia od komory dopalającej w górnej części konwekcyjnej, jest w dolnej części rusztem granulacyjnym, na którym osadza się największa ilość żużla i popiołu (rys. 14). Specjalna konstrukcja rur giętych w charakterystycznym, powtarzalnym kształcie wspomaga aerodynamiczną separację, gdzie stopień wychwytu oscyluje w granicach 30÷50% lotnego popiołu. Na rysunku pokazano również umiejscowienie gardzieli wylotowych palników stropowych i dysz powietrza wtórnego zasilających komorę topienia mieszkanką pyłowo-powietrzną wysokiej koncentracji. Komora ma możliwość pracy w trybie akumulacji popiołu, do 2h, z zaniżoną mocą kotła - do czasu zebrania się w dolnej części odpowiedniej ilości popiołu. Na skutek oporu cieplnego górna jej część popiołu roztopia się i zaczyna płynąć po stole topienia (2% nachylenia) do otworu spustowego. Specjalnie ukształtowany nawis i duża lepkość roztopionego popiołu powoduje, że roztopiony opada powoli w postaci sopli i wpada bezpośrednio do wody basenu gaszącego (rys. 15), gdzie poddawany jest rozkruszaniu, a następnie transportowany wraz z wodą do odstojnika. [39]



Rys. 15. Sople roztopionego popiołu wpadające do basenu gaszącego, wodnego [39].

Popiół gaszony wg tej technologii jest wysokiej jakości – ma strukturę szklaną i był wykorzystywany do produkcji materiałów ściernych. Wydajność szacunkowa przy węglu o 20% zawartości popiołu wynosiła ok. 2 Mg/h dla jednego kotła przy pełnej mocy cieplnej.

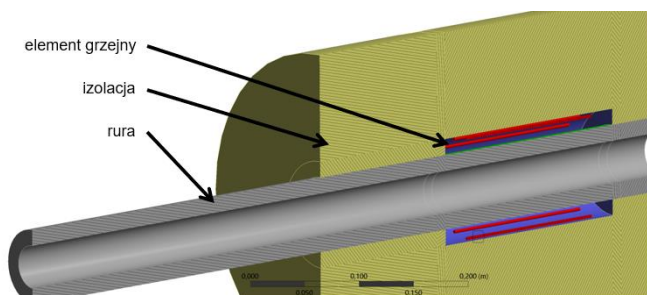
3. BUDOWA STANOWISK DO PRZYGOTOWYWANIA I ZMIANY PARAMETRÓW WITRYFIKATÓW

3.1 Stanowisko do przetapiania popiołu i zmiany sposobu chłodzenia

Prace badawcze nad możliwością otrzymywania witryfikatów z popiołów energetycznych rozpoczęły się w Instytucie Energetyki od opracowania stanowiska badawczego w małej skali, w oparciu o elektryczne elementy grzejne typu oporowego. Choć początkowo zakładano, że będzie to stanowisko z jednostopniowym ogrzewaniem próbki, wersja finalna zbliżyła się budową do dwustopniowej z rys. 5. W pierwszej koncepcji reaktora badawczego składającego się z poziomej cylindrycznej komory topienia zakładano doprowadzanie ciepła za pomocą dwóch pół-cylindrycznych grzałek elektrycznych - superkantalowych®. W konstrukcji komory topienia zastosowano rurę ceramiczną wykonaną z węgliku krzemu o wysokiej wytrzymałości termicznej (do 1600°C) oraz dużej odporności na szoki temperaturowe, zaślepionej obustronnie korkami ceramicznymi.

Koncepcja stanowiska badawczego opracowana została na podstawie przeprowadzonych obliczeń numerycznych pracy „reaktora topienia popiołów”. Symulacje te umożliwiły dobór odpowiednich elementów stanowiska badawczego – ceramicznej rury topienia o odpowiedniej odporności temperaturowej oraz grzałek elektrycznych o odpowiedniej mocy.

Symulacja uwzględniła wymianę ciepła przez przewodzenie, konwekcję oraz promieniowanie. Ruch powietrza w rurze nie został odwzorowany, podobnie jak przepływ stopionego popiołu w rurze – zamodelowane zostały wyłącznie elementy konstrukcyjne układu, tj. rura ceramiczna z węgliku krzemu, elementy izolacyjne i elementy grzejne jak na rysunku 16.



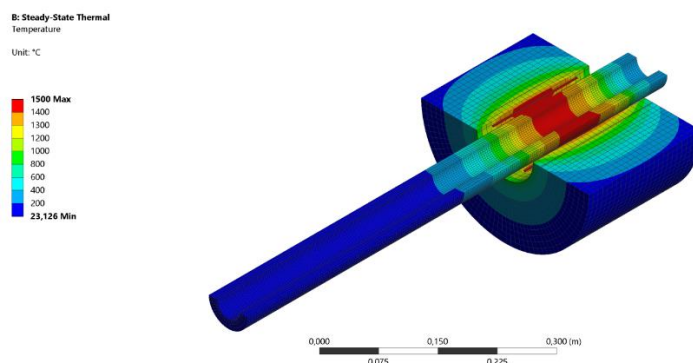
Rys. 16. Koncepcja stanowiska badawczego - główne elementy [39].

Elementy grzejne, jedyne źródło ciepła w urządzeniu, są reprezentowane w modelu przez 16 równomiernie rozłożonych po obwodzie walców o średnicy podstawy 3 mm i wysokości 150 mm – rysunki: 17-20 - modele. Temperatura elementu grzejnego jest parametrem wsadowym, a zapotrzebowanie na moc układu jest liczone jako moc konieczna do utrzymania zadanej temperatury w całej objętości elementów grzejnych. Ciepło opuszcza elementy grzejne układu poprzez promieniowanie (pominięto udział konwekcji przez fakt, iż zadawane temperatury są wysokie, tj. znajdują się w zakresie 1000-1500°C), które pada na część powierzchni zewnętrznej rury oraz wewnętrznej izolacji. Współczynnik emisyjności powierzchni elementów grzejnych, podobnie jak wszystkich innych powierzchni, ustalono na 0,9. Przewodność cieplną dla ściany rury przyjęto 4 W/mK, zaś dla izolacji 0,3 W/mK. Ciepło opuszcza układ jego zewnętrznymi powierzchniami przez konwekcję do otoczenia o temperaturze 22°C, przy współczynniku przejmowania ciepła równym 10 W/m²K. Uwzględniono także stratę ciepła przez promieniowanie emitowane do otoczenia z powierzchni gorętszej strony rury (lub powierzchni jej odpowiadającej – *vide* zewnętrzne powierzchnie korka w opisanym dalej wariantcie UTP4). Obliczenia numeryczne wykonano przy użyciu programu Ansys Mechanical w wersji 18.

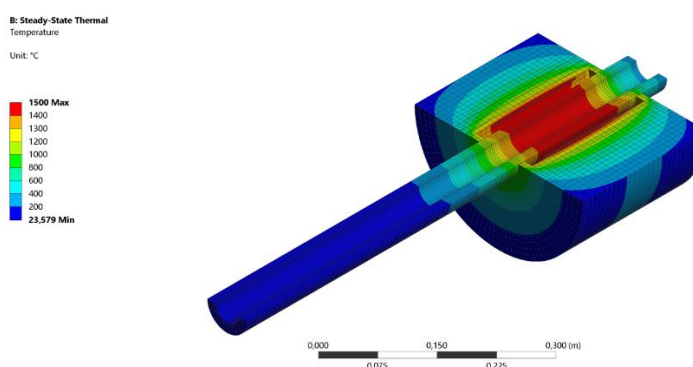
W celu określenia profilu temperatury wewnątrz urządzenia oraz oszacowania zapotrzebowania na energię elektryczną podczas jego pracy stworzono komputerowy model w 4 wariantach. Różnią się one między sobą ilością i sposobem usytuowania izolacji; położenie, oraz rozmiar elementów grzejnych i rury (odpowiednio o długości 150 i 750 mm) pozostają niezmiennie. Grubość izolacji w przekroju elementów grzejnych wynosi 100 mm.

W wariantcie UTP1 izolacja ma długość 200 mm i jest oddalona o 55 mm od gorącego końca (gorący koniec rury znajduje się w odległości 750 mm od jej zimnego końca, tj. wlotu). Izolacja i rura nie stykają się. W wariantcie UTP2 izolacja ma długość 220 mm, przy czym dodatkowe 10 mm (w stosunku do wariantu UTP1) po każdej stronie przylega do zewnętrznej ściany rury, oddzielając elementy grzejne od bezpośredniego kontaktu z otoczeniem. Izolacja jest oddalona od gorącego końca rury o 45 mm. W wariantcie UTP3 izolacja ma długość 400 mm i jest oddalona o 5 mm od gorącego końca rury. W wariantcie UTP4 izolacja ma długość 430 mm i jest oddalona o 25 mm od gorącego końca rury, przy czym izolacja sięga dalej niż rura. Ponadto gorący koniec rury jest zatkany korkiem (wykonanym z materiału izolacyjnego) tak, że średnica zewnętrzna rury, średnica wewnętrzna otworu izolacji i średnica korpusu korka są sobie równe.

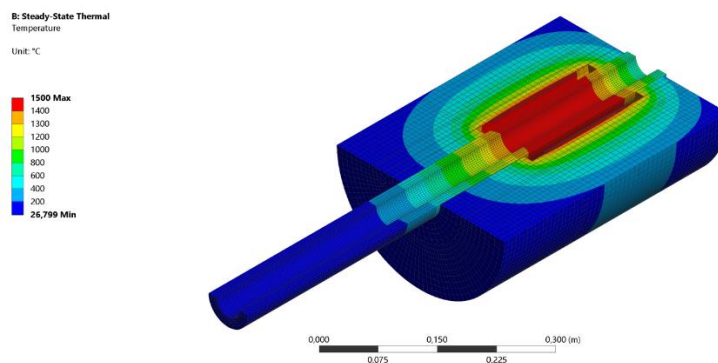
Przekroje przez urządzenie prezentowane poniżej pokazują pole temperatury w poszczególnych wariantach obliczeniowych oraz dają pogląd na różnice konstrukcyjne między nimi. Temperatura elementów grzejnych wynosi 1500°C.



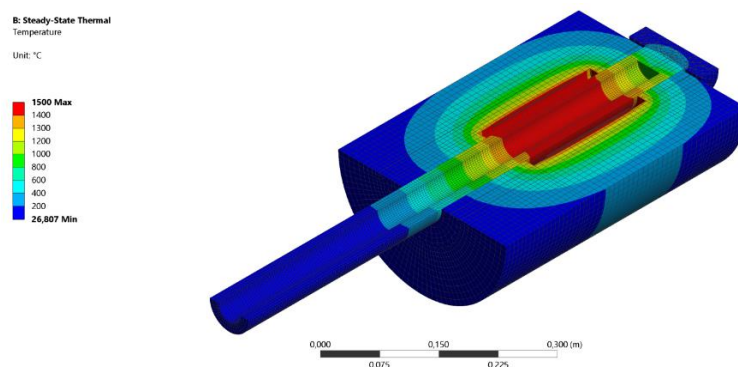
Rys. 17. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP1 [39]



Rys. 18. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP2 [39]

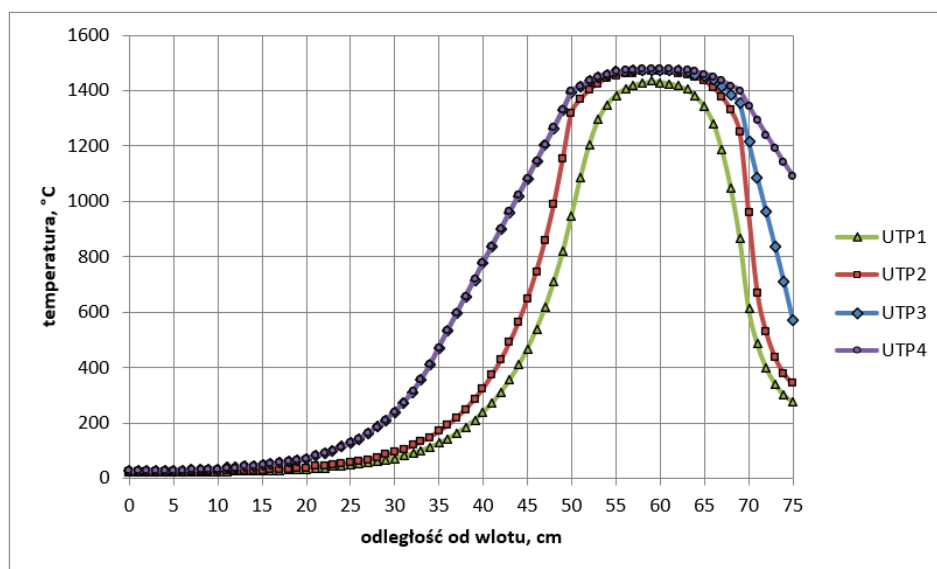


Rys. 19. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP3 [39]



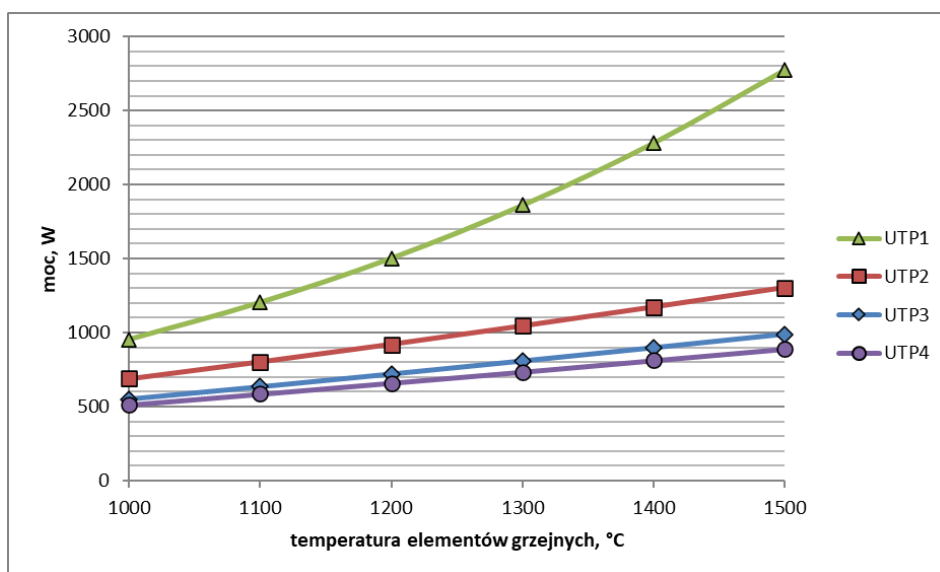
Rys. 20. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP4 [39]

Na wykresie poniżej przedstawiono rozkład temperatury wzdłuż linii biegnącej po zewnętrznej powierzchni rury. Odległość przedstawiona na osi odciętych liczona jest od strony wlotu. Zależność temperatury od położenia punktu pomiarowego względem początku rury pokazano dla wszystkich rozpatrywanych wariantów dla temperatury elementu grzejnego wynoszącej 1500°C.



Rys. 21. Profil temperatury na zewnętrznej powierzchni rury, wyniki modelowania $T_{eg} = 1500^{\circ}\text{C}$ [39]

Wykonano obliczenia mocy potrzebnej do utrzymania zadanego warunku temperaturowego na elementach grzejnych dla każdego rozpatrywanego wariantu konstrukcyjnego. Wyniki obliczeń zestawiono na wykresie poniżej (rys 22). Warty m zauważenia jest, że choć między wariantami UTP3 i UTP4 zużycie energii nie różni się znacząco, to w wariacie z korkiem (UTP4) wydatnie wzrastają temperatury na gorącym końcu rury, co jest korzystne, gdyż im wyższa temperatura w tym regionie, tym mniejsza szansa na krzepnięcie roztopionego popiołu, zator i ewentualne zniszczenie urządzenia.



Rys. 22. Moc potrzebna do utrzymania określonej temperatury elementu grzejnego [39]

Wykonane symulacje pokazały, że zamknięcie elementu grzejnego w komorze poprzez złączenie izolacji i rury przy nieznacznym zwiększeniu długości izolacji pozwoliło na znaczącą poprawę parametrów pracy (rys. 21), jak i zwiększyło efektywność energetyczną urządzenia - rys. 22. Najkorzystniejszym wariantem z punktu widzenia zużycia energii elektrycznej oraz utrzymywanych poziomów temperatury okazał się wariant **UTP4** i on został wybrany jako baza do budowy pierwszej wersji stanowiska. [39]

Budowa stanowiska wraz z późniejszymi modyfikacjami była prowadzona równolegle z próbami topienia popiołów. Dawało to możliwość eliminacji wykrytych wad stanowiska „na bieżąco” i dalszego jego udoskonalania. W pierwszym przybliżeniu powstała koncepcja zgodna z obliczeniami – wariant UTP4 z rurą z węgla krzemianowego stanowiącą reaktor grzany z zewnątrz grzałkami superkanthalowymi® składającymi się z dwóch połówek walca (rys 23). Górna

grzałka (drut) pod wpływem temperatury zaczęła obwisać i podczas wstępnych testów dotknęła rury topienia, co spowodowało przegrzanie i uszkodzenie drutu. Należało zamówić następny element grzejny i zwiększyć dystans górnej grzałki przez zastosowanie dystansów z materiałów ogniotrwałych – rys 23 – z prawej. Wysoki koszt tych elementów spowodował, że w późniejszym etapie prac, w stanowisku do przygotowywania próbek płaskich, zdecydowano się na palnik gazowy.



Rys. 23. Widok stanowiska – grzałka dolna (z lewej); grzałka górna (z prawej).[39]

Do zasilania elektrycznych grzałek zastosowano zasilacz firmy APS. Umożliwia on niezależną regulację napięcia w zakresie od 0 do 75V i prądu od 0 do 70A. Prosta obsługa w pełnym zakresie prądowo-napięciowym zasilaczy APS, zdecydowała o niestosowaniu regulatorów automatycznych. Ręczne sterowanie zasilaniem umożliwia pewniejszą kontrolę parametrów temperaturowych w interesujących miejscach stanowiska badawczego. Oprócz elementów grzejnych do budowy stanowiska użyto materiałów termoizolacyjnych, takich jak cegła wysokotemperaturowa, twarda płyta glinokrzemianowa i mata z włókny glinokrzemianowej. W wielu miejscach stosowano specjalny gips wysokotemperaturowy (do 1600°C) do sklemania fragmentów instalacji, szpachlowania i zaklejania otworów. Uruchomienie stanowiska wymagało wstępnego wygrzania połączeń klejowych, elementów izolacyjnych i sprawdzenia połączeń mechanicznych suwliwych, które umożliwiają dylatację termiczną elementów stanowiska.

Przy pierwszym uruchomieniu stanowiska osiągnięto temperaturę rury 1575°C w okolicach korka wlotu. Do rury wprowadzono popiół pochodzący ze spalania węgla brunatnego w kotłach elektrowni Bełchatów i za pomocą popychacza (tłoczka) przepychano w stronę wylotu. Z oporu przesuwania wynikało, że popiół jest w fazie półpłynnej. Po usunięciu korka i otwarciu komory

topienia część stopionego popiołu wypłynęła z rury. Niestety, odsunięcie korka odizolowało termicznie koniec tej rury, który bardzo szybko się ochłodził, co spowodowało stwardnienie roztopionego popiołu i zatrzymało jego dalsze wypływanie z rury. Eksperyment wykazał, że wylot rury jest intensywnie chłodzony przez emisję promieniowania cieplnego. Zabezpieczenie tego chłodzenia wymaga dodatkowej izolacji termicznej. W celu usunięcia tej widocznej wady stanowiska postanowiono dodać trzecią grzałkę ogrzewającą wylot z rury reaktora – rys. 24.



Rys. 24. Dodatkowe podgrzewanie wylotu za pomocą trzeciej grzałki superkantowej® [39]

Powstały w tym miejscu kanał wykorzystano do optycznego podglądu wylotu z rury topienia z szybą kwarcową z łatwym dostępem umożliwiającym demontaż i czyszczenie. Straty ciepła okazały się prawie nieistotne. Problem pojawił się z samą wizualizacją. Po przekroczeniu temperatury 1400°C wylot z rury topienia był na tyle jasny, że w celu jego obserwacji należało zastosować filtry przyciemniające. W tle wylotu rury topienia wykonano szereg płytkich otworów, powodując w ten sposób przyciemnienie ścianek i wzrost kontrastu obserwowanego obszaru. [39]

Taki stan rzeczy umożliwił wykonanie wstępnych testów topienia popiołów. Jednakże testy te ujawniły następne wady takiego rozwiązania:

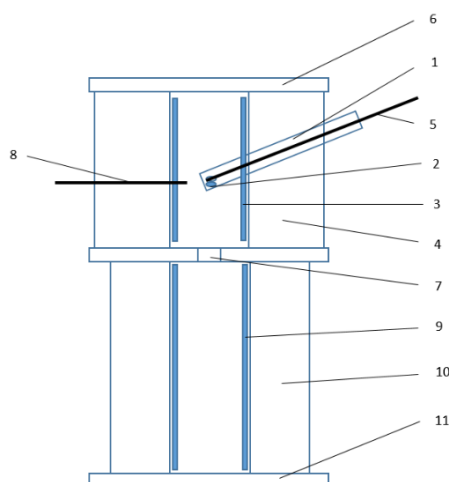
- Problemy z załadunkiem popiołów do rury topienia – jeśli w popiele znajdowały się części palne (węgiel) to następowało jego gwałtowne spalanie w trakcie załadunku popiołu do rozgrzanej rury i generacja gazów i chmury popiołu (porywanie) na zewnątrz rury. Kwestia trudnego załadunku do rozgrzanej do wysokiej temperatury reaktora sypkiego popiołu została rozwiązana przez wprowadzenie brykietowania popiołu z dodatkiem wody i 1% masowego skrobi ziemniaczanej do popiołu - rys. 25.

- Zanieczyszczanie reaktora przez niepełne opróżnianie – po osiągnięciu temperatury płynięcia popiół częściowo wypływał pochyloną w kierunku wylotu rurą, lecz porowatość rury i częściowe rozfrakcjonowanie się popiołu powodowało najpierw obklejanie wylotu rury, a następnie, po kilku eksperymentach, następowało osadzanie się szlaki w środku, co poddawało w wątpliwość wyniki eksperymentu w przypadku zmiany rodzaju popiołu.



Rys. 25. Modyfikacje- od lewej: zmiana sposobu przygotowywania popiołu do postaci brykietów[aut]; wymienna, obrotowa rura topienia ze szczeliną umożliwiającą wypływ stopionego popiołu po obrocie. [40]

Odpowiedzią na te problemy była zmiana koncepcji funkcjonalnej głównej części reaktora – rury topienia. W nowej koncepcji przedstawionej schematycznie na rys. 26 rura topienia przestała być elementem stałym stanowiska, a stała się elementem wkładanym do wnętrza podgrzewacza poprzez wydłużony w izolacji kanał.



Rys. 26. Nowa koncepcja stanowiska z wymienną rurą topienia (1) - rura topienia (2) – otwór wylotowy, (3) - elementy grzejne, (4) - obudowy elementów grzejnych, (5),(8) – termopary, (6) – pokrywa, (7) – zwężka pomiędzy elementami grzejnymi, (9) - dolne elementy grzejne, (10) – obudowa, (11) – podstawa stanowiska [40]

Koncepcję nowego stanowiska badawczego do badań procesów topienia popiołów przedstawiono na rys. 26. Głównym elementem stanowiska jest rura topienia, zaślepiona korkiem na wyżej umieszczonym końcu, z przelotem dla termopary pomiarowej (5). Rura o średnicy wewnętrznej 28 mm wykonana jest z materiału ceramicznego (Al_2O_3), gwarantującego bezawaryjną pracę do 1600- 1800°C. Rura zamocowana jest w komorze grzewczej ogrzewanej za pomocą elektrycznych elementów grzejnych (3) do temperatury maksymalnej 1600°C. Temperatura ta jest wystarczająca do stopienia większości typowych popiołów uzyskiwanych w procesach energetycznych. Przestrzeń komory topienia tworzą obudowy (4) elementów grzejnych (3) oraz pokrywa (6). Na dole komory grzewczej znajduje się zwężka (7) ograniczająca wymianę ciepła. Rura topienia jest pochylona, co uniemożliwia samoistne gromadzenie się stopionego materiału - na końcu. W ścianie rury wykonany jest nieduży otwór (2) umożliwiający swobodne wypłynięcie przetopu po obróceniu rury – rys 27.



Rys. 27. Kompletne stanowisko badawcze do przygotowywania małych próbek witrifikatu o regulowanej wysokości spadku próbki. [aut.]

Na dnie rury topienia umieszczona jest termopara (5) umożliwiająca kontrolowanie temperatury topiącego się materiału. Ponadto w komorze grzewczej umieszczona jest dodatkowa termopara (8) służąca do kontroli prawidłowej pracy elementów grzejnych (3). Poniżej zwężki (7) znajduje się kanał wylotowy który tworzą elementy grzejne (9) oraz obudowa (10). Całe stanowisko badawcze ustawione jest na podstawie (11) wykonanej z elementów termoizolacyjnych. Podstawa ta tworzy jednocześnie powierzchnię, na którą spływa i zastyga próbka przetopionego materiału.

3.2 Stanowisko do przygotowywania próbek o płaskiej powierzchni w tygielkach

Stanowisko jak na rysunku powyżej, daje możliwość regulacji wysokości spadku kropeł witrifikatu do różnych mediów chłodzących, celem odwzorowania warunków „jak w kotle energetycznym” z ciekłym odprowadzaniem żużla, jednak próbki takie ze względu na małą ilość masową i brak określonych kształtów nie nadają się ani do zaproponowanej przez firmę Energo Eko-System metody pomiaru ścieralności, ani do badań wytrzymałościowych – niemożliwość wycięcia prostopadłościanów o regularnych, powtarzalnych kształtach. Firma Energo Eko-System wyszła z propozycją sprawdzenia witrifikatów pod kątem odporności na ścieranie metodą strumieniową, poszukując nowych materiałów do zastosowania w systemach transportu pneumatycznego. Próbki do badania odporności na ścieranie metodą strumieniową, do miarodajnej oceny porównawczej, wymagają posiadania płaskiej powierzchni dla strumienia ściernego atakującego pod różnymi kątami. Przygotowanie próbek o płaskiej powierzchni możliwe było z pomocą wykonanego bardzo szybko i niskokosztowo stanowiska pokazanego na rysunku 28. Stanowisko to powstało na podstawie odwzorowania poziomego stanowiska badawczego z Instytutu Energetyki z wykorzystaniem palnika gazowego zasilanego LPG. Jest więc to swego rodzaju piec, gdzie ze względu na małe gabaryty i strumienie spalin, rolę wentylatora wyciągowego spełnia otwór w górnej części obudowy komory spalania. Stanowisko ma kształt cylindrycznej komory o średnicy wewnętrznej ok. 100mm i długości 150mm. Izolację i jednocześnie ścianki komory stanowią elementy walcowe po uszkodzonych grzałkach Superkantat®. Walce zostały sklejone klejem ceramicznym. Przednia część stanowiska została zaślepiona walcem o grubości 50mm z otworem ok 25mm na palnik, tylna zaś pozostała otwierana - na czas prowadzenia procesu zasłaniana ścianką o grubości 100mm z materiału identycznego jak w części cylindrycznej. Są to materiały wykonane na bazie glinokrzemianów, jednak dokładny ich skład nie jest podawany przez producenta grzałek. Praktyczna odporność tego materiału wynosi 1650-1700°C, co pozwoliło na wykonanie

kilkudziesięciu próbek z niewielkim stopniem degradacji temperaturowej w części przypalnikowej. Niestety materiał ten nie jest odporny na działanie rozgrzanego (płynnego) popiołu. W kontakcie z nim, np. po uszkodzeniu tygielka, materiał ulega reakcji w wysokich temperaturach, co powodowało częściowe uszkodzenie dolnej części stanowiska. Na czas przetopu próbki stanowisko jest osłaniane dodatkowymi warstwami z miękkiej wełny typu A-Flex-1600 odporności do 1260-1850°C.

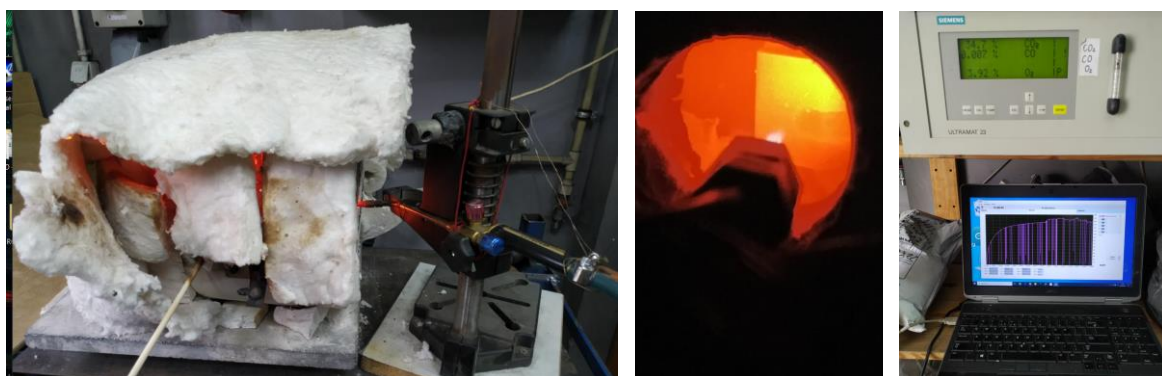


Rys. 28. Od lewej: stanowisko z palnikiem - LPG-powietrze; załadunek próbki; odstawienie i chłodzenie próbki. [aut.]

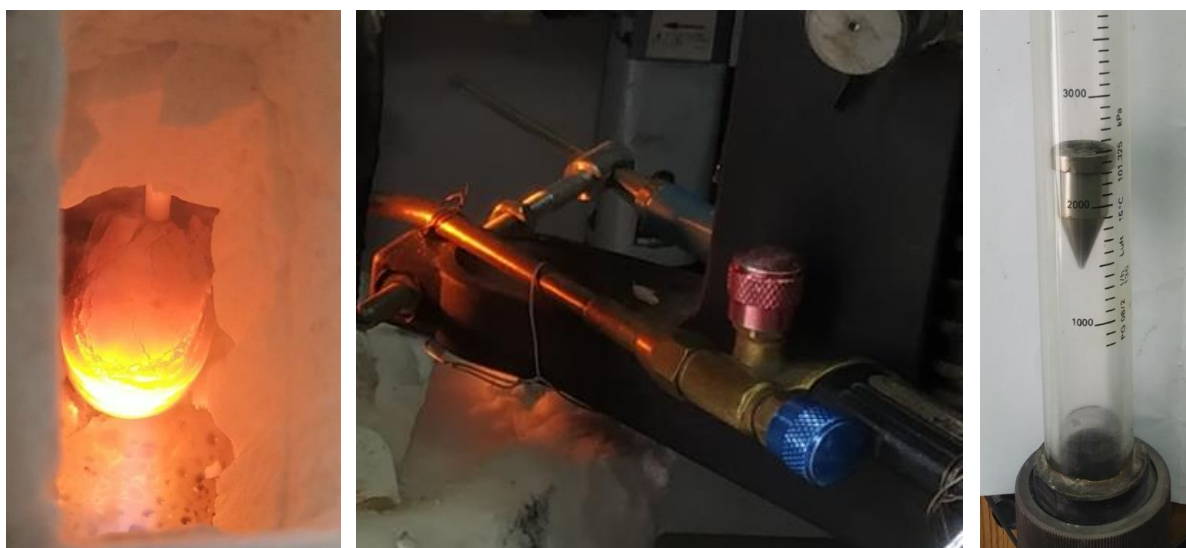
W początkowym okresie przygotowywania próbek do badania odporności na ścieranie - próbki o numerach od 1 do 14 - stosowany był palnik LPG/powietrze, jednak po jego uszkodzeniu (stopieniu dyszy) nie udało się go odtworzyć do funkcjonalności jak przed awarią (niższa temperatura i wsteczne przedmuchy), podjęto zatem decyzję o zastosowaniu palnika LPG/tlen. Poprawiło to znacznie komfort regulacji temperatury w komorze i radykalnie zmniejszyło zużycie LPG. Kolejnym udoskonaleniem, wdrożonym od próbki nr 15 było zastosowanie automatycznego pomiaru temperatury – rejestracja jest możliwa za pomocą sterownika Arduino Duo z przetwornikiem MAX31856, do obsługi termopary typu S w oprawie ceramicznej, z możliwością rejestracji do 1600°C, obsługiwanego z aplikacji z laptopa pomiarowego ze złączem USB. Stąd od próbki nr 15 są dostępne wykresy z przebiegiem temperaturowym w czasie badania.

Jak widać na rysunku 28 (środkowe zdjęcie) termopara nie jest zanurzona bezpośrednio w roztopianym popiele, lecz jest umieszczona bezpośrednio nad powierzchnią próbki. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ zanurzenie w popiele spowodować może przyspieszone zużycie termopary lub niemożliwość jej wyjęcia po zastygnięciu witrifikatu bez jego uszkodzenia mechanicznego lub zmiany struktury przez miejscowe roztopianie w celu usunięcia termopary. W ten sposób nie dochodzi również do kontaminacji kolejnych próbek

resztkami popiołu pozostawionymi na termoparze w poprzedniego badania. Związana z tym niedokładność pomiaru – zmiana wartości w zależności od głębokości wsunięcia termopary - w izolowanym stanowisku dochodziła do 10°C, stanowi to błąd pomiaru temperatury rzędu 0,69%. Żeby niwelować wpływ położenia termopary na wartość odczytu temperatury, zoptymalizowano jej położenie do najwyższej możliwej wartości odczytu i za każdym kolejnym pomiarem ustawiano do tej samej pozycji. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że czas przebywania próbki w komorze topienia to minimum 3h, a czas z temperaturą powyżej 1400 °C nigdy nie był krótszy niż jedna godzina, jest to wartość wystarczająca do stabilizacji temperatury w obrębie izolowanej komory topienia.



Rys. 29. Od lewej stanowisko z nowym palnikiem – LPG/tlen; próbka w czasie nagrzewania; automatyzacja zapisu przebiegu grzania i kontrola atmosfery za pomocą analizatora spalin Ultramat 23 - O₂/CO₂/CO . [aut.]



Rys. 30. Modyfikacje stanowiska do pomiaru szybkości chłodzenia witrifikatu – od lewej: możliwość obserwacji próbek za pomocą okna wziernikowego; pistolet do chłodzenia próbek strumieniem powietrza; regulacja wielkości strumienia powietrza do chłodzenia. [aut.]

Od próbki nr 23 do przygotowania próbek do badań do badania wytrzymałości mechanicznej wityryfikatu został również uruchomiony analizator spalin – rys. 29 z prawej. Dało to możliwość kontroli atmosfery wokół próbki. Kontrola atmosfery ma na celu zbliżenie warunków procesu do warunków panujących w kotle energetycznym lub stanowisku do ciekłego odprowadzania żużla – zawartość tlenu w produktach spalania LPG była regulowana w zakresie 2,5-6,5%.

Do badań wpływu szybkości chłodzenia na wytrzymałość wityryfikatu (próbki nr 33-41) wykonano modyfikację stanowiska, polegającą na możliwości wprowadzenia strumienia powietrza chłodzącego za pomocą pistoletu wydmuchowego (dyszy regulowanej). Powietrze do chłodzenia było pobierane ze sprężarki za reduktorem ciśnienia ustawionym na 0,2 MPa. W układzie został zamontowany zawór otwierający i przepływomierz – rotametr o zakresie od 0-10000 l/min. Otwarcie zaworu regulacyjnego z dławikiem umożliwiało precyzyjne ustawienie przepływu do potrzebnej wartości chłodzenia. Dla tych pomiarów zdecydowano się wprowadzić termoparę w osłonie ceramicznej bezpośrednio do topionego popiołu w celu poprawy dokładności pomiaru. W tym przypadku strumień chłodzący powietrza z pistoletu sprężonego powietrza (z dyszy wypływowej regulowanej) mógłby znacząco zafałszować pomiar temperatury w trakcie chłodzenia, gdyby termopara nie była zanurzona w roztopionym popiele. Stanowisko zyskało również okno wziernikowe ze szkła kwarcowego, umożliwiające obserwacje przetapianych popiołów (rys. 30). Usuwanie termopary z wityryfikatu następowało po całkowitym wystudzeniu próbki i stanowiska, poprzez odcięcie części próbki wraz z tygielkiem za pomocą tarczy diamentowej szlifierki kątowej, a następnie oszlifowanie ceramiki termopary z pozostałości wityryfikatu w celu przygotowania do następnego badania (rys. 31). W przypadku pęknięcia osłony ceramicznej termopary w trakcie usuwania jej z próbki następowała wymiana ceramicznej części termopary na nową.



Rys. 31. Pomiar temperatury za pomocą termopary zanurzonej w wityryfikacie – od lewej: próbka po odstawieniu palnika; próbka z termoparą po schłodzeniu; odcięcie termopary; próbki gotowe do badań. [aut.]

3.3 Stanowisko do ciekłego odprowadzania żużła (COŻ) o mocy 1MW_{th}

Prace koncepcyjne dotyczące budowy stanowiska badawczego o mocy 1MW_{th} zaczęły się w 2017 roku w ramach pracy badawczej nr CPC_36_STAT_17 _ [39]. Ukończenie jego budowy miało miejsce w roku 2019, było jednym z pierwszych działań podjętych w ramach studiów doktoranckich autora. Wszystkie przebudowy, modyfikacje i badania na stanowisku miały miejsce w ramach prac nad przygotowaniem niniejszej rozprawy. Autor nadzorował je osobiście jako osoba odpowiedzialna za projekt, projektował część funkcjonalną i sterowanie procesem, prowadził badania i opracowywał wyniki.

3.3.1 Przyczyny zainteresowania technologią ciekłego odprowadzania żużła

Z czysto formalnego punktu widzenia, przyczynami dla których Instytut Energetyki zainteresował się technologią ciekłego odprowadzania żużła były:

- problemy ze spalaniem biomasy na ruszcie – zalepianie i przegrzewanie rusztu lub spadek sprawności;
- problemy z zalepianiem powierzchni ogrzewalnych (biomasa) – niższa temperatura mięknięcia popiołu;
- początkowe problemy ze spalaniem biomasy w kotłach fluidalnych;
- **możliwość spalania paliw trudnych z wysoką zawartością popiołu;**
- **możliwość przekształcania UPS do postaci kruszyw budowlanych i innych zastosowań.**

Była też przyczyna bardziej pragmatyczna - zlecenie opracowania założeń technologicznych i finansowych (jako pierwsza faza projektu badawczo-rozwojowego) w celu możliwości zastosowania ww. technologii dla elektrowni opalanej węglem brunatnym w centralnej Polsce. Z realizacji tego opracowania powstała „koncepcja współpracy komory topienia popiołu z kotłem energetycznym” z której założono że:

- komora topienia będzie pracować w bezpośrednim sąsiedztwie kotła energetycznego i będzie miała moc ok. 10% mocy kotła; będzie zasilana węglem, takim jak kocioł energetyczny (technologia pyłowa); będzie zasilana dodatkowym popiołem zawracanym z instalacji odpylania kotła;
- spaliny (nośnik ciepła) z pracującej komory wraz z częściowo niewychwyconym popiołem (w ok. 40%) będą kierowane do kotła;
- ciepło z zawarte w witrifikacie mogłoby być (alternatywnie) odzyskiwane w procesie studzenia witrifikatu.

Dla ww. założeń technicznych wykonano obliczenia inżynierskie i ekonomiczne przedstawione w tabeli nr 3.

Tab. 3. Opracowanie założeń ekonomicznych utylizacji popiołu w postaci witryfikatu dla komory topienia żużla o mocy nominalnej 40MW_{th} do współpracy z kotłem energetycznym *[52], **[53] [aut.]

Założenia			
1	Ciepło topienia popiołu *	415	kJ/kg
2	Pojemność cieplna popiołu **	1,21	kJ/kgK
3	Strumień witryfikatu	5,6	kg/s
4	Strumień popiołu do komory topienia	6,4	kg/s
5	Strumień niespalonego węgla w popiele	0,2	kg/s
6	Ciepło niespalonego węgla w popiele	6380	kW
7	Temperatura początkowa popiołu	300	C
8	Temperatura końcowa popiołu	1500	C
Obliczenia			
9	Ciepło podgrzewu popiołu	9339	kW
10	Ciepło topienia popiołu	2669	kW
11	Całkowite ciepło podgrzewu i topienia popiołu	12008	kW
12	Jednostkowe ciepło na podgrzew i stopnienie	1867	kJ/kg
13	Temperatura adiabatyczna płomienia	2061	C
14	Temperatura przetopu	1500	C
15	Suma strat (do otoczenia i niecałkowitego spalania)	2,0%	
16	Średnie Cp spalin dla temperatury (1500 - 2061)	1,35	kJ/kgK
17	Wymagany strumień spalin w komorze topienia	15,86	kg/s
18	Moc komory topienia	37282,0	kW
19	Wartość opałowia pyłu węglowego do komory topienia	14265,0	MJ/kg
20	Wydatek pyłu do komory topienia	2,17	kg/s
21	Ciepło odzyskane w kotle od gorących spalin + ze względu na poprawę wymiany ciepła i wzrost sprawności kotła o 0,4%	30781,0	kW
22	Różnica między ciepłem włożonym a odzyskanym	6500,9	kW
23	Zużycie dodatkowego węgla surowego	3,07	t/h
Opłacalność			
24	Koszt dodatkowego paliwa (cena 41.17zł/t) na MG witryfikatu	-6,3	zł/t
25	Koszt opłaty za CO ₂ (cena 26 euro/t_CO ₂) na MG witryfikatu	-13,7	zł/t
26	Koszty składowania popiołu	20	zł/t
27	Sprzedaż witryfikatu minimalna (30zł/Mg) witryfikatu	30	zł/t
29	Sprzedaż witryfikatu maksymalna (90zł/Mg) witryfikatu	90	zł/t
30	Bilans roczny (8k godz.) scenariusz min. ceny zbytu witryfikatu	4 800 141	zł/rok
31	Bilans roczny (8k godz.) scenariusz maks. ceny zbytu witryfikatu	14 400 141	zł/rok

Dla realiów z roku 2019 średnia cena uprawnień CO₂ wynosiła 26 Euro; koszt węgla z odkrywki 41 zł/Mg, natomiast cena sprzedaży kruszywa pod budowę dróg zaczynała się od 30

zł/Mg. Capex określający koszt budowy kpl. instalacji do produkcji witrifikatu przy współpracy z kotłem energetycznym OP-380 oszacowano na 40 mln zł. Dla danych jw. na podstawie tabeli 3. oceniono że:

- wariant „witrifikat w cenie 30 zł/Mg” - przychody roczne / capex - miałyby się jak 4,8/40 - niska opłacalność;
- wariant „witrifikat w cenie 90 zł/Mg” - przychody roczne / capex miałyby się jak 14,4/40 - dobra opłacalność.

Czynnikami hamującymi opłacalność technologii witrifikacji utylizacji UPS przy kotle energetycznym wg. założeń ekonomicznych (tab. 3) są wysokie ceny uprawnień do emisji CO₂ (do przetopienia popiołu należy zużyć dodatkowy węgiel) oraz cena samego węgla, natomiast czynnikami podwyższającymi opłacalność produkcji witrifikatu są: wysokie ceny składowania nieużytecznych UPS i wysoka cena sprzedaży witrifikatu. Warto zauważyć, że ta konkretna elektrownia, dla której wykonano analizę, mogła tanio pozyskiwać węgiel brunatny (41.17 zł/t) ale jednocześnie bardzo tanio składować UPS w postaci mieszanki żużlowo-popiołowej na własnym składowisku kopalnianym, ponosząc jedynie koszty organizacyjne transportu mieszanki i opłaty marszałkowskiej. Natomiast dla innych mniejszych zakładów energetycznych lub zakładów, których UPS nie spełniają norm i nie pozyskują odbiorców, koszty pozyskania węgla oraz składowania UPS mogą być decydujące dla ekonomiki przedsięwzięcia jak ww. przedstawionego.

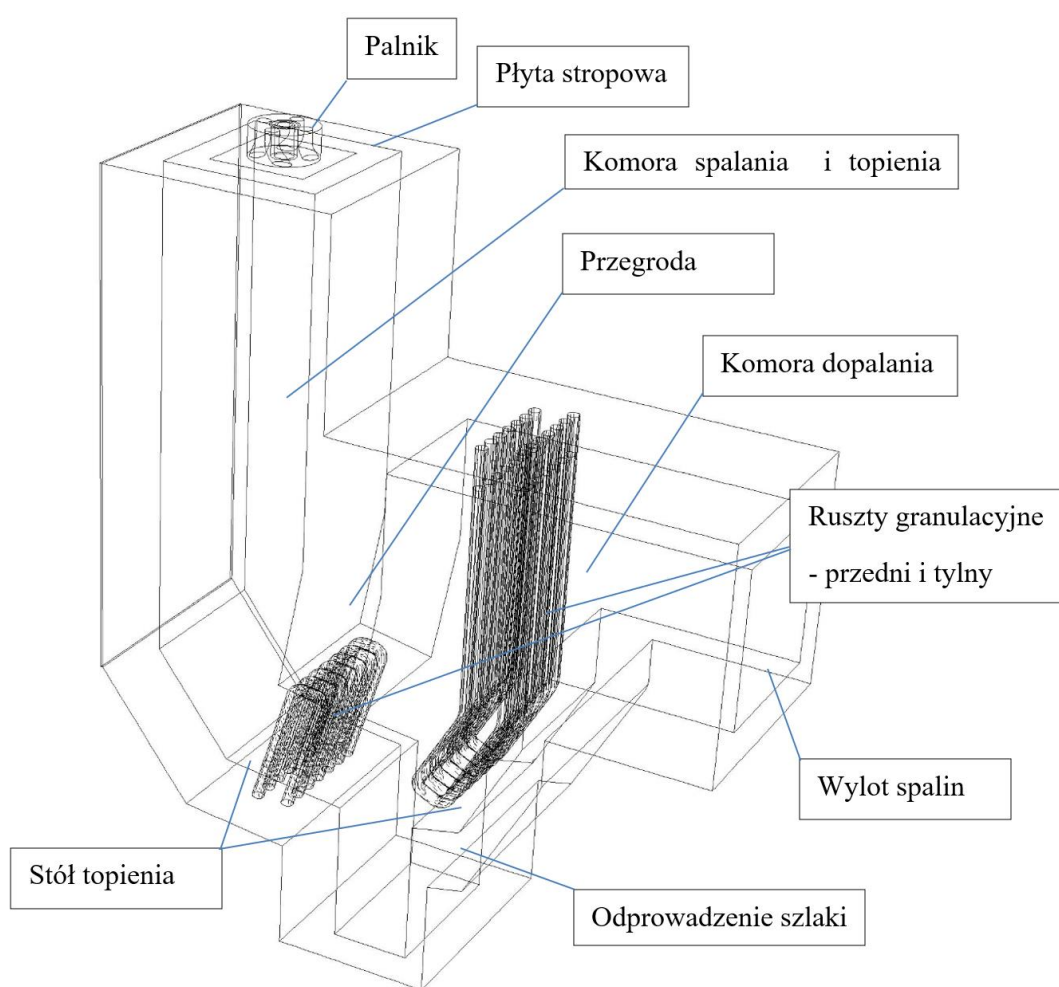
Wyniki wstępnych analiz ekonomicznych i możliwość rozwoju nowej technologii sprawiły, że podjęto decyzję o budowie stanowiska badawczego w Instytucie Energetyki w Warszawie skali półtechnicznej (moc 1 MWTh) do ciekłego odprowadzania żużla.

3.3.2 Koncepcja komory z COŻ 1MWTh

Zgodnie z przyjętymi założeniami koncepcyjnymi, tak jak w przypadku docelowej inwestycji przemysłowej, komora powinna mieć możliwość przetapiania zarówno popiołu zawartego w paliwie (węglu) jak i popiołu podawanego dodatkowym strumieniem do komory. Ponieważ projektowana komora spalania była średnio 7 razy mniejsza od funkcjonujących komór z ciekłym odprowadzaniem żużla, co ma niebagatelny wpływ na czas przebywania cząstek spalanego węgla w tej przestrzeni, a popioły podawane z zewnętrznego źródła są lżejsze od pyłu węgla kamiennego, wymagało to zastosowania palnika wysoko stabilizującego. Dodatkowo masa wprowadzanego popiołu miała być w ilości ok. pięciokrotnie wyższej niż ilość popiołu zawarta w spalanej paliwie - dodatkowa masa inerta nie biorąca udziału w spalaniu pogarszała parametry płomienia. W opracowanej komorze wykorzystano znaną w

technologii ciekłego odprowadzania żużla komorę w kształcie litery „U”, co wymusiło stropową zabudowę palnika, oraz dolne położenie tak zwanego stołu topienia – rys. 32.

Paliwo w postaci mieszaniny pyłowo-powietrznej jest dostarczane do palnika wirowego. Dodatkowy popiół jest dostarczany osobnym podajnikiem przez otwór w płycie stropowej. Palnik generuje stabilny płomień o wysokiej temperaturze bezpośrednio w strefie przypalnikowej. Zadaniem palnika jest maksymalne rozrzucanie drobiny popiołu po ścianach komory, których powierzchnia dzięki odpowiednio dobranej izolacji osiąga temperaturę płynięcia szlaki. Popiół, który nie został wychwycony na ścianach pionowych komory spalania, wyłapywany jest dodatkowo na rusztach granulacyjnych, a także ulega częściowej akumulacji



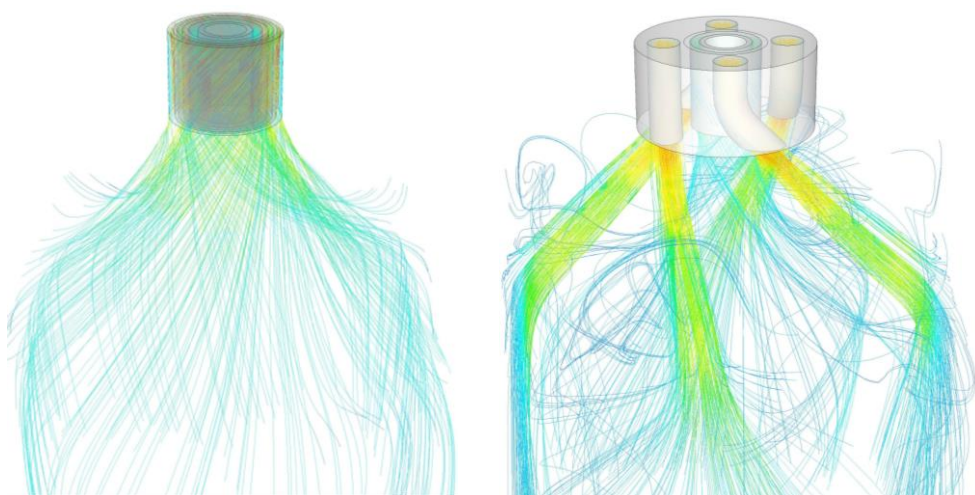
Rys. 32. Schemat komory z ciekłym odprowadzaniem żużla [39].

i stopieniu w dolnej części komory na stole topienia. Ukształtowanie stołu topienia jest pochyłe, umożliwiające odpływ szlaki ze ścian komory, ścian rur tworzących ruszty oraz ze stołu

topienia w kierunku otworu spustowego. Ze względów konstrukcyjnych ustalono, że przekrój komory spalania będzie miał kształt kwadratu o wymiarze boku wynoszącym 0,8m. W celu zmniejszenia ulotu popiołu z komory topienia zdecydowano o pochyleniu przegrody i zatarasowaniu jej rusztem granulacyjnym. W wyniku spiętrzenia ciśnienia cząstki o większej prędkości były kierowane w kierunku stołu topienia.

3.3.3 Palnik pyłowy, stropowy

Pierwsze symulacje, wykonane dla typowej konstrukcji palników budowanych w Instytucie Energetyki, wysoko stabilizującego palnika wirowego, wykazały że zaledwie 10% pyłu jest wychwytywane na ściankach komory pomimo sprzyjających warunków temperaturowych, ze względu na niewielką ilość popiołu docierającego do ścian. Skutkiem tej obserwacji było opracowanie palnika dedykowanego do stosowania w komorach z CO₂. W palniku tym zamiast klasycznego układu pierścieniowego z zawirowywaczem i dyfuzorem, zastosowano rurkowy wypływ powietrza wtórnego z krętem obwodowym w kierunku stycznym. Silny nieciągły strumień powietrza wtórnego w kierunku ścian komory spowodował, że w przerwy w strudze mógł się wdzierać pył w trakcie przemiany termicznej. Rozważano koncepcje 6-cio i 4-ro dyszową, ale ostatecznie nieco lepszą skuteczność wychwyty popiołu w symulacji osiągał palnik 4-ro dyszowy. Zaproponowane zmiany w palniku spowodowały wzrost stopnia wyłapywania pyłu do ok 20%,



Rys. 33. Linie prądu powietrza wtórnego wypływające z palnika klasycznego – z lewej - oraz specjalnie opracowanego palnika dedykowanego, 4-dyszowego– z prawej [39].

3.3.4 Ruszty granulacyjne i separacja popiołu

Dalszym etapem podnoszenia sprawności separacji popiołu było opracowanie geometrii rusztu granulacyjnego. W analizach numerycznych sprawdzono dwa typy ukształtowania rur:

- rzędowy – rury ułożone jedna za drugą
- przestawny – rury w układzie szachownicowym.

Analizy numeryczne potwierdziły wyraźny wpływ rusztów na sprawność wyłapywania popiołu w komorze. Najlepszy wynik uzyskano stosując ruszt tylny przestawny – wzrost sumaryczny do 50% separacji. Po dostawieniu dodatkowo ruszt przedniego nastąpił wzrost wychwytu popiołu do 60%.

Tab. 4. Porównanie efektywności wychwytu popiołu dla wszystkich analizowanych wariantów obliczeń – symulacja. [39]

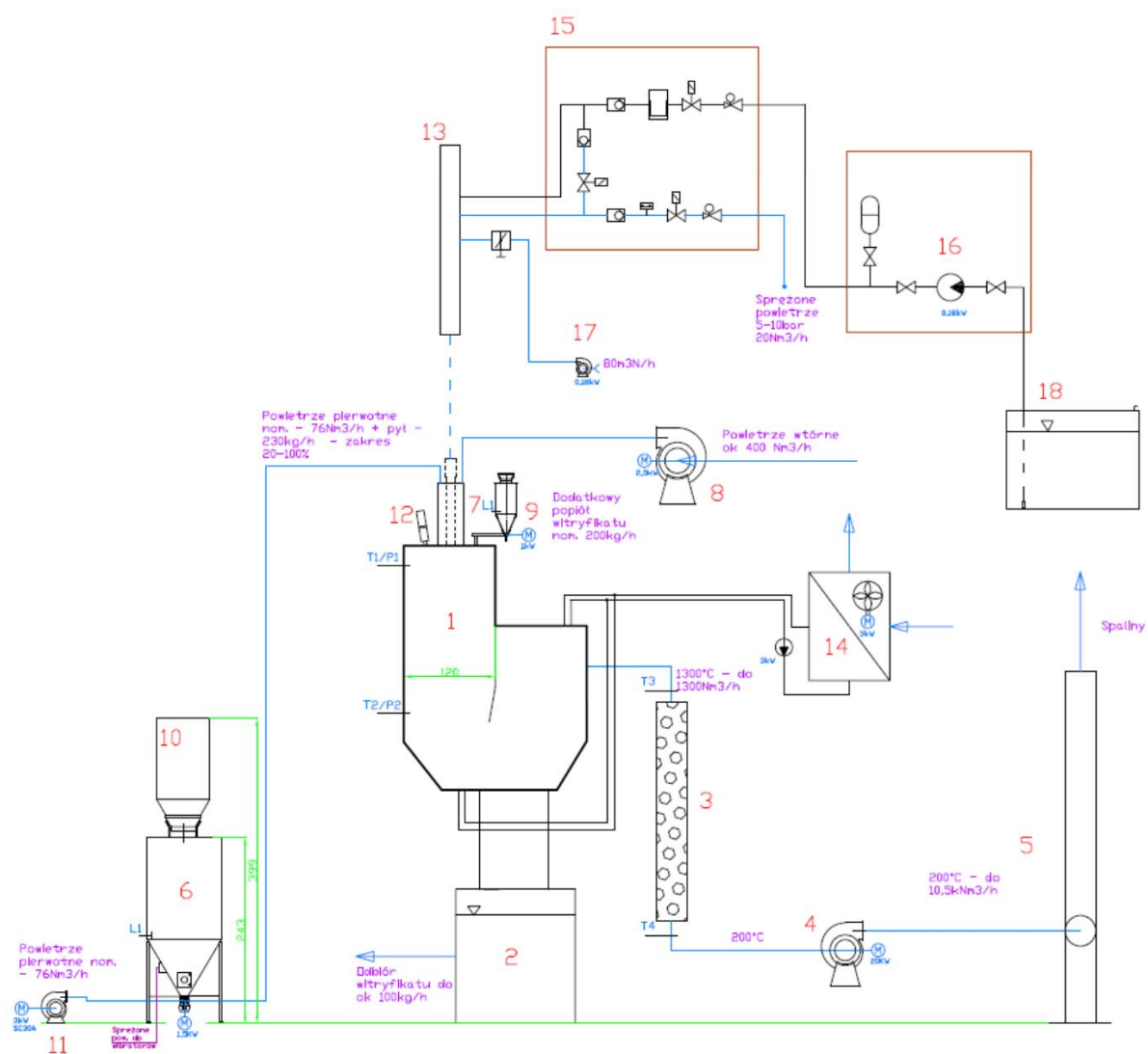
Opis i nr wariantu symulacji		Stopień separacji popiołu [%]
Wariant 1	Palnik pierścieniowy, pierwotne prosto, klasyczny dyfuzor	10%
Wariant 2	Palnik pierścieniowy, pierwotne zawirowane, klasyczny dyfuzor	11%
Wariant 3	Palnik 6 dyszowy, pierwotne prosto, brak dyfuzora	12%
Wariant 4	Palnik 6 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora	11%
Wariant 5	Palnik 6 dyszowy, pierwotne prosto, poszerzony dyfuzor	16%
Wariant 6	Palnik 6 dyszowy, pierwotne zawirowane, poszerzony dyfuzor	20%
Wariant 7	Palnik 4 dyszowy, pierwotne prosto, brak dyfuzora	21%
Wariant 8	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora	22%
Wariant 9	Palnik 4 dyszowy, pierwotne prosto, poszerzony dyfuzor	18%
Wariant 10	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, poszerzony dyfuzor	20%
Wariant 11	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora, ruszt granulacyjny rzędowy	30%
Wariant 12	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora, ruszt granulacyjny przestawny	50%
Wariant 13	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora, ruszt granulacyjny przestawny, dodatkowy ruszt przedni	60%
Wariant 14	Palnik 4 dyszowy, pierwotne zawirowane, brak dyfuzora, ruszt granulacyjny przestawny, dodatkowy ruszt przedni, pogorszony przemiał (d _{sr} 70μm)	75%

Ostatnim elementem poddanym analizie była granulacja pyłu węglowego w strumieniu paliwa. Ponieważ komora badawcza jest stosunkowo małą przestrzenią jak na technologię spalania pyłowego, do obliczeń wzięto pod uwagę nietypowy przemiał, jaki zresztą uzyskiwał Instytut w swojej instalacji do przygotowywania pyłu do badań, o wartości $d_{sr}=30\mu m$. Gdy do rozważań zastosowano pył typowy dla energetyki ($d_{sr}=70\mu m$) można było uzyskać podwyższenie wskaźnika separacji w komorze z ciekłym odprowadzaniem żużla do 75%, choć zdawano sobie sprawę, że nie jest to wartość optymalna dla tej komory, ze względu na niemożność dobrego wypalenia węgla. Zestawienie wszystkich symulacji obliczeniowych w celu podniesienia

współczynnika wartości separacji popiołu dla tego stanowiska badawczego zestawiono w tabeli nr 4.

3.3.5 Schemat technologiczny stanowiska do ciekłego odprowadzania żużla

Schemat technologiczny instalacji badawczej do ciekłego odprowadzania żużla został przedstawiony na rys. 34. Centralnym elementem jest reaktor z COŻ (1) zasilany palnikiem pyłowym (7). Komora ta izolowana jest od wewnątrz betonem izolacyjnym w celu utrzymania wysokiej temperatury w trakcie procesu spalania, powyżej temperatury mięknięcia popiołu (ok. 1200-1400°C). Do kontroli temperatury procesu w reaktorze zastosowano trzy termopary – T1,



Rys. 34. Schemat technologiczny instalacji badawczej z do ciekłego odprowadzania żużla [aut.].

T2 w komorze i T3 na wylocie z niej. Ze względów bezpieczeństwa operacyjnego komora została wyposażona w dwa czujniki podciśnienia P1 i P2, informujące o wartości podciśnienia w komorze spalania. Podciśnienie w komorze spalania zabezpiecza otoczenie przed przedostawaniem się na zewnątrz szkodliwych produktów spalania. Palnik pyłowy 1MWTh jest głównym źródłem ciepła w reaktorze. Powietrze do procesu spalania pyłomieszanki zapewnia wentylator powietrza wtórnego (8). Zasilanie w pył węglowy odbywa się za pomocą instalacji w technologii PWK (pył wysokiej koncentracji). Do transportu pyłu w tej technologii wykorzystywany jest wentylator o wysokim stopniu sprężania 0,3 bara (11), umieszczony przed podajnikiem pyłu w celu zabezpieczenia go przed nadmiernym zużyciem od erozji pyłowej. Zasyp tego podajnika odbywa się bezpośrednio z zasobnika (6). Pojemność tego zasobnika powinna wystarczyć na dwie godziny prowadzenia procesu. Pozostała ilość jest uzupełniana na bieżąco za pomocą beczek (10) z obrotnicy umieszczonej na wózku lub suwnicy. O niskim poziomie pyłu w zasobniku informuje czujnik niskiego poziomu L1. Wraz z pyłem węglowym do reaktora dostarczany jest również popiół do procesu witrifikacji. Stanowi on około 1/5 całego dostarczanego do procesu topienia popiołu. Pozostałe 4/5 dostarczane jest do komory za pomocą podajnika ślimakowego (9), z zasobnikiem, umieszczonym w górnej części komory. Wlot tego popiołu jest umieszczony w płycie stropowej komory.

Rozgrzewanie komory topienia i start palnika pyłowego jest poprzedzone są rozruchem wstępnym, przy pomocy palnika olejowego 250-350 kW (13), umieszczonego w części środkowej palnika pyłowego. Palnik olejowy wyposażony jest we własny wentylator powietrza (17) umożliwiający pewny start palnika na niedoborze tlenu w granicach $\lambda = 0,35-0,5$. Pozostała część powietrza dostarczana jest z powietrzem wtórnym palnika pyłowego. Rozpylanie mgły olejowej w tego typu palnikach jest wspomagane przy pomocy powietrza sprężonego. Takie rozwiązanie daje możliwość oczyszczania instalacji w palniku z resztek oleju po zakończeniu procesu rozgrzewania komory – przedmuch skrzyni zaworowej (15). Ciśnienie oleju w instalacji palnikowej jest wytwarzane za pomocą pompy (16) i regulowane za pomocą reduktora ciśnienia umieszczonego w skrzynce zaworowej. Zasobnikiem oleju (18) jest zbiornik dwupłaszczowy. Instalacja chłodzenia komory spalania (witrifikacji) składa się z systemu rur wchodzących bezpośrednio do komory spalania – ruszty granulacyjne. Mają one na celu ograniczenie ucieczki popiołu z reaktora i schłodzenie spalin w ostatnim etapie procesu. Do chłodzenia spalin może być użyty dwustopniowy układ składający się z chłodzenia wodnego i wymiennika woda powietrze (14). W ostatecznej wersji wykorzystano chłodzenie powietrzne rusztów granulacyjnych. Do zapewnienia podciśnienia w reaktorze zastosowano

Wizualizacja Ustawienia Wykresy

Komor z CO₂

Tryb Ręczny

Start:
Czekam na start...

START Zatrzymaj palnik biomasyowy

Tryb zdalny Ponownie rozpal palnik biomasyowy

Rozpal ogień Zatrzymaj palnik olejowy

Palnik pyłowy
Czekaj na rozpalenie palnika

Palnik olejowy
Czekanie na wyłączenie palnika olejowego

Tryb zdalny
Wyłączony

Waga

Przebieg procesu:

- Wentylator transportowy pyłu: 0.0 [%]
- Podajnik pyłu: 0.0 [%]
- Wentylator powietrza wtłócanego: 0.0 [%]
- Podajnik popiołu: 0.0 [%]
- Wentylator przed podajnikiem popiołu: 0.0 [%]
- Wentylator ruchu granulacyjnego: 0.0 [%]
- Wentylator spalin: 0.0 [%]
- T na reaktorze: -99.9 [°C]
- T na went. spalin: 7.3 [°C]
- T w reaktorze: 3.1 [°C]
- T przy palniku: 3.9 [°C]
- T spaliny za grill'em: 8.2 [°C]
- T powietrze gorące wtłócanie: 3.9 [°C]
- T powietrze z grła środkowego: 5.5 [°C]
- P3: 2.4 [Pa]
- P2: 0.6 [Pa]
- P1: -0.2 [Pa]
- Przepływomierz: 0.1 m/s

Sterowanie całego systemu zapewnia sterownik Wago 750-880 komunikując się z komputerem przy pomocy protokołu modbus TCP. Na komputerze do komunikacji ze sterownikiem został przygotowany program w środowisku Labview, co pozwala na zwizualizowanie pracy całego stanowiska (rys. 35), tutaj również następuje zapis danych pomiarowych oraz parametrów pracy do pliku.

- Wizualizacja - w pełni odzwierciedla aktualny stan maszyn i innych urządzeń przez nią sterowanych. Ponieważ jest ona zbudowana na zasadzie systemu czasu rzeczywistego, wszelkie błędy i stany awaryjne są na bieżąco w niej wyświetlane dla użytkownika.

- Ustawienia - użytkownik przed rozpoczęciem procesu może dowolnie konfigurować nastawy i czasy poszczególnych jego etapów.
- Wykresy – jest to moduł wykresów pozwalający na wyświetlanie kilku wybranych wartości mierzonych.

Wykorzystując funkcję sterownika Wago stworzono algorytmy sterowania automatycznego dla poszczególnych urządzeń w zakładce „Ustawienia”, jednakże w czasie badań wykorzystywany był jedynie moduł sterowania automatycznego palnika rozpałkowego, olejowego, a wszystkie nastawy podajników i wentylatorów były zadawane ręcznie. Program umożliwia również automatyczny zapis parametrów procesowych w postaci wykresów.

3.3.6 Metodyka pomiarowa

Prawidłowe działanie tak dużego i skomplikowanego stanowiska badawczego wymaga dedykowanej metodyki pomiarowej. Wykonywanie badań wymagało postępowania zgodnego z poniższą procedurą:

- Wygrzewanie stanowiska palnikiem olejowym.

Zimna komora spalania wymaga wstępnego wygrzewania. W tym celu wykorzystuje się palnik olejowy, który charakteryzuje się łatwym sposobem zapłonu oraz szybką stabilizacją. Wygrzewanie należy kontynuować do momentu osiągnięcia w komorze spalania temperatury umożliwiającej zapłon paliwa pyłowego. Temperatura przejścia na pracę palnika pyłowego będzie zależna od rodzaju paliwa, a w szczególności od ilości części lotnych w paliwie pyłowym. Dla paliw zbliżonych do biomasy temperatura 400°C nie będzie stanowić problemu, natomiast dla paliw typu antracyt, pet-coke będzie to bliższe 800°C.

- Wygrzewanie pyłem

W początkowej fazie uruchomienia palnika pyłowego proces spalania zachodzi przy jednoczesnej stabilizacji za pomocą palnika olejowego. W momencie uzyskania stabilnej pracy palnika pyłowego, palnik olejowy może zostać wyłączony. Dalsze wygrzewanie komory spalania następuje przy wyłącznej pracy palnika pyłowego. W fazie wygrzewania komory spalania paliwem pyłowym – pyłem węglowym – może następować akumulacja popiołu na ścianach urządzenia. W obu fazach rozgrzewania należy pamiętać, że rozgrzewanie powinno następować powoli – najbezpieczniejsza wartość przyrostu temperatury dla komór ceramicznych z betonem andaluzytowym w osnowie mulitowej typu BMA1650 to 4°C/min. Trzeba jednak stwierdzić, że:

- na stanowisku nie ma możliwości tak wolnego zwiększania temperatury; w pierwszym okresie, po uruchomieniu palnika olejowego temperatura dość szybko osiąga 600°C;

- termopara nie pokazuje temperatury ścianki, a temperaturę strumienia spalin 100mm w głąb reaktora;
- po kolejnym uruchomieniu wytwarza się warstwa ochronna witrifikatu w postaci szlaki, izolująca od wpływu temperatury wymurówkę komory spalania i topienia.
- Osiągnięcie temperatur na ścianach umożliwiających ściekanie ($t > 1350$)

Po osiągnięciu temperatury mięknięcia, a następnie topnienia popiołu rozpocznie się proces ściekania zakumulowanego żużla ze ścian komory spalania – zwykle czas dojścia do takiej temperatury to około 3-4h.

- Podawanie dodatkowego strumienia popiołu

Po osiągnięciu ustalonych warunków pracy, możliwe jest podawanie dodatkowego strumienia popiołu w celu jednoczesnego topienia i utylizacji substancji mineralnej.

- Badania główne

Stabilna praca stanowiska umożliwia wykonanie badań głównych. Podstawowymi parametrami mierzonymi/obserwowanymi są:

- Temperatura początku topienia się substancji mineralnej
- Temperatura stanu ustalonego pracy komory spalania, przy której następuje ciągłe topienie popiołu i odprowadzanie szlaki w fazie płynnej
- Sprawność odprowadzania ze stanowiska substancji mineralnej w postaci ciekłej szlaki. Oszacowanie tej sprawności może być dokonane na podstawie bilansu substancji mineralnej doprowadzanej do stanowiska badawczego oraz ilości odprowadzanego ciekłego żużla.
- Sposób chłodzenia ciekłej szlaki. Na stanowisku badawczym można zweryfikować wyniki wstępnych badań chłodzenia witrifikatu oraz przeprowadzić badania w warunkach rzeczywistych, ponieważ wstępne badania wykazały różnice w strukturze witrifikatu schłodzonego w wodzie oraz w warunkach swobodnych na powietrzu. Wyniki tych badań powinny być pomocne w opracowaniu wytycznych do produkcji kruszywa z żużla pod kątem przyszłych zastosowań.

3.3.7 Modyfikacja stanowiska COŻ – gorące powietrze wtórne i rezygnacja z przedniego rusztu osadczego

Pierwsze uruchomienie stanowiska (patrz rozdział 4.3.1) wykazało konieczność wprowadzenia zmian konstrukcyjnych polegających na: demontażu rusztu separacyjnego pierwszego (od strony palnika) i przekierowaniu gorącego powietrza z chłodzenia rusztu granulacyjnego

drugiego i przegrody do palnika, jako powietrza wtórnego. Stosowanie powietrza gorącego do palnika pyłowego znane jest w energetyce zawodowej chociażby w postaci doprowadzania gorącej pyłomieszanki. Ułatwia to odparowanie wilgoci z pyłu węglowego i wstępne odgazowanie części lotnych z paliwa, co przyspiesza proces spalania i skraca długość płomienia. O ile pierwsze zadanie było stosunkowo łatwe do przeprowadzenia (rys 35) po wykonaniu i spasowaniu zaślepki betonowej, o tyle drugie zadanie wymagało wykonania odcinka rurociągu, trzech zasuw regulacyjnych (jednej Ø350mm na wyrzucie powietrza chłodzącego ruszty granulacyjne; dwóch - Ø150mm) trudnego montażu na gotowej instalacji i wstępnej regulacji nastaw.

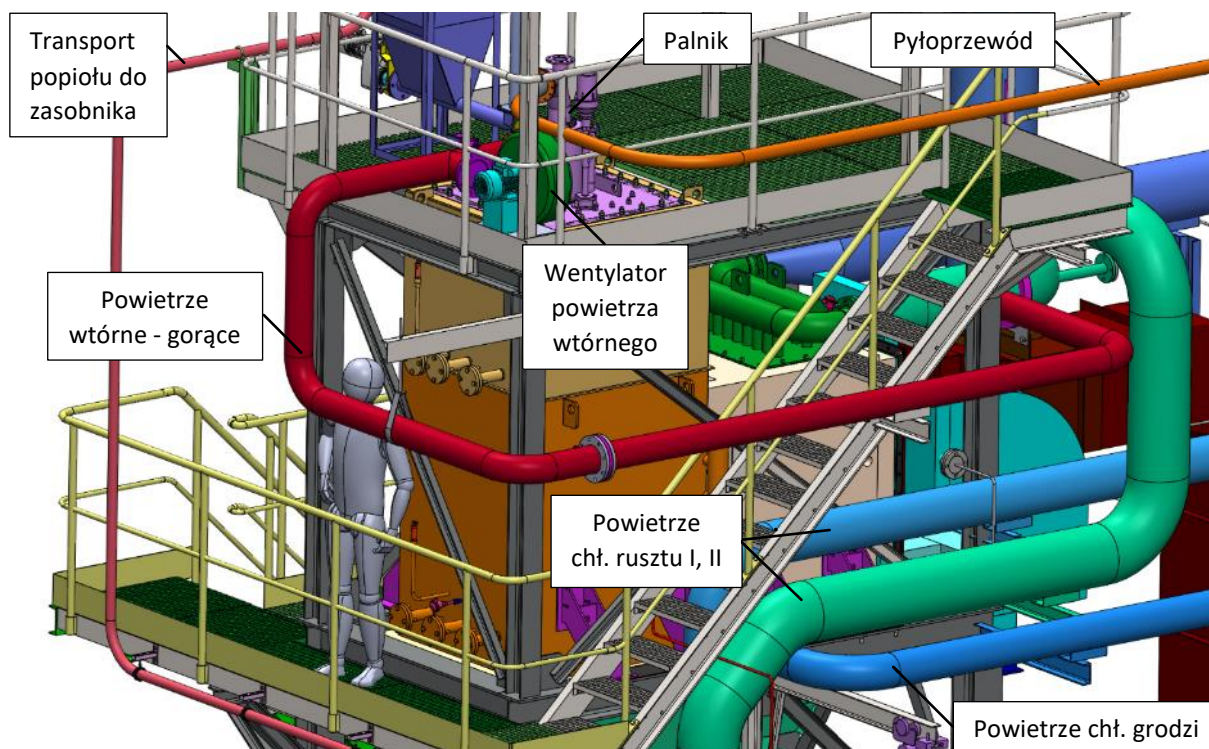


Rys. 36. Demontaż rusztu granulacyjnego pierwszego i wypełnienie stołu topienia zaślepką betonową z betonu izolacyjnego i ogniotrwałego.[aut.]



Rys. 37. Miejsce wstawienia dodatkowych przepustnic regulacyjnych - od lewej: na kanale do wyrzutni; na kanale powietrza gorącego; do kanału powietrza zimnego wtórnego [aut.].

Zadaniem przepustnicy $\varnothing 350\text{mm}$ było zdławienie wypływu (wyrzutu) powietrza gorącego. Pozostałe dwie - $\varnothing 150\text{mm}$ - służyły do regulacji przepływu gorącego powietrza wtórnego do palnika i zimnego z wentylatora powietrza wtórnego – podmieszanie.



Rys. 38. Wizualizacja kanału gorącego powietrza wtórnego w instalacji CO₂ [41].

Wspomniana modyfikacja spełniła pokładane w niej nadzieje w kontekście podniesienia temperatury w komorze spalania reaktora do wymaganych wartości. Minusem tego rozwiązania jest powstanie układu stosunkowo trudnego do regulacji z powodu dużej zmienności ilości i temperatury powietrza wtórnego do palnika. W momencie rozruchu temperatura tego powietrza wynosi 20°C i jest regulowana z nastawy wentylatora powietrza wtórnego. Po wstępnym rozgrzaniu komory uruchamiany jest wentylator powietrza chłodzącego ruszt i wówczas temperatura może osiągnąć nawet 350°C . Ilość powietrza jest wówczas regulowana przez zmianę nastawy przepustnic. Każda zmiana ilości paliwa na podajniku pyłu wymaga korekty na przepustnicach.

4. BADANIA STANOWISKOWE

4.1 Badania wstępne, na stanowisku z regulacją wysokości spadku witryfikatu

Badania wstępne wykonano na stanowisku jak na rys. 27 z możliwością regulacji wysokości spadku witryfikatu. Badania te miały na celu sprawdzenie możliwości wytworzenia witryfikatów z popiołów „problematycznych” dla których producent UPS nie mógł znaleźć zastosowania z powodu specyficznych warunków pracy kotłów. Ze względu na parametry stanowiska wszystkie popioły były poddawane próbom topienia do temperatury 1500°C. W pierwszej kolejności badaniu poddano popiół z kotła rusztowego, w którym proces odsiarczania był realizowany poprzez dozowanie wodorowęglanu sodu. Popiół ten nie uległ procesowi witryfikacji – rys 39. Wystudzony materiał miał strukturę porowatą, był kruchy i łupliwy. Ze względu na słabe właściwości wytrzymałościowe próby nie były kontynuowane.



Rys. 39. Popiół z kotła rusztowego z procesu oczyszczania spalin wodorotlenkiem sodu[aut].

W następnej kolejności badaniu zostały poddane próbki popiołów lotnych z węgla kamiennego zutylizowanego w kotle fluidalnym – rysunek 40. Próbkę te po roztopieniu były wylewane z dwóch wysokości 0,3m i 1m i chłodzone w suchej wannie lub w wodzie. Każda z próbek uległa stopieniu i wykazywała cechy zeszklenia. Przy czym próbki, które studzone były „na powietrzu” mają powierzchnię gładką i błyszczącą, idealnie zasklepioną. Próbkę wylewaną z wysokości 0,3m mają budowę zastygłych sopli i stalagmitów. Natomiast te, które spadły gwałtownie w wysokości 1m wykazują charakterystyczny zgniot od upadku. Próbkę chłodzoną w wodzie w przypadku spadku z wysokości 0,3m, a więc gwałtownego przechłodzenia, mają porowatą powierzchnię, jednak po rozłupaniu struktura w środku jest szklista. Próbkę, które

spadały do wody z jednego metra, miały czas na wstępne przestudzenie, powierzchnia ich nie uległa zmatowieniu, natomiast uległy znacznemu rozkruszeniu w czasie studzenia.



*schłodzony w
wodzie – 0,3 m -
wysokość spadku
swobodnego
przetopu
wypływającego do
wanny stygnięcia
wypełnionej wodą*



*schłodzony w
wodzie – 1 m
spadku swobodnego
przetopu
wypływającego do
wanny stygnięcia
wypełnionej wodą*



*schłodzony na
powietrzu – 1 m
spadku swobodnego
przetopu
wypływającego do
suchej wanny
stygnięcia*



*schłodzony na
powietrzu – 0,3 m -
wysokość spadku
swobodnego przetopu
wypływającego do
suchej wanny
stygnięcia*

Rys. 40. *Próbki witryfikatów pochodzące z popiołu lotnego z węgla kamiennego spalonego w kotle fluidalnym [aut.].*

Wnioski

Celem badań było przygotowanie próbek witryfikatu za pomocą ukończonego stanowiska – roz. 3.1, rys 27 - wraz ze sprawdzeniem aparatury kontrolno-pomiarowej układów grzejnych i termopar. Cel ten został osiągnięty. Oceniono wpływ parametru – wysokości spadku i sposobu chłodzenia - na cechy fizyczne próbek. W badaniu nie podano źródła (zakładu energetycznego) pochodzenia popiołów, bo wymagała tego umowa z dostawcami popiołu. Dalsze próby oceny przydatności tych witryfikatów do zastosowań gospodarczych napotkały na dwa zasadnicze problemy: zbyt mała wielkość próby dla badań przemysłowych i brak płaskiej powierzchni i/lub możliwości wytworzenia kształtu (prostopadłościanu – małe wymiary ziaren) do badań wytrzymałościowych. Należało zatem znaleźć sposób na nadawanie witryfikatom określonych kształtów przez wypełnianie foremek roztopionym popiołem w stanie ciekłym lub przygotowywanie witryfikatów w gotowych foremkach. Alternatywnie możliwe byłoby również przygotowywanie większej formy, z której można by później wyciąć pożądany kształt do badań.

4.2 Badania laboratoryjne parametrów fizycznych

4.2.1 Wybór popiołów do badań

Do badań zasadniczych zostały pozyskane popioły z krajowych zakładów energetycznych, są to:

- „Siekierki” - EC Siekierki - PGNiG Termika – popiół lotny z kotłów węglowych pyłowych opalanych węglem kamiennym;
- „Jastrzębie” - Zakład „Jastrzębie-Zdrój” - PGNiG Termika - popiół lotny z kotła fluidalnego, mogącego spalać cztery rodzaje paliw: węgiel, muł węglowy, gazy z odmetanowania kopaliń oraz biomasę;
- „Zabrze” - EC Zabrze Fortum Silesia S.A. - popiół lotny z kotła fluidalnego wielopaliwowego, dostosowanego do spalania: węgla, paliwa alternatywnego RDF i biomasy, z możliwością stosowania miksu tych paliw.

Tab. 4. Wyniki badań morfologii popiołów wybranych do badań zasadniczych [56].

RAPORT Z BADAŃ NR 3080/2022

Strona: 2/3

Nr próbki	Data pobrania	Opis próbki
3080_1	-	popiół Siekierki
3080_2	-	popiół Zabrze
3080_3	-	popiół Jastrzębie

Badana cecha			Jednostka	Nr próbki		
				3080_1	3080_2	3080_3
Krzemionka	jako	SiO ₂	%	51,1	27,6	46,1
Żelazo	jako	Fe ₂ O ₃	%	6,72	5,04	6,05
Glin	jako	Al ₂ O ₃	%	25,2	19,7	20,6
Mangan	jako	Mn ₃ O ₄	%	0,08	0,12	0,08
Tytan	jako	TiO ₂	%	1,13	2,14	0,87
Wapń	jako	CaO	%	3,17	22,4	8,58
Magnez	jako	MgO	%	2,48	2,49	1,97
Siarka	jako	SO ₃	%	0,59	6,38	3,21
Fosfor	jako	P ₂ O ₅	%	0,53	1,09	0,46
Sód	jako	Na ₂ O	%	0,99	1,91	0,88
Potas	jako	K ₂ O	%	2,89	1,78	2,71
Bar	jako	BaO	%	0,17	0,24	0,14
Stront	jako	SrO	%	0,07	0,09	0,06
Strata prażenia		LOI	%	3,89	8,03	7,40
Suma			%	99,01	99,01	99,11
Węgiel całkowity		C	%	3,83	2,99	6,68
Węgiel TOC	jako	C	%	3,83	1,92	6,53

liczba – metoda akredytowana (A), zakres akredytacji nr AB 550

liczba – metoda nieakredytowana (B), dla której spełnione są wymagania PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02

Wyniki podano w przeliczeniu na stan suchy.

Dla pełnej oceny wykonano w Laboratorium Instytutu Energetyki w Warszawie badanie temperatur charakterystycznych dla ww. popiołów wg normy PN-82/G-04535. Z porównania temperatur topnienia i płynięcia wynika, że najłatwiejszym w obróbce (wymagający najniższych temperatur) jest popiół z E.C. Jastrzębie. Najtrudniejszym natomiast jest popiół z węgla kamiennego z E.C. Siekierki – ma wysoką zarówno temperaturę topnienia, jak i płynięcia – w tym przypadku można zaryzykować stwierdzenie (na podstawie tabeli 6), że wynika to z wysokiej zawartości zarówno SiO₂ jaki Al₂O₃ z bardzo małymi ilościami składowymi topników alkalicznych [47].

Tab. 5. Wyniki badań temperatur charakterystycznych dla wybranych popiołów.

Popiół	t. spiekania	t. mięknięcia	t. topnienia	t. płynięcia
Siekierki	1246	1382	1431	1484
Zabrze	1178	1214	1223	1482
Jastrzębie	1151	1292	1309	1361

Do badań wykorzystano stłuczkę szklaną o składzie chemicznym podanym przez dostawcę – tab. 7. W celu dostosowania uziarnienia stłuczki do pozostałych składników do przygotowania próbek została wykorzystana stłuczka o granulacji poniżej 125µm.

Tab. 6. Skład pierwiastkowy stłuczki szklanej wykorzystanej do przygotowania witryfikatów popiołowych – wg dostawcy.

Fe ₂ O ₃ < 0,2%	MgO < 0,4%	Na ₂ O > 14%	SiO ₂ > 65%	CaO > 8,0%	Al ₂ O ₃ = 0,5-2,0%
---------------------------------------	------------	-------------------------	------------------------	------------	---

4.2.2 Badania witryfikatów pod kątem odporności na ścieranie

Badania odporności na ścieranie zostały zainspirowane spotkaniem z przedstawicielami firmy Energo Eko-Systems na XXVIII Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki” (27-29.09.2022 r.), na której autor tej rozprawy wygłaszał referat pt: „Doświadczenia Instytutu Energetyki w Warszawie w technologii otrzymywania witryfikatu z UPS i jego potencjalne zastosowania w kontekście uzyskanych parametrów”. Autor postawił tezę, że opłacalność produkcji witryfikatów przy okazji produkcji energii jest związana bezpośrednio z ceną, jaką można uzyskać ze sprzedaży zwitryfikowanych popiołów, która była na poziomie 50zł/Mg. Wówczas przedstawiciele ww. firmy poinformowali, że poszukują nowych materiałów odpornych na ścieranie do swoich układów transportu pneumatycznego. Potwierdzili, że

zaprezentowane próbki witryfikatów popiołowych wydają się obiecujące, i że produkt taki mógłby wielokrotnie przekroczyć wartość progową, przy której opłacalność jest dodatnia. Przedstawiciele Energo Eko-Systems oznajmili, że są w posiadaniu układu z opracowaną procedurą pomiarową do pomiaru odporności materiału na ścieranie za pomocą strumienia powietrznego z pyłem ścierającym o wysokiej intensywności i zaproponowali przeprowadzenie takich badań. Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia badań była płaska powierzchnia próbki, której nie dało się uzyskać za pomocą metody i stanowiska zaprezentowanego w rozdziale 3.1.1.

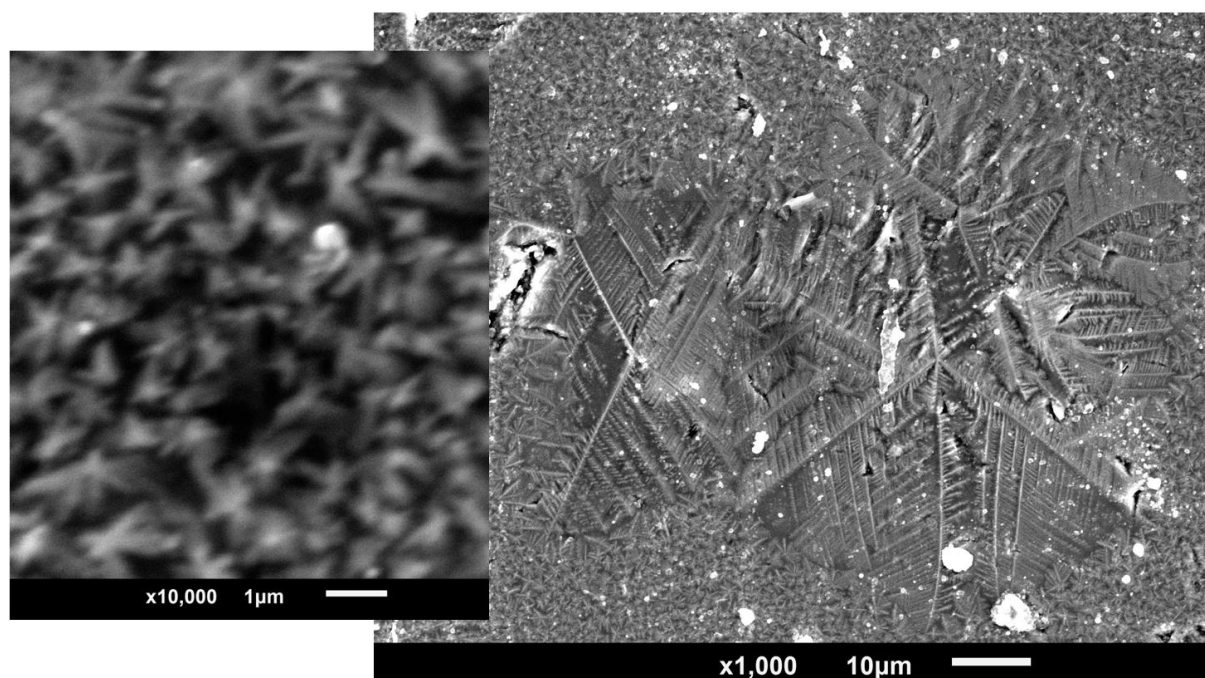
Tab. 7. Parametry witryfikatów I serii pomiarowej i wyniki próby ścieralności[aut.].

I seria badań odporności na ścieranie									
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana [m]	Korund AL2O3 [m]	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby - ścieralność [min]	Głębokość wytarcia
1	Siekierki	-	-	porowata	spieniony	15	1450	0,5	Pełne
2	Jastrzębie	-	-	porowata	częściowo spieniony	20	1450/1430	0,5	Pełne
3	Zabrze	-	-	porowata	częściowo spieniony	14	1460	0,5	Pełne
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby - ścieralność [min]	Głębokość wytarcia [mm]
4	Siekierki	20%	-	błyszcząca	półprzezroczysta jednorodna	8	1475	1	Pełne
5	Jastrzębie	20%	-	błyszcząca	półprzezroczysta jednorodna	8	1400	1	Pełne
6	Zabrze	20%	-	błyszcząca	półprzezroczysta jednorodna	8	1470	1	Pełne
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund 100mikr AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby - ścieralność [min]	Głębokość wytarcia [mm]
7	Siekierki	-	20%	błyszcząca	półprzezroczysta z bąblami	13	1524/1491/1470	5	2,50
8	Jastrzębie	-	20%	błyszcząca	półprzezroczysta	12	1455	5	2,20
9	Zabrze	-	20%	półmatowa	drobne bąble	13	1450	5	2,60
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund 100mikr AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby - ścieralność [min]	Głębokość wytarcia [mm]
10	Siekierki	5%	40%	matowa nierówna	spieniona	16	1550	5	pełne
11	Jastrzębie	5%	40%	matowa nierówna	drobne bąble	16	1558/1498	1	pełne
12	Zabrze	5%	40%	przezroczysta z wtrąceniami	półprzezroczysta jednorodna	16	1545	1	4,00
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund 20-30mikr AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby - ścieralność [min]	Głębokość wytarcia [mm]
13	Jastrzębie	5%	40%	matowa nierówna	bąble	16	1480	5	pełne
14	Zabrze	5%	40%	matowa, b. nierówna	spieniona	16	1505	5	pełne

Do wytworzenia witryfikatów o płaskiej powierzchni wykorzystano stanowisko opisane w rozdziale 3.3.1. wraz z późniejszymi modyfikacjami, przedstawionymi na rysunku 27. Do wytworzenia próbek w seriach nr 1-14 i nr 15-22 wykorzystano tygielki złotnicze szamotowe

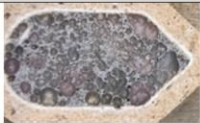
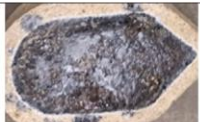
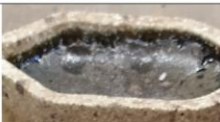
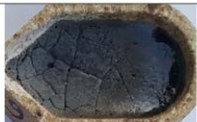
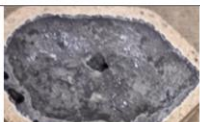
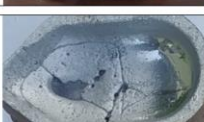
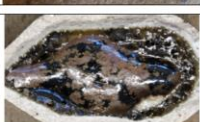
w kształcie łożeczki o wymiarach 40mm na 65mm z odstępstwem dla próbki nr 20, którą w wykonano w tygielku okrągłym. Dawało to możliwość wytworzenia próbki witrażu o wymiarach 30mm x 55mm i grubości zależnej od masy próbki. Dla próbek o masie 8g było to ok 2,5mm, a dla próbek ubijanych ze stożkiem nasypowym o masie 21g do ok 5mm. Badania odporności materiału na ścieranie zostały podzielone na dwie serie. Po każdej serii próbki były wysyłane do badania ścieralności, a wyniki analizowane.

W **I serii** wytworzono próbki o nr 1-14, na stanowisku zasilanym palnikiem LPG/powietrze – tab. 8. Ponieważ wytworzenie temperatury powyżej 1450°C wymagało zastosowania dużego strumienia gazu, skutkiem tego jego dopalanie następowało jeszcze na wylocie ze stanowiska. Można zatem wnioskować, że atmosfera panująca w komorze topienia była redukcyjna z niedoborem tlenu i dużą ilością CO - na tym etapie analizator spalin (O₂, CO₂ i CO) nie był jeszcze zabudowany. Chłodzenie próbek było raczej powolne ze stopniowym zmniejszaniem mocy palnika, tak aby nie powodować niepotrzebnych skurczy termicznych i/lub pęknięć. Wolne tempo obniżania temperatury w stanowisku wpływało na częściową krystalizację próbek – rys. 41. Na zdjęciu wykonanym za pomocą mikroskopu elektronowego SEM widoczne są mniejsze i większe struktury krystaliczne wypełnione ciałem bezpostaciowym szkła popiołowego.



Rys. 41. Zdjęcie próbki nr 4. Częściowa krystalizacja próbki w powiększeniu 1k i 10k z lewej[aut.].

Tab. 8. Widok próbek I serii po wykonaniu i po badaniu ścieralności. Zdjęcie nr 4, po prawej, wykonano po metalizacji dla obserwacji mikroskopem elektronowym.

Nr próbki	Wygląd próbek po wykonaniu	Wygląd próbek poddanych testom na ścieralności	Nr próbki	Wygląd próbek po wykonaniu	Wygląd próbek poddanych testom na ścieralności
1			8		
2			9		
3			10		
4			11		
5			12		
6			13		
7			14		

Celem tej części badań było wytworzenie próbek o płaskiej powierzchni i jednorodnej strukturze - niespionione. Spienione próbki o porowatej strukturze typu pumeks nie wykazują wysokiej odporności na ścieranie ze względu na zmniejszoną gęstość materiału, a wyniki ich pomiaru są niemiarodajne, niepowtarzalne (materiał takich próbek wykazywał dużą niejednorodność - powierzchnia spieniona, a dolna część bardziej jednolita). Dlatego próbki popiołu mającego bardzo dużą tendencję do spieniania podczas przetwarzania były wygrzewane dwukrotnie (próbka nr 2 i 4), a próbka nr 1 (popiół z EC Siekierki) trzykrotnie, przy czym za trzecim podgrzewaniem temperatura osiągnęła 1544°C, a temperatura powyżej 1450°C była utrzymywana przez trzy godziny. Ostatecznie pozwoliło to na otrzymanie w miarę płaskiej i jednorodnej powierzchni półprzezroczystego witrifikatu.

Domieszkowanie

W celu zwiększenia odporności na ścieranie zastosowano domieszkowanie korundu krystalicznego o średnim ziarnie w okolicach 100µm. Jednak dla próbek 13 i 14 został on

dodatkowo zmielony w młynku laboratoryjnym misowo-kulowym do poziomu granulacji 20-30 μ m (średnia wielkość ziarna) w celu porównania z próbkami 11 i 12 (100 μ m). Nie spowodowało to wzrostu odporności witrifikatu na ścieranie. Najlepsze wyniki w pierwszej serii pomiarowej zaobserwowano dla mieszanek popiołowych o zawartości 20% Al₂O₃ bez dodatku stłuczki szklanej. Dodatek stłuczki szklanej miał za zadanie obniżenie temperatury płynięcia popiołu i jego lepsze „zeszklwienie”, co wyraźnie zostało zaobserwowane dla próbek nr 4, 5, 6 gdzie wartość masowa stłuczki wynosiła 20%. Powierzchnia tych próbek jest gładka, przezroczysta lub półprzezroczysta.

Do **II serii** badań (próbki nr 15-22) został wybrany najmniej kłopotliwy (z najniższą temperaturą płynięcia popiołu) popiół z „EC Jastrzębie”, w związku z problemami, jakie nastroczało pienie się popiołów czystych i mieszanin z Al₂O₃ lub w niektórych przypadkach ze stłuczką szklaną (próbki 1-3, 7, 10, 13 i 14). W związku z tym, że najlepsze wyniki z I etapu badań wykazały próbki z domieszką Al₂O₃, w II etapie była stosowana domieszka Al₂O₃ w każdej próbce – zmieniała się tylko jej koncentracja od 20-50%. Stłuczka szklana była domieszkowana na tym etapie badań w zakresie 5-10%.

Tab. 9. Parametry witrifikatów w II serii pomiarowej i wyniki próby ścieralności [aut].

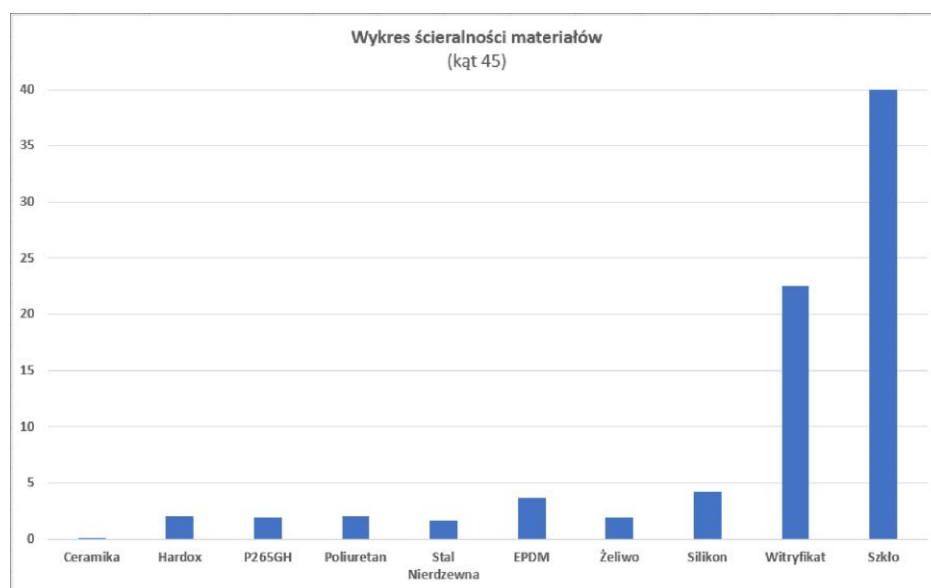
II seria badań odporności na ścieranie									
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund 100mkr AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Czas próby na ścieranie [min]	Głębokość wytarcia [mm]
15	Jastrzębie	5%	20%	błyszcząca, dość równa, z meniskiem wklęsłym	wtrącenia, nieprzezroczysta	16	1472	04:40	pełne
16	Jastrzębie	10%	20%	błyszcząca, bardzo nierówna	jasne wtrącenia na szklстым ciemnobrązowym podłożu	16	1481	04:30	pełne
17	Jastrzębie	-	30%	półmatowa, bardzo nierówna	spieniona	16	1490	niebadana	-
18	Jastrzębie	-	40%	półmatowa, równa	wybrzuszenia po bąblach gazu, drobne spękania od bąbli	16	1522	02:40	pełne
19	Jastrzębie	10%	30%	półmatowa, dość równa z meniskiem wklęsłym	otwory po bąblach	16	1488	5	3
20	Jastrzębie	10%	40%	dość równa, półmatowa, płaska	pojedyncze, bardzo małe otworki po bąblach	16	1489	02:30	pełne
21	Jastrzębie	-	30%	dość równa, matowa	duża ilość otworów po bąblach	16	1481	niebadana	-
22	Jastrzębie	10%	50%	półmatowa, dość równa	lekkie wybuzszenia od niewidocznych na powierzchni bąbli	16	1515	04:40	pełne

Tab. 10. Widok próbek II serii po wykonaniu i po badaniu ścieralności [aut].

Nr próbki	Wygląd próbek po wykonaniu	Wygląd próbek poddanych testom na ścieralności	Nr próbki	Wygląd próbek po wykonaniu	Wygląd próbek poddanych testom na ścieralności
15			19		
16			20		
18			22		

Wnioski

Z przeprowadzonych badań w zakresie prób przygotowania materiału o wysokiej odporności na ścieranie z witrifikatów otrzymanych z użyciem substratów w postaci popiołów lotnych z zakładów energetyki zawodowej z dodatkiem stłuczki szklanej i korundu krystalicznego wynika, że przez proste domieszkowanie można stworzyć materiał o odporności na poziomie żeliwa: rys 41 tab.8, próbki nr 7, 8 i 9, co było znaczącym wzmocnieniem względem próbek witrifikatów wykonanych z czystych popiołów i stłuczki szklanej, które wykazywały odporność na ścieranie na poziomie nieco lepszym od szkła – rys. 42 wg danych z raportu z badań z Energo-Eko Serwis [51].



Rys. 42. Porównanie odporności na ścieranie różnych materiałów wg zastosowanej metody pomiarowej. [51]

Wytworzenie materiału o odporności na ścieranie na poziomie dzisiaj dostarczanych kompozytów $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wymagałoby zmniejszenia zawartości popiołów do nieakceptowalnych dla tej pracy poziomów ich przemysłowego wykorzystania. Innym wnioskiem z badań ścieralności witryfikatów popiołowych jest fakt, że o ile udało się wytworzyć płaską i szklaną powierzchnię w przypadku 60-70% próbek, to samo badanie wykazywało, że struktura w głąb materiału pozostaje porowata, co mogło być przyczyną zmniejszenia odporności takiego materiału na ścieranie po przebicciu strumieniem ściernym warstwy wierzchniej.

Badania wykazały, że dodatek stłuczki szklanej nie zwiększa odporności materiału na ścieranie, natomiast z pewnością ułatwia przygotowanie próbki przez zmniejszenie tendencji do pienienia się witryfikatu, co może być spowodowane obniżeniem temperatury płynięcia popiołu poprzez zwiększenie udziału topników zasadowych Na_2O , K_2O , CaO i MgO zawartych w stłuczce. Najlepsze wyniki odporności na ścieranie uzyskano dla próbek 7,8,9 – są to kolejne popioły z EC Siekierki, EC Jastrzębie i Fortum Zabrze z 20% dodatkiem krystalicznego Al_2O_3 (100 μm)

4.2.3 Badanie parametrów fizycznych witryfikatów

Celem tego badania było wyselekcjonowanie najbardziej obiecujących witryfikatów pod względem parametrów wytrzymałościowych zgodnie z przyjętą metodyką badań – tabela nr 12. Powodów, dla których nie dało się wykorzystać próbek witryfikatów nr 1-22 do badań wytrzymałościowych było kilka:

- Za małą grubość próbek – 2-2,5mm. Aby badanie było miarodajne, grubość warstwy witryfikatu powinna być przynajmniej takiej samej wartości co materiału podstawki (tygielka), min. 4mm.
- Część próbek uległa znacznemu uszkodzeniu w trakcie wykonywania badań ścieralności.
- Część próbek była mocno spieniona, a więc wynik byłby mocno niemiarodajny.
- Do badań właściwości fizycznych niezbędna była większa normalizacja procesu przygotowania – czas, temperatura, szybkość studzenia, atmosfera otoczenia – poziom tlenu, aby próbki były porównywalne między sobą.

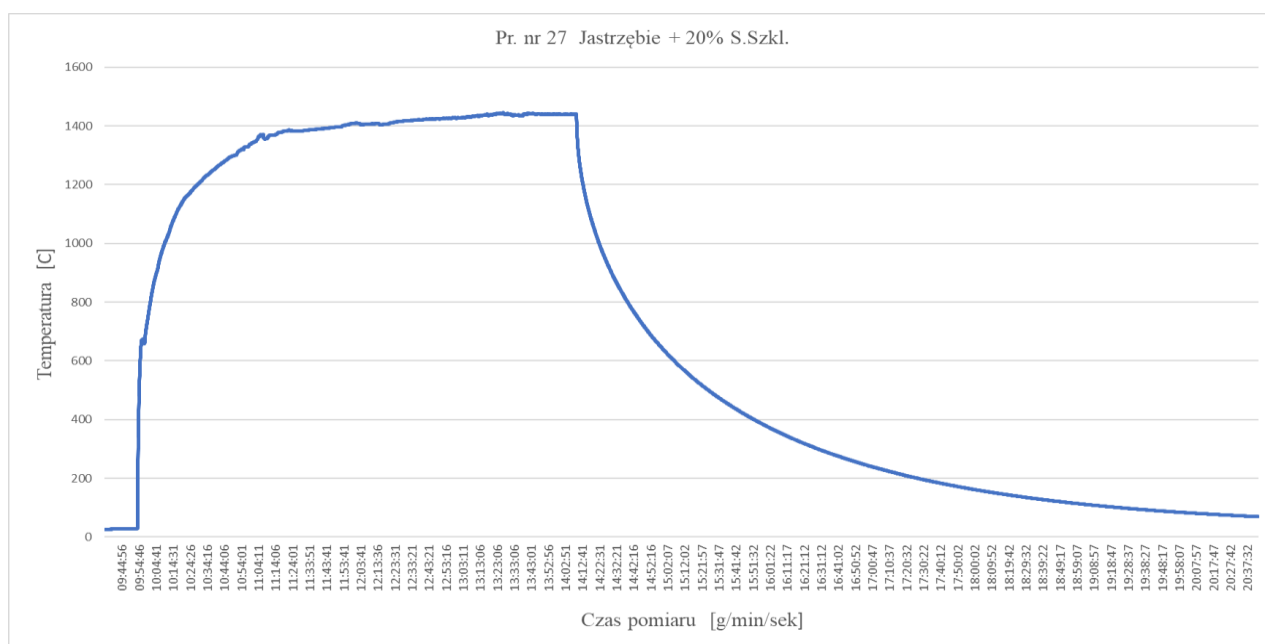
Tab. 11. Przyjęta metodyka badań [aut.].

Popiół/Topnik	Stłuczka szklana	Odpad z oczyszcz.			Szybkość studzenia				
	%	%		Wybór mieszanki [%]	Gaszenie szybkie	Gaszenie średnie	Gaszenie wolne	Ocena	Zastosowanie
Siekierki	2	2	Ocena Parametryczna	Mieszanka I	Witryfikat IA	Witryfikat IB	Witryfikat IC	PÓŁPRODUKT	PRODUKT I
Siekierki	5	5							
Siekierki	10	10							
Siekierki	20	20							
Zabrze	2	2	Ocena Parametryczna	Mieszanka I	Witryfikat IIA	Witryfikat IIB	Witryfikat IIC	PÓŁPRODUKT	PRODUKT II
Zabrze	5	5							
Zabrze	10	10							
Zabrze	20	20							
RDF? Spalarnia	x	x	Ocena Parametryczna	Mieszanka I	Witryfikat IIIA	Witryfikat IIIB	Witryfikat IIIC	PÓŁPRODUKT	PRODUKT II
RDF? Spalarnia	x	x							
RDF? Spalarnia	x	x							
RDF? Spalarnia	x	x							

Do przygotowania próbek do badania parametrów wytrzymałościowych (nr 23-32) użyto innego typu tygli - prostopadłościanów o wymiarach 70mm x 70mm x 30mm i okrągłym wyżłobieniu o głębokości 22 mm pozwalającym na załadunek dużo większej ilości popiołu 28-33g.

W tym etapie badań ważne było, aby materiały miały podobne warunki wytworzenia – tak więc:

- Wprowadzono kontrolę atmosfery w komorze topienia za pomocą analizatora spalin i regulowano ją w zakresie zawartości 2,5-6,5% O₂ tak, aby zbliżyć warunki pracy do parametrów w kotle energetycznym z ciekłym odprowadzaniem żużla.
- Wprowadzono rejestrację procesu nagrzewania i chłodzenia za pomocą układu zgodnie z opisem na stronie 45/46; przykładowy zarejestrowany przebieg pokazany został na rysunku 43.
- Zastosowano 2-godzinne wygrzewanie próbki w temperaturze powyżej 1400°C.
- Zastosowano identyczny sposób chłodzenia dla wszystkich próbek (chłodzenie ze stanowiskiem, bez wolnego wystudzenia) poprzez usunięcie palnika ze stanowiska.
- Jeśli w trakcie procesu doszło do spienienia witryfikatu, to taka próbka – bez modyfikacji - była poddawana badaniu, o ile było to możliwe ze względu na kształt próbki. Miało to na celu dalszą eliminację „kłopotliwych” mieszanek przed ostatnim etapem (badanie wpływu szybkości chłodzenia na parametry fizyczne otrzymanego witryfikatu) - i wybór najlepszych produktów (tab. nr 12, przyjęta metodyka badań).



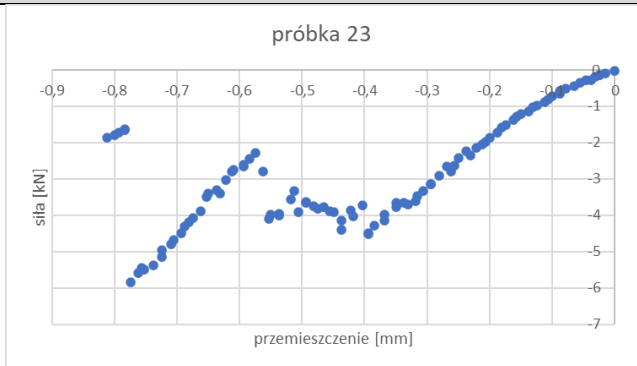
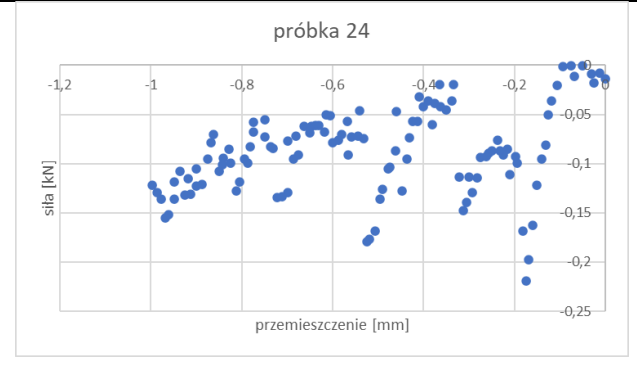
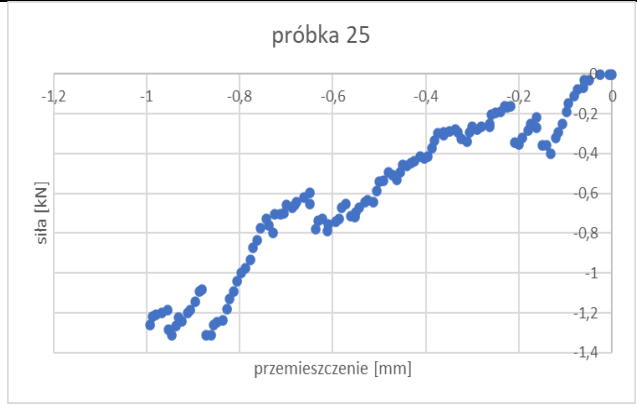
Rys. 43. Przykładowy przebieg nagrzewania i studzenia próbki w procesie przygotowania witrifikatu do badań wytrzymałościowych [aut.]

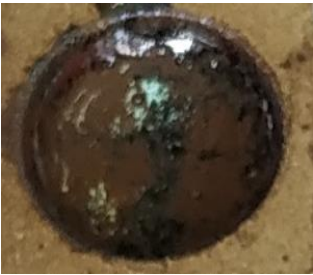
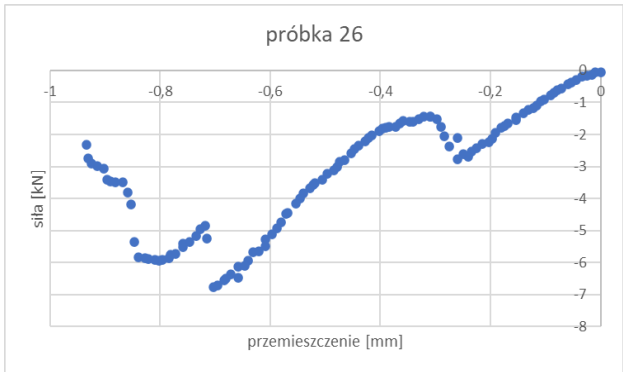
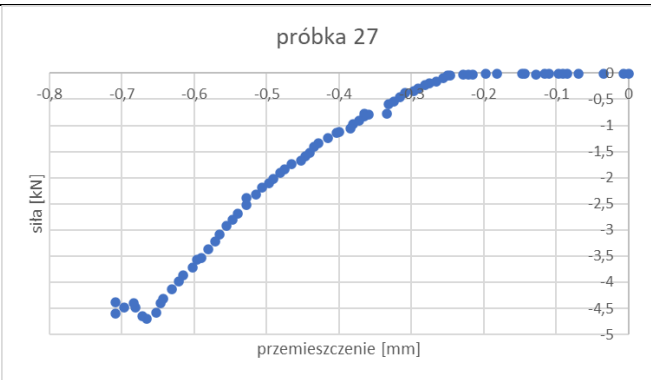
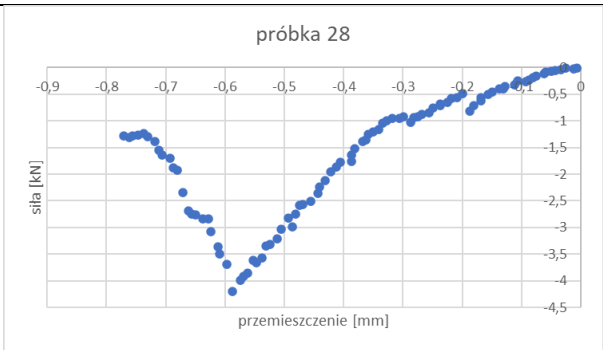
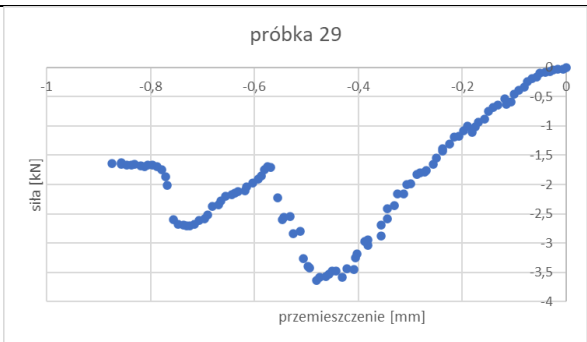
Do przygotowania próbek do badań wytrzymałościowych wybrano:

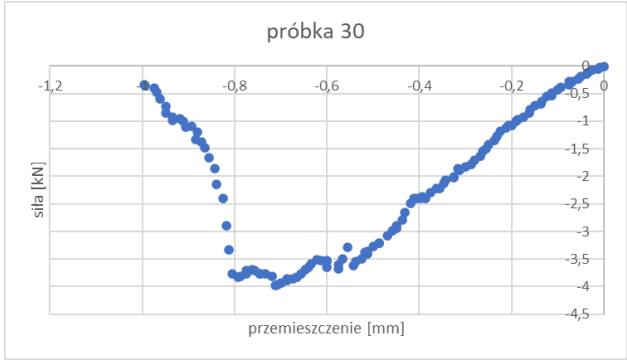
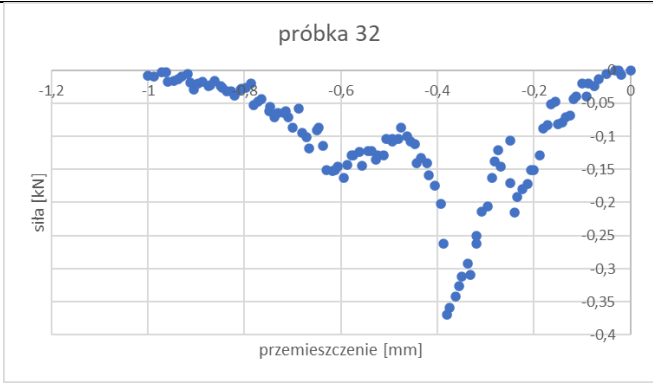
- trzy popioły podstawowe bez domieszek (próbki nr: 23, 24, 25) do celów porównawczych - w przypadku popiołu z „Jastrzębie” udało się przygotować dobrej jakości witrifikat z błyszczącą powierzchnią z niewielką ilością bąbli gazowych;
- trzy popioły podstawowe z domieszką 20% Al_2O_3 ($100\mu m$), ponieważ uzyskały one najlepsze wyniki w badaniu odporności na ścieranie - w standaryzowanych warunkach przygotowania wszystkie one (próbki nr 29, 30, 31) uległy spienieniu, co przełożyło się na umiarkowane wartości wytrzymałościowe, a w przypadku próbki nr 31 „Siekierki” ze względu na duże pofałdowanie powierzchni nie udało się przeprowadzić testu odporności na miażdżenie;
- trzy popioły podstawowe z 20% domieszką stłuczki szklanej ze względu na dużą łatwość przygotowania dobrej jakości witrifikatu – wszystkie trzy te próbki (26, 27, 28) w standaryzowanych warunkach pozwoliły uzyskać dobrej jakości witrifikat; próbka nr 26 pękła w czasie testu na miażdżenie odsłaniając w pełni zeszlony materiał w głąb próbki;
- mieszaninę popiołu „Jastrzębie” z 30% dodatkiem Al_2O_3 ($100\mu m$) i 10% dodatkiem stłuczki szklanej – materiał ten miał obiecujące wyniki w teście na ścieranie, jednak w standaryzowanych warunkach i przy grubszej warstwie popiołu w tygielku niż w przypadku przygotowywania próbek do testu ścieralności uległ silnemu spienieniu;

W celu sprawdzenia parametrów wytrzymałościowych, próbki o nr od 23 do 32 zostały poddane quasi statycznemu testowi na miażdżenie z wciskaniem kulki o średnicy 5mm i dodatkowo sprawdzeniu twardości uzyskanego materiału metodą Leeba. Zdjęcia wykonanych próbek wraz z wynikami w postaci wykresów odpowiedzi materiału na miażdżenie kulką zestawiono w tabeli 13. Zestawienie wszystkich parametrów procesowych i wyników pomiaru zestawiono w tabeli 14.

Tab. 12. Wygląd próbek po ich wykonaniu i wyniki miażdżenia kulką o średnicy 5mm [aut].

Nr próbki	Wygląd próbek po wykonaniu	Przebieg przemieszczenia w funkcji siły pod wpływem miażdżenia kulką o średnicy 5mm.
23		 próbka 23
24		 próbka 24
25		 próbka 25

26		próbka 26 
27		próbka 27 
28		próbka 28 
29		próbka 29 

30		próbka 30 
31		Nie udało się przeprowadzić badania
32		próbka 32 

Wnioski

W standaryzowanych (porównywalnych) warunkach przygotowania próbek najlepsze rezultaty otrzymano w przypadku mieszanin popiołów ze stłuczką szklaną. Witryfikaty te miały wygląd dobrze zeszlonego materiału z błyszczącą gładką powierzchnią. Przełożyło się to na wyniki parametrów fizycznych tych witryfikatów, a zwłaszcza popiołu „Siekierki” z 20% zawartością stłuczki szklanej; osiągnął on najwyższe wartości wytrzymałości na miażdżenie (356,5 MPa) i jednocześnie najwyższą twardość (51,4 HRC). Bardzo dobrymi parametrami odznaczała się również próbka wykonana z czystego popiołu „Jastrzębie” osiągając drugi wynik co do wartości w teście miażdżenia (305,6 MPa) i trzecią twardość w zestawieniu (43,1 HRC). Ze względu na brak możliwości kalibracji przyrządu twardość jest tu wyłącznie wartością porównawczą dla próbek względem siebie.

Tab. 13. Zestawienie parametrów procesowych i wyników pomiaru wytrzymałościowych [aut.].

Próbki poddane badaniom wytrzymałościowym									
Próbka nr	Popiół	Stłuczka szklana	Korund 100mkr AL2O3	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa [g]	Tmax [C]	Odporność na miażdżenie [MPa]	Twardość Leebea śr z 3 pom [HRC]
23	Jastrzębie	-	-	błyszcząca, gładka, szklista	półprzezroczysta, drobne bąbelki gazu	28	1454	305,58	43,1
24	Zabrze	-	-	matowa, porowata, nierówna	powierzchnia, bardzo spieniona,	28	1480	10,19	29,4
25	Siekierki	-	-	pofałdowana, bezkształtna, półmatowa	ogromne zastygłe bąble gazu	30	1532	66,21	-
26	Siekierki	20	-	błyszcząca, gładka, szklista, brązowe przebarwienia typowe dla tego popiołu	pojedyncze bąble średniej wielkości, nieprzezroczysta	33	1483	356,51	51,4
27	Jastrzębie	20	-	błyszcząca, gładka, szklista	półprzezroczysta, drobne bąbelki gazu	33	1440	229,18	45,5
28	Zabrze	20	-	błyszcząca, gładka, z białymi wtrąceniami	półprzezroczysta, drobne bąbelki gazu	33	1458	203,72	26,7
29	Jastrzębie	-	20	pofałdowana, bezkształtna, półmatowa	ogromne zastygłe bąble gazu	33	1468	178,25	-
30	Zabrze	-	20	matowa, częściowo pofałdowana, częściowo płaska	nieprzezroczysta z bąblami małej i średniej wielkości	33	1506	193,53	36,9
31	Siekierki	-	20	matowa, pofałdowana	bąble średniej wielkości	33	1452	0,00	-
32	Jastrzębie	10	30	pofałdowana, bezkształtna, półmatowa	ogromne zastygłe bąble gazu	33	1461	17,83	-

Niezależnym wnioskiem z tego etapu badań, było stwierdzenie faktu, że im grubsza próbka do przygotowania, tym większa tendencja do pienienia się witrifikatu (nie poddanemu mieszaniu) z powodu utrudnionego odgazowywania w większej objętości cieczy o dużej gęstości, jakimi są roztopione popioły. W warunkach przemysłowych – COŻ - płynny żużel przemieszcza się, skapuje do wanny, rozciąga – proces jest dynamiczny. W tygielku jedynym sposobem odgazowania są ruchy grawitacyjno-termiczne. Mogą one zachodzić tylko w płynnej, dostatecznie rzadkiej masie. Pobudzają je wyższa temperatura żużla, (która niestety jednocześnie zachęca do przereagowania resztek węgla z tlenem). Długi czas wygrzewania i podwyższona temperatura (względem temperatury płynięcia popiołu) zazwyczaj daje dobre rezultaty, w tym badaniu warunki były identyczne dla wszystkich próbek – 2h.

Różnice w temperaturach maksymalnych jakie osiągały próbki 1440-1532 wynikały raczej z chwilowych wahań w trakcie zmiany nastawy LPG/O2 palnika. Wartości temperatur maksymalnych do jakich dążono, znając różnice we właściwościach popiołów, oscylowały w granicach 1440-1480°C.

4.2.4 Badanie wpływu szybkości chłodzenia witrifikatu na parametry fizyczne

Na podstawie przeprowadzonych w rozdziale 4.2.3. badań, jak i wyników z poprzednich etapów (odporność na ścieranie), wytypowano trzy substraty do badań wpływu szybkości chłodzenia na właściwości witrifikatów. Są to:

- popiół „Siekierki” z 20% zawartością stłuczki szklanej;
- czysty popiół „Jastrzębie”;
- popiół Jastrzębie z 20% zawartością korundu (100µm).

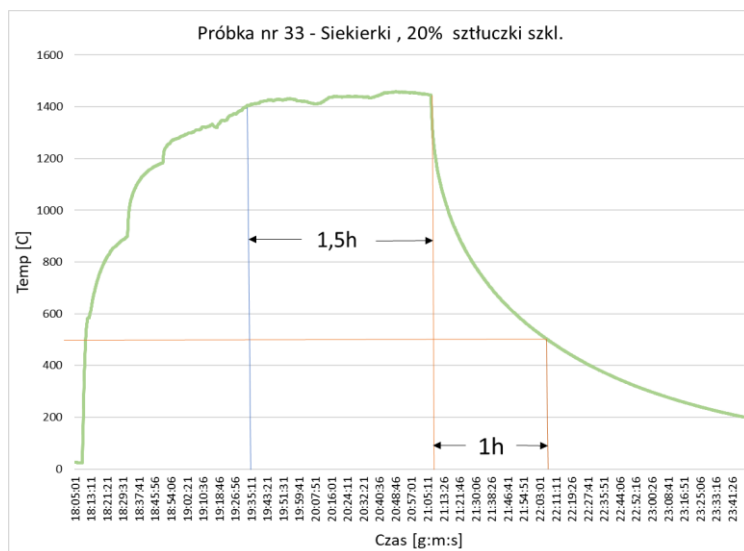
W badaniach tych powrócono do tygli w kształcie łódki o wymiarach 40mm na 65mm, ze względu na możliwość wsuwania termopary w spiczastą część tygielka, która po wykonaniu próbki była odcinana. W celu uzyskania większej warstwy witrifikatu popiół ubijano ręcznie i nasypywano stożek. Dzięki temu udało się wykonać próbki o masie 18-21g i grubości witrifikatu 4-5mm. Czas wygrzewania w temperaturze powyżej 1400°C stosowano odpowiednio: „Siekierki” ze 20% stłuczki szklanej – 1,5h; „Jastrzębie” – 2h; „Jastrzębie” z 20% korundem – 2,5h. Pomimo wydłużonego czasu, ostatni typ próbek i tak uległ spienieniu (nie nastąpiło całkowite odgazowanie). Natomiast dwa pierwsze typy próbek oprócz kawern pogazowych wykazały się dobrą przezroczystością i zeszkleniem – opis w tab. nr 15. W badaniu szybkości chłodzenia wykorzystano trzy prędkości chłodzenia:

- wolne – „ze stanowiskiem” — kolor zielony wykresów;
- średnie – 2500 l/min powietrza z dyszy – kolor żółty wykresów;
- szybkie - 5000 l/min powietrza z pistoletu – kolor ceglany wykresów.

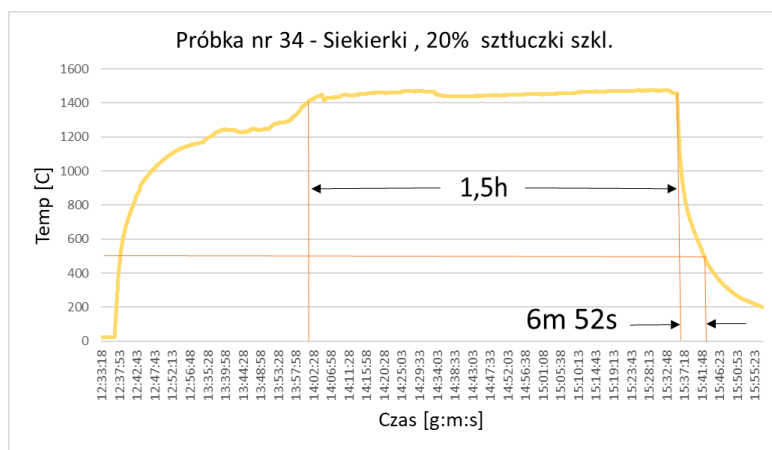
Zarejestrowaną szybkość chłodzenia każdej z dziewięciu próbek, pokazano na rysunkach 44, 45, 46. Z analizy wykresów wynika, że przyjęty sposób chłodzenia zapewnia dobrą powtarzalność i duże różnice pomiędzy chłodzeniem wolnym, średnim i szybkim. Zarejestrowany okres chłodzenia od momentu wyłączenia palnika do osiągnięcia temperatury 500°C kształtował się w zakresie:

- od 60 min do 56 min 30s – chłodzenie wolne,
- od 10 min 5s do 6 min 52s – chłodzenie średnie,
- od 3 min 19s do 2 min 41s - chłodzenie szybkie.

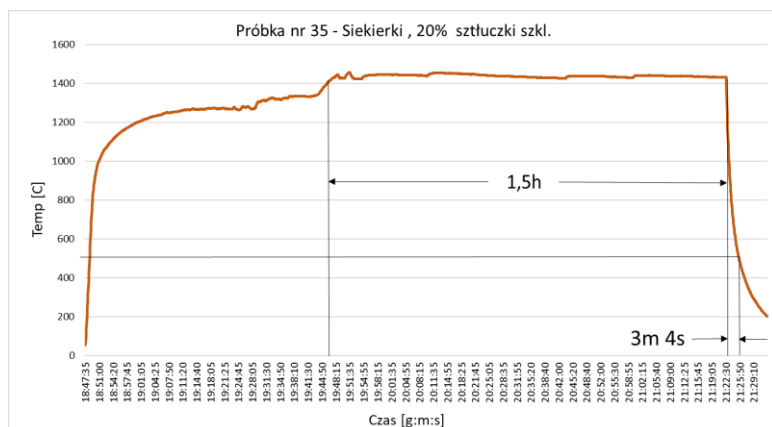
Największe fluktuacje w prędkości studzenia występują dla średniego sposobu chłodzenia, trzeba jednak stwierdzić, że bezpośrednie ich porównywanie mogło by mieć sens tylko dla takich samych próbek. Tutaj natomiast mamy do czynienia z różnymi składami tlenkowymi, zatem odmienne występowanie granic fazowych (przemiany) mogą wpływać na różne wartości czasów chłodzenia, oprócz niedoskonałości fizycznych tej metody.



Tmax	[°C]	1445
Tspiek	[°C]	1246
ΔT	[°C]	199
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	2,1
Tspiek - T500	[°C]	746
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	0,2

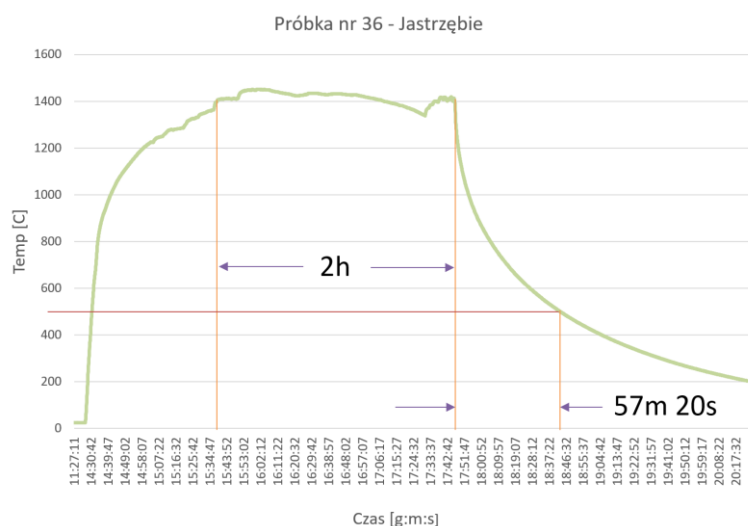


Tmax	[°C]	1457
Tspiek*	[°C]	1246
ΔT	[°C]	211
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	10,0
Tspiek - T500	[°C]	746
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	1,9

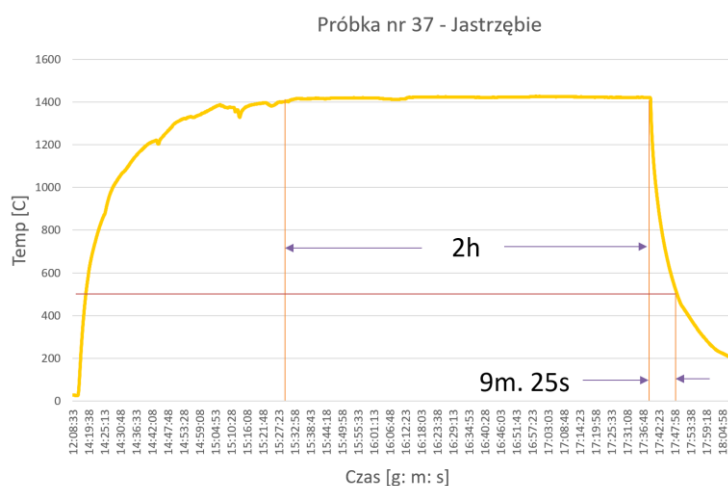


Tmax	[°C]	1430
Tspiek*	[°C]	1246
ΔT	[°C]	184
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	13,1
Tspiek - T500	[°C]	746
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	4,4

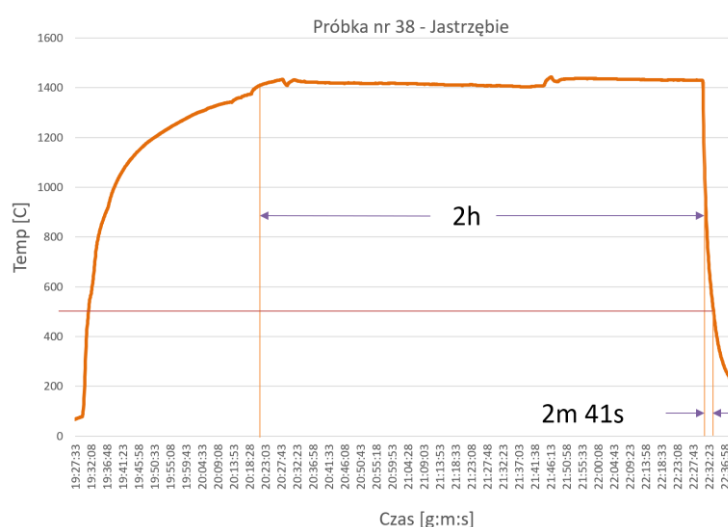
Rys. 44. Zarejestrowane szybkości chłodzenia witrifikatu dla próbek popiołu „Siekierki” z 20% dodatkiem sztluczki szklanej – od góry: wolny, średni i szybki sposób chłodzenia [aut.]



Tmax	[°C]	1414
Tspiek	[°C]	1152
ΔT	[°C]	261
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	1,3
T spiek - T500	[°C]	652
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	0,2

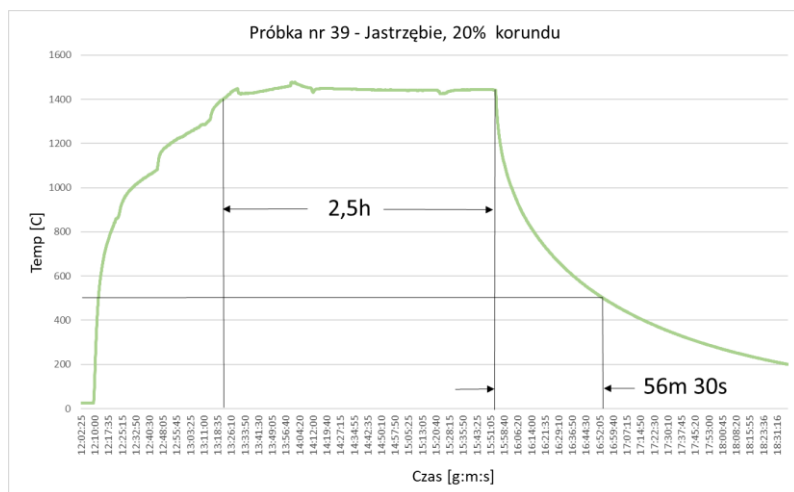


Tmax	[°C]	1421
Tspiek	[°C]	1152
ΔT	[°C]	269
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	4,5
Tspiek - T500	[°C]	652
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	1,3

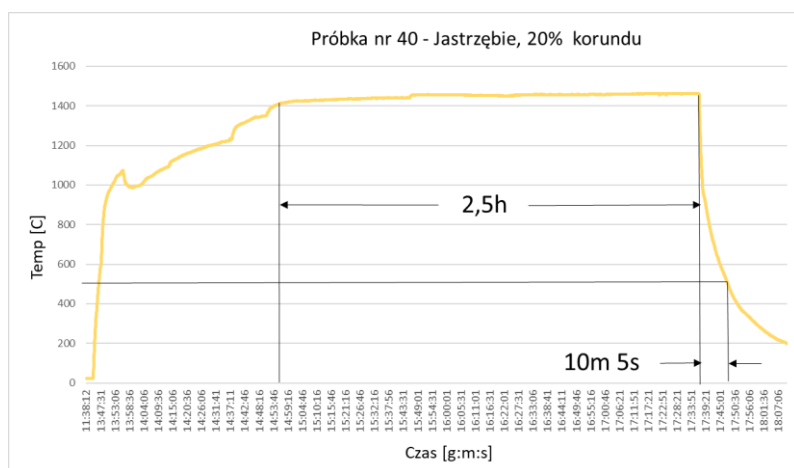


Tmax	[°C]	1429
Tspiek	[°C]	1152
ΔT	[°C]	277
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	12,6
Tspiek - T500	[°C]	652
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	4,7

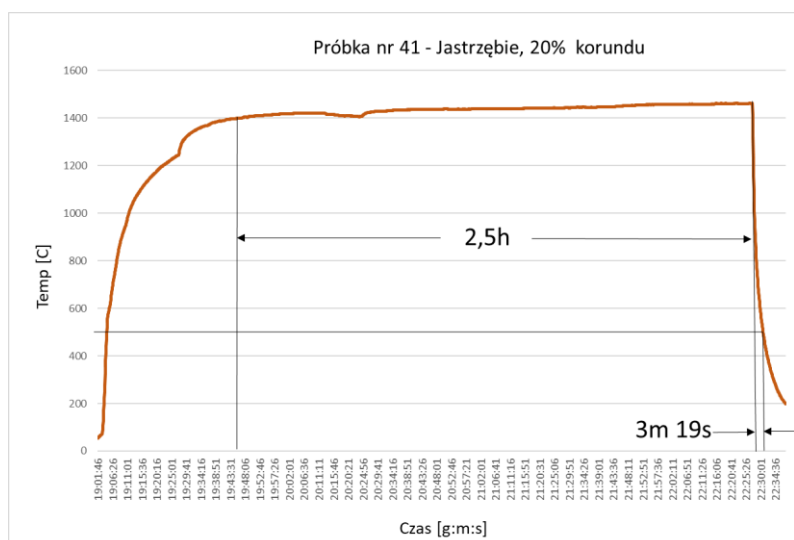
Rys. 45. Zarejestrowane szybkości chłodzenia witrifikatu dla próbek popiołu „Jastrzębie” – od góry: wolny, średni i szybki sposób chłodzenia [aut.].



Tmax	[°C]	1430
Tspiek*	[°C]	1151
ΔT	[°C]	279
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	1,3
Tspiek - T500	[°C]	651
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	0,2



Tmax	[°C]	1430
Tspiek*	[°C]	1151
ΔT	[°C]	279
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	7,3
Tspiek - T500	[°C]	651
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	1,0



Tmax	[°C]	1430
Tspiek*	[°C]	1151
ΔT	[°C]	279
$\Delta T/t_1$	[°C/s]	14,0
Tspiek - T500	[°C]	651
$\Delta T/t_2$	[°C/s]	3,6

Rys. 46. Zarejestrowane szybkości chłodzenia wityfikatu dla próbek popiołu „Jastrzębie” z 20% dodatkiem korundu – od góry: wolny, średni i szybki sposób chłodzenia [aut.].

Szybkość chłodzenia w wartościach liczbowych $\Delta T/t$ podzielono na dwa zakresy czasowe:

- t_1 - od momentu wyłączenia palnika, do osiągnięcia najniższej temperatury charakterystycznej dla danego popiołu – temperatury spiekania;
- t_2 - od momentu osiągnięcia temperatury spiekania do momentu osiągnięcia temperatury 500 °C,

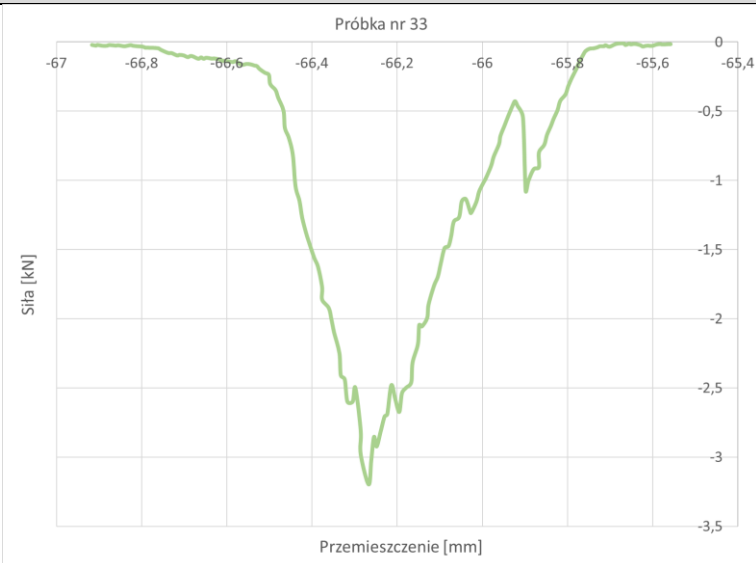
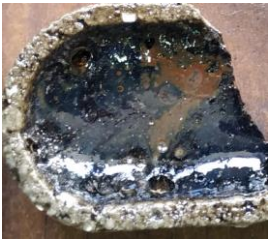
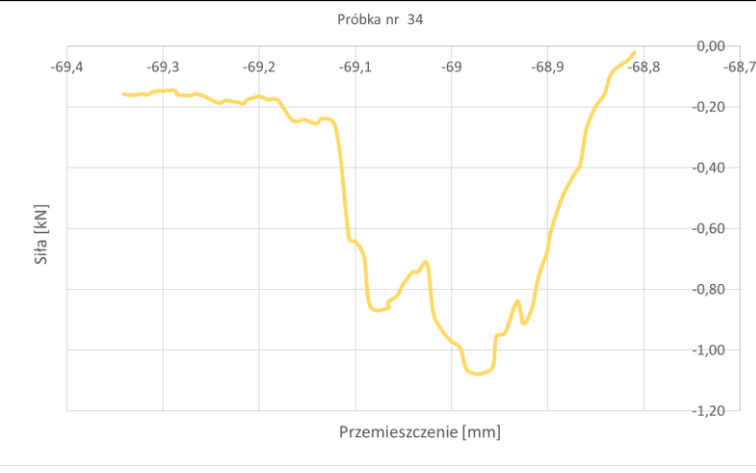
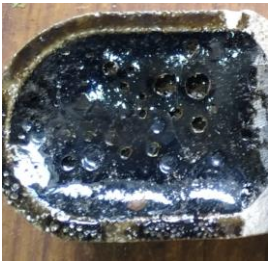
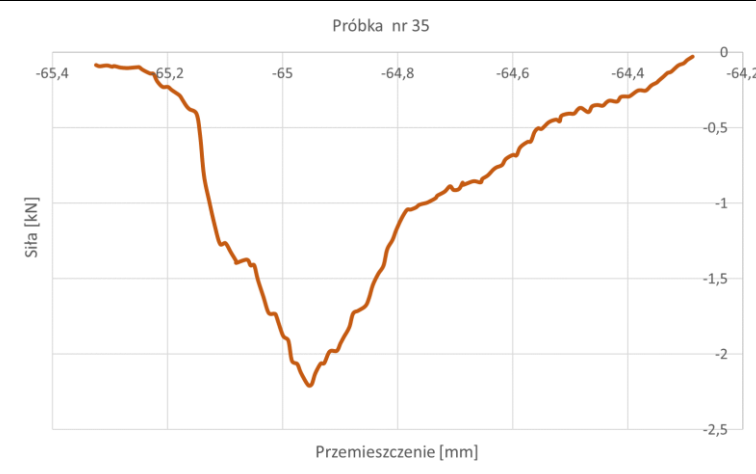
przy czym, temperatura spiekania jest rzeczywistą dla czystego popiołu „Jastrzębie”; dla dwóch pozostałych jest wartością umowną z oznaczeniem „*” – bez wpływu dodatków stopowych. Taki sposób podziału został zaproponowany, ponieważ większość procesów krzepnięcia i/lub krystalizacji będzie zachodziła w przedziale t_1 .

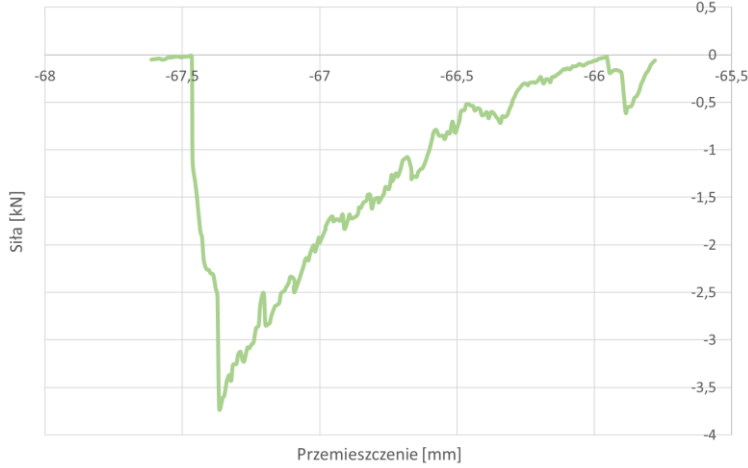
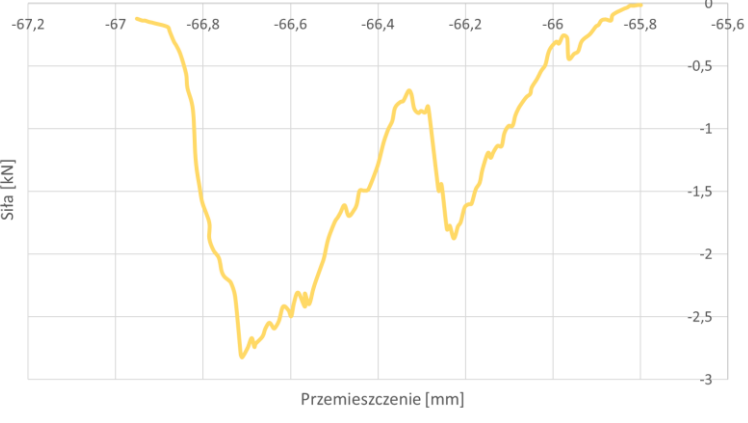
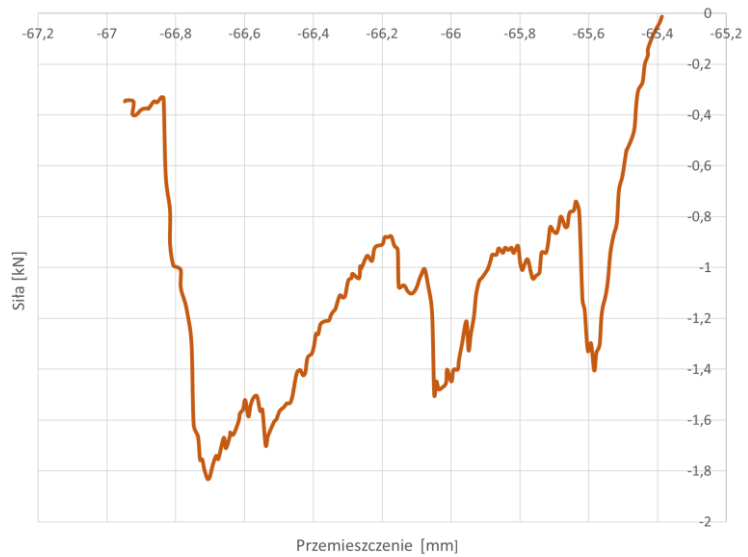
Pomiar twardości witryfikatów. Twardość nie jest cechą właściwością danego materiału, twardość jest związana z konkretną metodą pomiarową. Większość metod pomiarowych dedykowanych jest do materiałów sprężystych, metalowych. Z grubsza polegają one na różnych sposobach odciskania wgłębnika i pomiarze wielkości odkształcenia, lub odbicia i pomiarze reakcji odbicia sprężystego. Metody te nie do końca sprawdzają się w przypadku materiałów ceramicznych, ponieważ mogą powodować rozkruszanie i deformacje powierzchni niepozwalające na prawidłowe odcisnięcie wgłębnika.

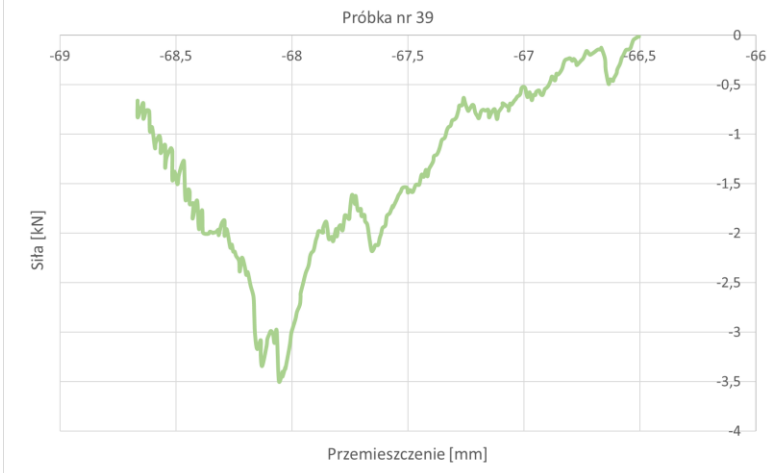
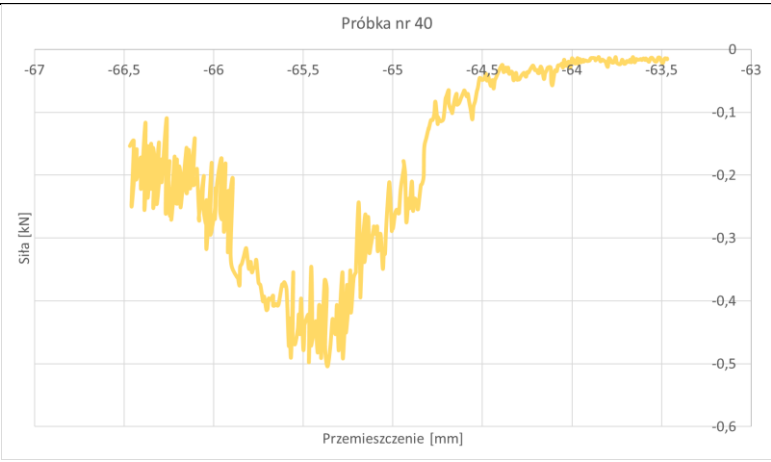
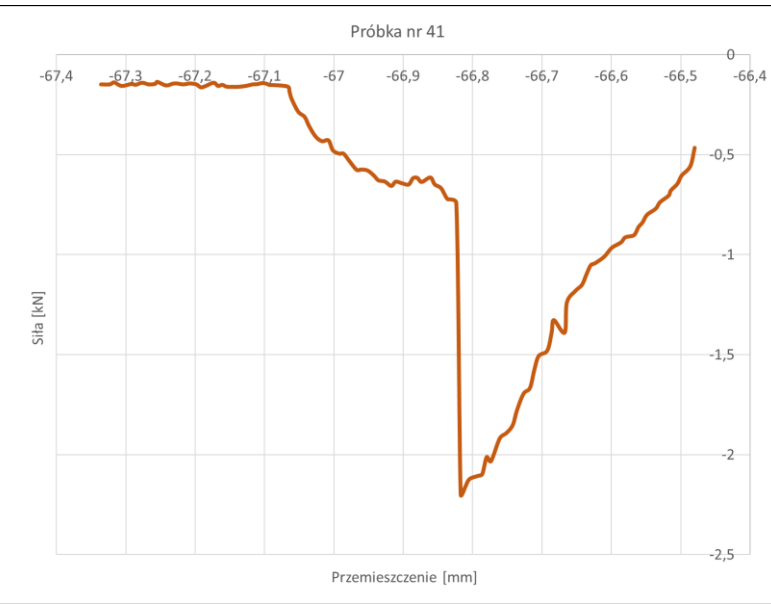
Metoda dedykowana dla materiałów ceramicznych to skala Mosha. Pozwala ona tylko na porównanie twardości różnych materiałów względem siebie przez zarysowanie. Dlatego uznano, że najbardziej pomocna będzie tutaj metoda pomiaru odbiciowa Leeba z uśrednieniem dużej ilości pomiarów i odrzuceniu pomiarów odchylonych od średniej. Wykonano po 16 pomiarów na jednej próbce, do uśrednienia przyjęto 12 pomiarów – średnią przedstawiono w tab. 15. Wynik badania próbki 38 jest w nawiasie (jest wysoce niepewny), próbka była już bardzo zniszczona po poprzednich pomiarach miażdżenia i trudno było uzyskać dobre odbicie kulki przyrządu pomiarowego.

Dla sprawdzenia poprawności pomiaru i samej metody próbki nr 33, 34, 35 zmierzono za pomocą metody ultradźwiękowej UCI, w celu porównania wyników. Również w tym przypadku wykonano po 16 pomiarów z próbki, do uśrednienia przyjęto 12 pomiarów. Wynik 32, 40, 37 HRC (Leeb 19, 25, 25 HRC) pokazuje, że nie da się tych metod porównywać względem siebie. Wynika to z niemożliwości kalibracji przyrządu za pomocą wgłębnika - nie zostawia on prawidłowego kształtu wgniecenia w próbce witryfikatu nadającego się do pomiaru. Natomiast metoda Leeba przy zachowaniu sprężystości i twardości powierzchni może być wiarygodna tylko dla porównania próbek względem siebie. Sam wynik jest nieporównywalny względem innych materiałów technicznych (metalowych).

Tab. 14. Zdjęcia próbek nr 33-41 po wykonaniu i wykresy miażdżenia kulką 5mm [aut.].

Nr pr.	Wygląd próbek	Przebieg przemieszczenia w funkcji siły miażdżenia, kulką $\varnothing 5\text{mm}$.
33		Próbka nr 33  The graph for specimen 33 shows a force-displacement curve. The x-axis represents displacement in mm, ranging from -67 to -65,4. The y-axis represents force in kN, ranging from 0 to -3,5. The curve starts at 0 kN at -67 mm, remains relatively flat until about -66,6 mm, then drops sharply to a minimum force of approximately -3.2 kN at -66,4 mm. After this, the force increases, showing some fluctuations, and returns to 0 kN at approximately -65,6 mm.
34		Próbka nr 34  The graph for specimen 34 shows a force-displacement curve. The x-axis represents displacement in mm, ranging from -69,4 to -68,8. The y-axis represents force in kN, ranging from 0,00 to -1,20. The curve starts at 0 kN at -69,4 mm, remains relatively flat until about -69,2 mm, then drops sharply to a minimum force of approximately -1.0 kN at -69,1 mm. After this, the force increases, showing some fluctuations, and returns to 0 kN at approximately -68,8 mm.
35		Próbka nr 35  The graph for specimen 35 shows a force-displacement curve. The x-axis represents displacement in mm, ranging from -65,4 to -64,2. The y-axis represents force in kN, ranging from 0 to -2,5. The curve starts at 0 kN at -65,4 mm, remains relatively flat until about -65,2 mm, then drops sharply to a minimum force of approximately -2.2 kN at -65,2 mm. After this, the force increases, showing some fluctuations, and returns to 0 kN at approximately -64,2 mm.

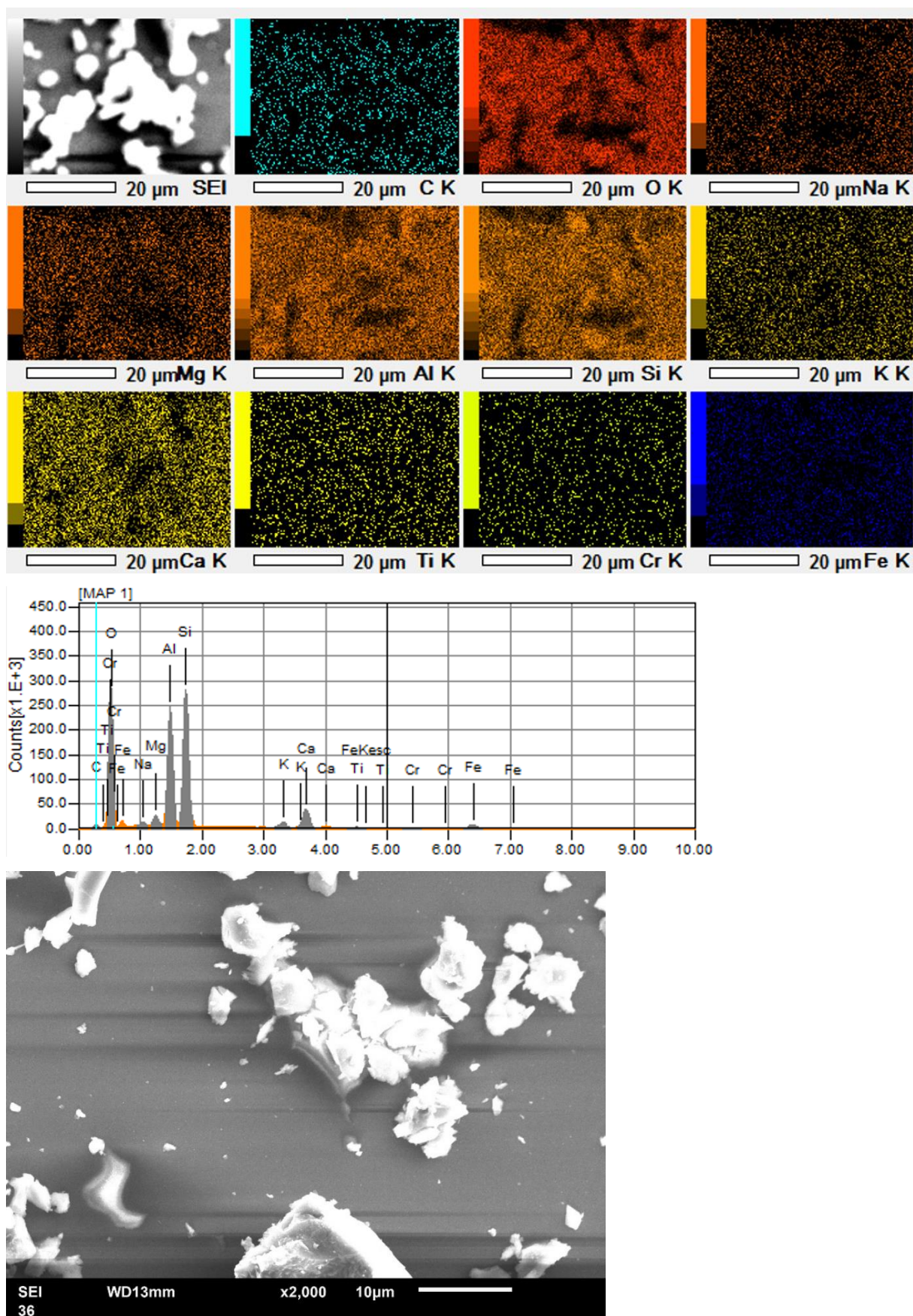
36		Próbka nr 36  Siła [kN] Przemieszczenie [mm]
37		Próbka nr 37  Siła [kN] Przemieszczenie [mm]
38		Próbka nr 38  Siła [kN] Przemieszczenie [mm]

39		Próbka nr 39 
40		Próbka nr 40 
41		Próbka nr 41 

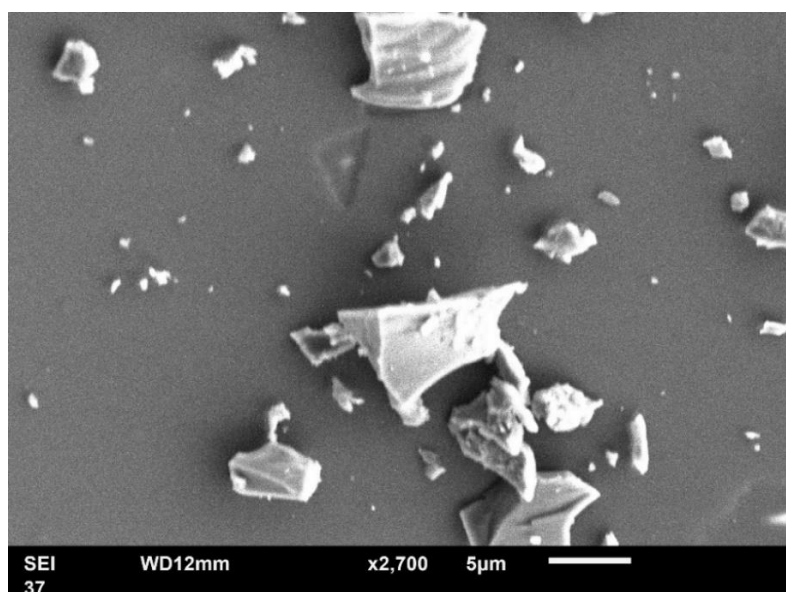
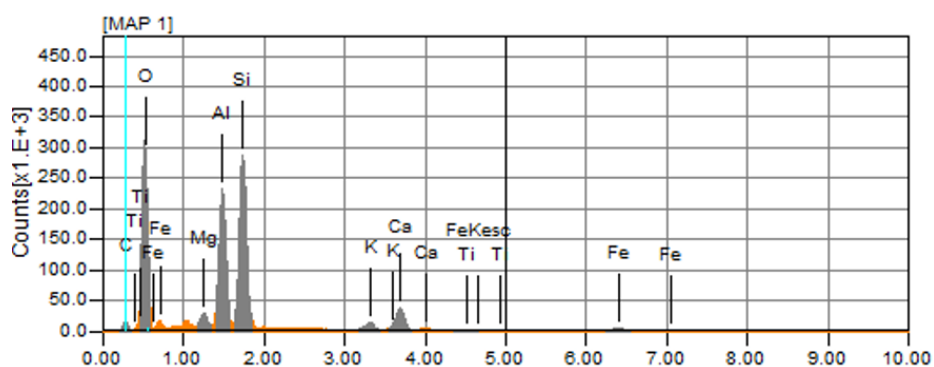
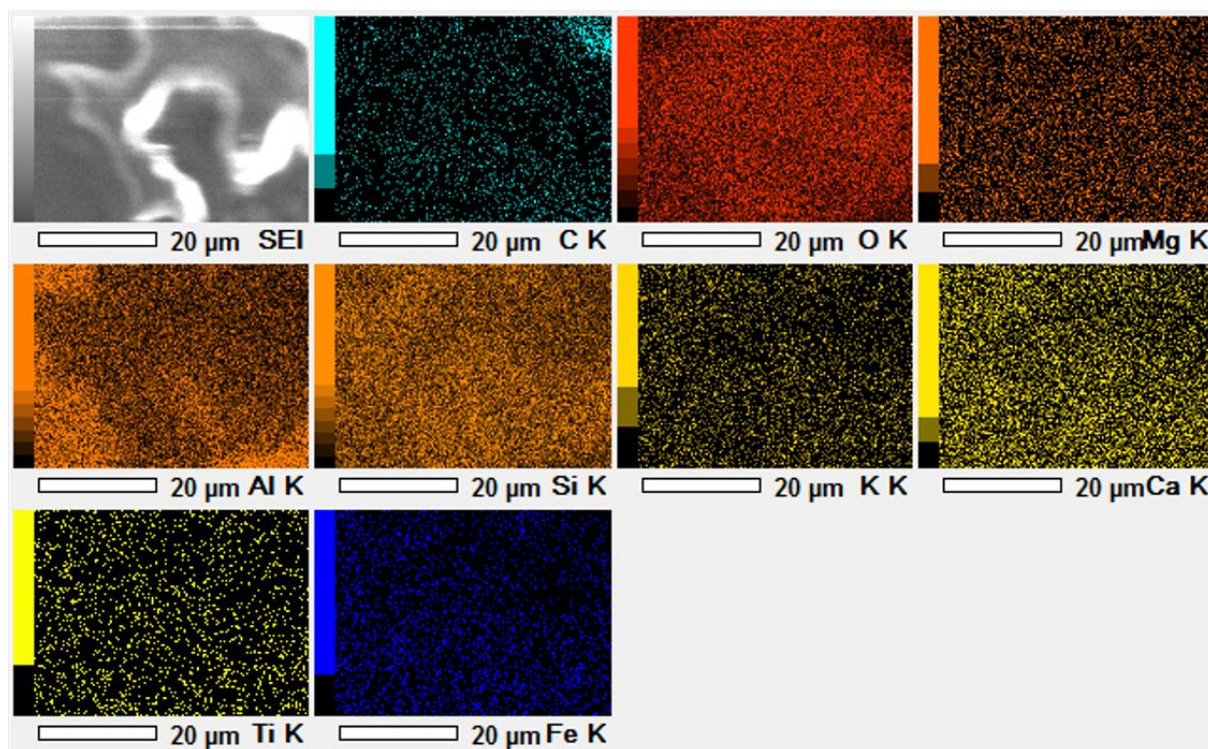
Tab. 15. Zestawienie parametrów procesowych i wyników pomiaru dla próbek ze zmienną szybkością chłodzenia od 33 do 41[aut.].

Próbki poddane badaniom wpływu szybkości chłodzenia											
Próbka nr	Popiół	Stuczka szklana [%]	Korund 100mikr AL2O3 [%]	Szybkość chłodzenia powietrznego	Powierzchnia	W głąb materiału	Masa próbki [g]	Tmax [C]	Odporność na miażdżenie	Twardość Tw. Leeba śr z 12 pom [HLD/HRC]	Twar. UCI [HRC]
33	Siekierki	20	-	wolne - ze stanowiskiem	błyszcząca, gładka, szklista, brązowe plamy	półprzezroczysta , kawerny po zastygłych bąblach gazu	21	1459	163	491 / 19	32
34	Siekierki	20	-	średnie - 2500 l/min	błyszcząca, gładka, szklista, brązowe plamy	półprzezroczysta , drobne kawerny po zastygłych bąblach gazu	23	1474	53	531 / 25	40
35	Siekierki	20	-	szybkie - 5000 l/min	błyszcząca, gładka, szklista, brązowe plamy	półprzezroczysta , kawerny po zastygłych bąblach gazu	21	1454	112	531 / 25	37
36	Jastrzębie	-	-	wolne - ze stanowiskiem	błyszcząca, gładka, szklista	półprzezroczysta, kawerny po bąblach	21	1452	188	541 / 28	-
37	Jastrzębie	-	-	średnie - 2500 l/min	błyszcząca, gładka, szklista	półprzezroczysta , drobne bąbelki gazu	21	1426	143	466 / 16	-
38	Jastrzębie	-	-	szybkie - 5000 l/min	błyszcząca, gładka, szklista, pofałdowana	półprzezroczysta, możliwe podskórne bąble gazu	21	1434	92	(384 / 0)	-
39	Jastrzębie	-	20	wolne - ze stanowiskiem	pofałdowana, półmatowa	duże kawerny po zastygłych bąblach gazu	18	1470	178	513 / 22	-
40	Jastrzębie	-	20	średnie - 2500 l/min	pofałdowana, półmatowa	duże kawerny po zastygłych bąblach gazu	18	1462	25	539 / 25	-
41	Jastrzębie	-	20	szybkie - 5000 l/min	pofałdowana, półmatowa	duże kawerny po zastygłych bąblach gazu	18	1462	112	510 / 22	-

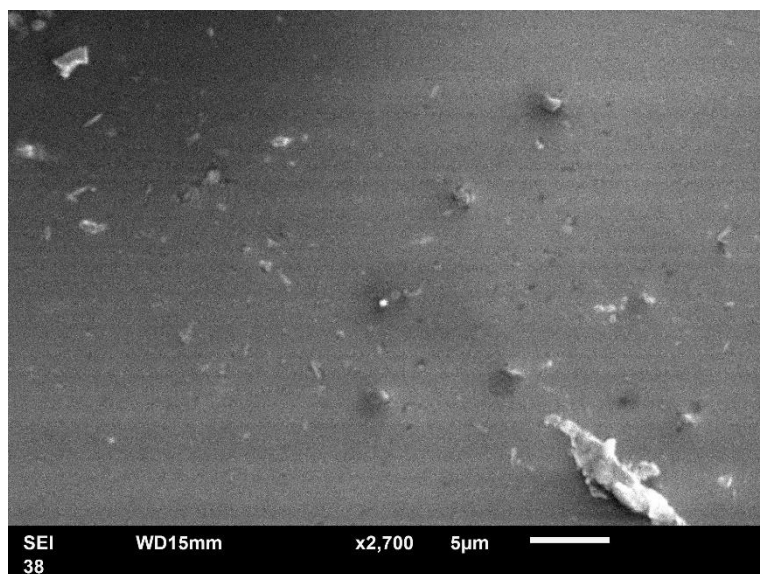
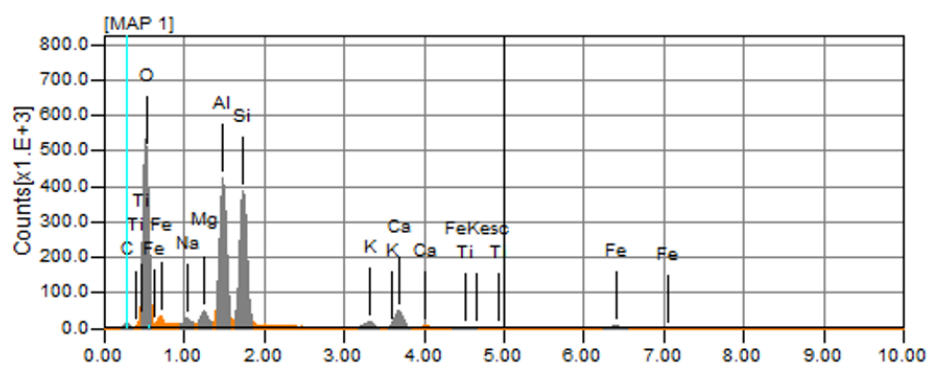
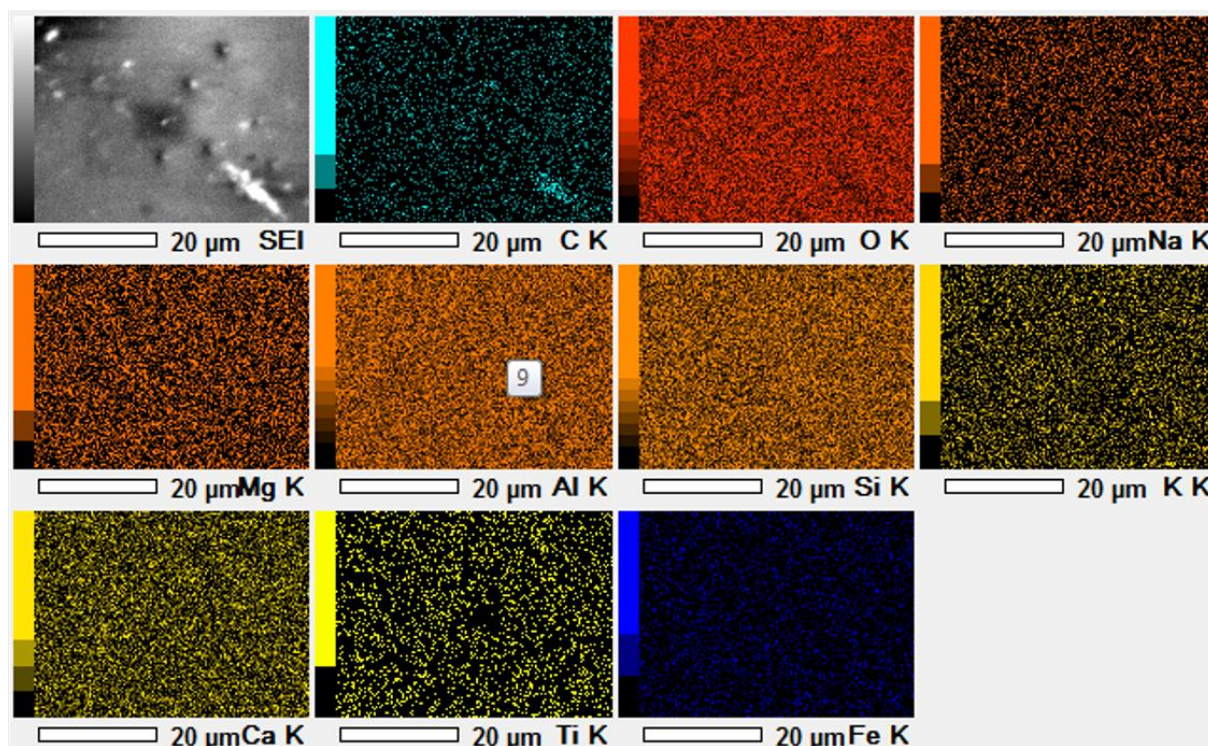
Zdjęcia z mikroskopu SEM. W celu sprawdzenia, czy przyjęte prędkości chłodzenia zapewniają odpowiednie warunki dla wytworzenia ciała amorficznego, jak również, czy można zaobserwować jakieś zmiany strukturalne między próbkami, dla jednej serii pomiarowej wykonano zdjęcia trzech próbek mikroskopem SEM. Są to próbki nr 36, 37, 38 (czysty popiół „Jastrzębie”). Wykonanie dobrego zdjęcia mikroskopem elektronowym wymaga dobrego odprowadzania ładunków z próbki, w tym celu próbki z materiałów dielektrycznych (jak witryfikaty popiołowe) należy metalizować powierzchniowo. Próbki do zdjęć mikroskopowych zostały metalizowane warstwą aluminium, co niestety wprowadziło niewielkie zakłócenie widoczne na rysunku nr 49, słupek widmowy od Al przewyższył Si.



Rys. 47. Próbkę nr 36 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2700 razy [aut.].



Rys. 48. Próbkę nr 37 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2700 razy [aut.].



Rys. 49. Próbkę nr 38 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2000 razy [aut.].

Analizy wykonane za pomocą EDS wskazują na równomierność występowania pierwiastków. Plamy występujące na rysunku 47 analizy pierwiastkowej wynikają z zakłócenia ciągłości powierzchni i powielają się na piktogramach Al, Si, Mg i K. Zdjęcia powierzchni, które udało się wykonać w powiększeniu 2700 (pr. nr 37 i 38) i 2000 (pr. nr 36) przedstawiają gładką powierzchnię bez widocznych struktur krystalicznych, z okruchami na powierzchni. Można zatem wnioskować, że mamy do czynienia ze ciałem amorficznym, i że prędkość chłodzenia w zakresie 1,3-12,6°C/s jest wystarczająca dla powstawania struktury schłodzonej cieczy.

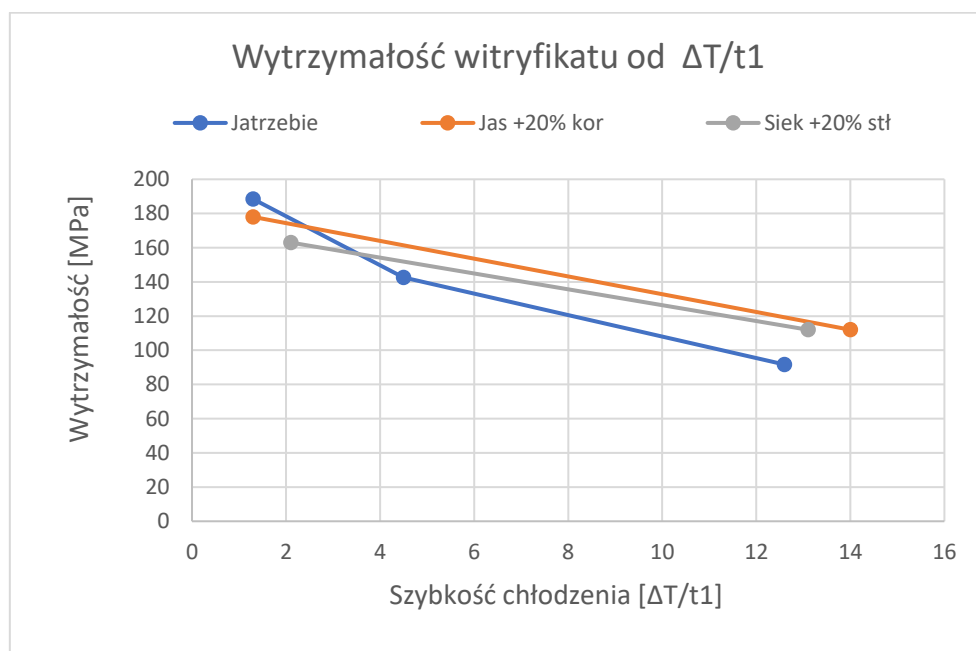
Pomiar odporności na miażdżenie. Pomiary te wykonano w obu przypadkach (tab. 13 i tab. 15) przez wciskanie kulki stalowej o średnicy 5mm w płaską powierzchnię witrifikatu z prędkością 1 mm/min. Wszystkie próbki (próbki nr 33-41) uległy zniszczeniu przez pęknięcie witrifikatu i podstawki. Ponieważ podstawka (tygielek) była zawsze tego samego kształtu i wymiarów, to nawet jeśli wprowadzała zakłócenie do pomiaru, to było ono zawsze tej samej wartości. Wyniki pomiarów różnią się od wyników otrzymanych w rozdziale 4.2.3 - przyczyną jest tu grubość otrzymanego witrifikatu. W badaniach wytrzymałościowych osiągały one 9mm, a w przypadku badań z rejestracją szybkości chłodzenia i wynikającego z tego innego kształtu tygielka ok. 5mm. Porównując próbki wykonane prawidłowo z tego samego popiołu „Siekierki” + 20% sztluczki, próbka nr 26 z „badań wytrzymałościowych” wytrzymała nacisk 7 kN (350 MPa), a próbka z tego samego materiału w badaniu z „szybkością chłodzenia” 3,2 kN (163 MPa). Natomiast reszta wyników po odrzuceniu wyników z próbek 34 i 40 (przedwczesne pęknięcie próbek) pokazały bardzo dobrze, jakie zmiany zachodzą wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia.

Wnioski

Wszystkie trzy próbki chłodzone wolno ze stanowiskiem (zielony kolor wykresów) osiągnęły podobną wytrzymałość w teście miażdżenia kulką - 3,2-3,7 kN (163-188 MPa); zestawiając to z parametrami próbek chłodzonych szybko (kolor brązowy) otrzymamy przedział od 1,8-2,2 kN (92-112 MPa). Oznacza to, że witrifikat popiołowy chłodzony szybko ma niższe wartości wytrzymałościowe. Na przykładzie jednego rodzaju witrifikatu otrzymanego z popiołu „Jastrzębie” widać jak zmieniała się wytrzymałość materiału, wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia $\Delta T/t_1$. Graficznie przedstawiono to na rysunku 50.

Można zatem wysunąć wniosek, że naprężenia powstające w ciele amorficznym przy chłodzeniu wzrastają wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia, co wpływa na obniżenie wytrzymałości materiału. Korzystając z podsumowania zawartego w tabeli 16, opisującej wykres na rys. nr 50, można stwierdzić, że prawie dziesięciokrotny wzrost szybkości chłodzenia $\Delta T/t_1$ dla ww. witrifikatu spowodował spadek wytrzymałości o połowę. Nieco

mniejsze spadki wartości wytrzymałości zaobserwowano dla popiołów modyfikowanych. „Jastrzębie” +20% korundu – spadek wytrzymałości wyniósł 0,63 wytrzymałości w stosunku do chłodzenia wolnego, a dla popiołu „Siekierki” z 20% stłuczką szklaną spadek wytrzymałości wyniósł 0,69. Zmiana szybkości chłodzenia dla tego ostatniego jest mniejsza i wynosi 6,24 raza, ale wynika to nie z innych warunków chłodzenia, a ze zmiany punktu odniesienia przy obliczaniu zmiany $\Delta T/t_1$ (patrz rys. 44, 45, 46).



Rys. 50. Zależność wytrzymałości wtryskiwacza z popiołu „Jastrzębie” od szybkości chłodzenia do granicznej temperatury spiekania [aut.].

Tab. 16. Porównanie wytrzymałości wtryskiwacza z popiołowymi przy zmianie szybkości chłodzenia [aut.].

LP	Popiół	Szybkość chłodzenia			Wytrzymałość	
1	Jastrzębie	$\Delta T/t_1$	[°C/s]	1,3	188	[MPa]
2		$\Delta T/t_1$	[°C/s]	4,5	143	[MPa]
3		$\Delta T/t_1$	[°C/s]	12,6	92	[MPa]
		poz. 3/1			0,49	poz. 3/1
1	Jastrzębie +20% K.	$\Delta T/t_1$	[°C/s]	1,3	178	[MPa]
3		$\Delta T/t_1$	[°C/s]	14	112	[MPa]
		poz. 3/1			0,63	poz. 3/1
1	Siekierki +20% stł.	$\Delta T/t_1$	[°C/s]	2,1	163	[MPa]
3		$\Delta T/t_1$	[°C/s]	13,1	112	[MPa]
		poz. 3/1			0,69	poz. 3/1

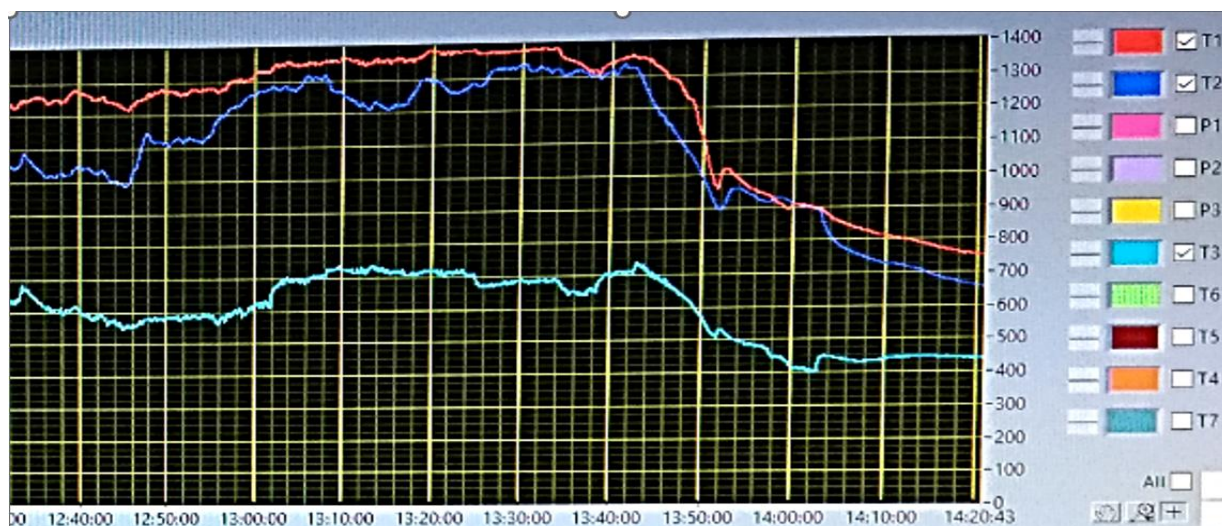
Wyniki badania **twardości** dla próbek o różnej prędkości chłodzenia nie wykazały istotnych zmian tej wartości – brak jakiegś konkretnej tendencji. Zauważono natomiast zwiększoną

kruchość materiału dla próbki chłodzonej szybko (pr nr 38), tak, że problematycznym było znalezienie na próbce miejsca na wykonanie wielokrotnego pomiaru twardości. Zwiększona kruchość witrifikatu potwierdziła obserwacje z badań wstępnych z (roz. 4.1); kiedy witrifikat był studzony w wodzie, doznawał szoku termicznego, co powodowało jego zwiększone rozdrobnienie.

4.3 Badania w skali 1MW_{Th} na instalacji z ciekłym odprowadzaniem żużla (COŻ)

4.3.1 Badania wstępne

Pierwsze uruchomienie instalacji rozpoczęto od uruchomienia palnika rozpalkowego, co pozwoliło na wolne rozgrzewanie komory. Woda nagromadzona w procesie betonowania nie pozwalała na zbyt szybkie nagrzewanie wymurówki komory topienia, ograniczając tempo nagrzewania wymurówki. Po osiągnięciu temperatury 650°C włączono palnik pyłowy przy minimalnej nastawie podajnika pyłu – schematu na rys nr 34. Po osiągnięciu temperatury 800°C włączono wentylator chłodzący ruszty granulacyjne, przedni i tylni oraz przegrodę, aby nie dopuścić do ich przegrzania. Po osiągnięciu temperatury ok 1000°C wyłączono palnik rozpalkowy. Od tego momentu jedynym źródłem ciepła był palnik pyłowy. Pomimo nowatorskiej i nietestowanej wcześniej konstrukcji palnik zachowywał się dobrze. Reagował na zmianę dystrybucji powietrza do poszczególnych dysz palnikowych. Zwiększenie ilości powietrza pierwotnego z typowego stosunku 30/70 na 40/60 powodowało wydłużenie płomienia i większe wyrównanie temperatury w na długości komory spalania - wyrównanie temperatur T1 do T2 – rysunek 47, godz. 13:35 na wykresie. Zwiększenie ilości powietrza wtórnego odwracało ten trend przybliżając płomień do palnika.



Rys. 51. Przebieg temperatury w komorze spalania (T1, T2) i topienia (T3) reaktora COŻ [aut.].

Następnie próbowano osiągnąć temperaturę płomienia w granicach 1500°C, co okazało się niemożliwe, mimo wielu prób regulacji podajnika i powietrza wtórnego. Ponadto zaobserwowano, że temperatura za pierwszym rusztem granulacyjnym osiąga zaledwie 700°C – T3 na rys 47, godzina 13:05 – 13:45. Proces osadzania się żużla w komorze osadczej nie mógł

się rozpocząć. Tak szybkie i głębokie schłodzenie spalin skutkowało zbyt krótkim czasem przebywania lotnych i stałych frakcji palnych w rejonie wysokich temperatur, dochodziło do niecałkowitego spalania i zadymienia na kominie. To z kolei wymuszało podniesienie współczynnika nadmiaru powietrza powyżej 1,4, a każda próba zejścia poniżej tej wartości w celu podniesienia temperatury kończyła się pojawieniem się gęstego dymu na wylocie z komina. Stabilne warunki pracy udawało się utrzymać z tlenem w spalinach (na wylocie) na poziomie 7-8% a to skutkowało temperaturą maksymalną w komorze reaktora na poziomie 1380°C po kilku godzinach palenia.

Wnioski:

- Zbyt niskie temperatury płomienia uniemożliwiają uzyskanie płynnej fazy popiołu;
- Zbyt szybkie schłodzenie spalin uniemożliwiają uzyskanie dobrego wypalenia, co przekłada się na niemożność osiągnięcia odpowiednio wysokiej temperatury w reaktorze.

Działania zaradcze:

Z wielu dostępnych możliwości podniesienia temperatury w komorze spalania wybrano:

- Zastosowanie gorącego powietrza wtórnego przez przekierowanie powietrza chłodzącego grille do podania do palnika jako powietrze wtórne.
- Chwilową rezygnację z rusztu granulacyjnego przedniego.

4.3.2 Badanie po modernizacji kanału gorącego powietrza wtórnego

Badania po modernizacji stanowiska zaplanowano na trzy cykle pomiarowe, w których należało sprawdzić możliwość:

- pozyskania witryfikatu z popiołu otrzymanego z węgla podawanego do stanowiska,
- pozyskania witryfikatu z popiołu otrzymanego z węgla oraz dodatkowego strumienia popiołu podawanego podajnikiem zewnętrznym,
- pozyskania witryfikatu z popiołu otrzymanego z węgla oraz współspalanego RDF'u podawanego podajnikiem zewnętrznym.

Pierwsze próby wykazały poprawę warunków cieplnych. Uzyskano wymagane temperatury płomienia powyżej 1500°C po 4h palenia, przy bardzo dobrym wyrównaniu jej rozkładu na wysokości komory spalania (rys 48). Takie warunki temperaturowe umożliwiły uzyskanie płynnej szlaki ściekającej po ściankach leja spustowego i zastygającej na stalowej blasze stanowiącej zamknięcie leja (rys. 49 – po prawej).



Rys. 52. Przebieg temperatur w reaktorze CO₂ po wstępnym wygrzaniu do osiągnięcia temperatury 1600°C i rozpoczęciu procesu witrifikacji [aut.].

Podczas pierwszego cyklu pomiarowego bez podawania zewnętrznego strumienia popiołu uzyskano ok 7 kg witrifikatu stanowiącego zwarte bryłki o wymiarach od 30 do 70mm.

W trakcie drugiego cyklu pomiarowego uruchomiony został zewnętrzny podajnik popiołu, który dozował dodatkowy popiół z wydajnością ok 160kg/h (jednak z powodu dużej wilgotności udało się podać tylko ok. 20kg), tym samym strumień popiołu dozowany do komory spalania został zwiększony do 51 kg. Udało się w ten sposób zwiększyć ilość pozyskanego witrifikatu o 20 kg.

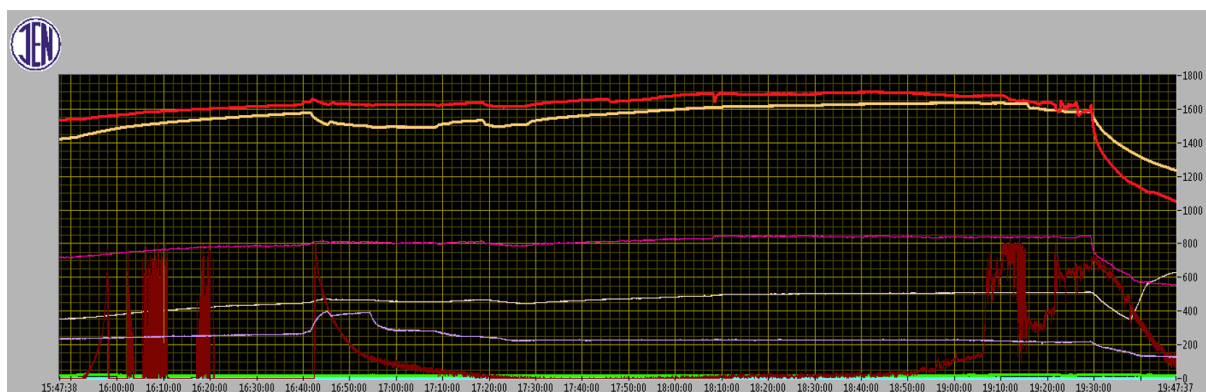


Rys. 53. Pierwszy witrifikat pozyskany z instalacji CO₂ na stalowym zamknięciu komory [aut.].

W trzeciej serii pomiarowej próbowano podać RDF podajnikiem do popiołu, jednak stopień jego rozdrobnienia i konsystencja waty powodowała zawieszanie się podajnika. Co więcej, pojawiły się problemy ze stabilnością pracy instalacji spowodowane za małą wydajnością wentylatora spalin, która powodowała lekkie nadciśnienie w komorze spalania 0-40Pa, co utrudniało regulację i stawało się niebezpieczne dla obsługi. Sytuację mogłoby poprawić zraszanie spalin (schładzanie spalin za rozetą rozcieńczającą), ale uruchomiła się tylko jedna

dysza z dwóch. Według pomiaru z termopary wentylator spalin osiągnął chwilowo 450°C, co groziło jego awarią i gwałtownym odstawieniem instalacji, czego chciano uniknąć. Ponadto paliły się powłoki ochronne na kanałach spalin, powodując zadymienie w hali. Wszystkie te czynniki wymusiły konieczność zatrzymania procesu bez oczyszczenia komory z witrifikatu po trzecim cyklu pomiarowym.

Po wymianie wentylatora spalin i modyfikacji instalacji zraszania spalin, podjęto próbę oszacowania ilości tego witrifikatu, przez rozgrzanie i oczyszczenie całego reaktora. Dokonano tego za pomocą dwóch palników olejowych, które generują znikome ilości popiołu w porównaniu z popiołem z węgla kamiennego, jaki był używany do testów wcześniejszych. Za pomocą dwóch palników olejowych uzyskano wysoką temperaturę w komorze (rys 54), dzięki czemu udało się ją oczyścić z zalegającej szlaki. W wyniku tych działań pozyskano 47kg witrifikatu w postaci dużych zastygłych stalaktytów na metalowej blasze – rysunek 55.



Rys. 54. Oczyszczanie reaktora z witrifikatu za pomocą palników olejowych [aut.].



Rys. 55. Witrifikat pozyskany z oczyszczania reaktora – 47kg [aut.].

Sumaryczne oszacowanie wydajności procesu witrifikacji popiołu na stanowisku COŻ pokazano w tabeli 17. Trzeba pamiętać, że witrifikat odkładał się w komorze zarówno w pierwszym jak i drugim cyklu, tak więc najbardziej wiarygodną daną jest suma z całego testu. Sumaryczny wynik dla badania w tej konfiguracji reaktora wyniósł **38,8%** popiołu odseparowanego i przetopionego do postaci witrifikatu.

Tab. 17. Sumaryczne oszacowanie wydajności procesu witrifikacji na stanowisku COŻ [aut.].

Parametr	Jedn.	Cykle pomiarowe			Suma	
		1	2	3	Jedn	Wartość
Ilość spalanego węgla	[kg/h]	157		157	[kg]	863,5
Strumień popiołu generowany z węgla	[kg/h]	31		31	[kg]	170,5
Strumień popiołu z zewnętrznego źródła	[kg/h]		20	2	[kg]	22
Czas trwania cyklu	[kg/h]	1	1	3,5	[h]	5,5
Całkowity strumień popiołu gener. w stanowisku	[kg/h]	31	51	108,5	[kg]	190,5
Produkcja witrifikatu	[kg/h]	7	20	47	[kg]	74
Sprawność produkcji witrifikatu	[%]	22,6	39,2	43,3	[%]	38,8

4.3.3 Badania witrifikatu ze stanowiska COŻ

Zastygnięte i pokruszone witrifikaty, zostały poddane badaniom laboratoryjnym w celu określenia ich przydatności do celów budowlanych. W tym celu wykonano następujące badania.

- Podstawowe badania, jakiemu poddawane są kruszywa naturalne i syntetyczne, jest **wymywalność** określona za pomocą normy PN EN 1744-3:2004 Część 3. Podstawą metody jest założenie, że w czasie badania pomiędzy fazą ciekłą i stałą zostaje osiągnięty stan równowagi lub stan bliski równowagi. Badane kruszywo umieszcza się na sicie wkładanym do szklanego pojemnika o wysokości około 400 mm oraz średnicy około 300 mm i poddaje wymywaniu. Ciecz do wymywania stanowi woda destylowana o pH większym od 5 i mniejszym od 7,5. Proporcja cieczy do materiału stałego kształtuje się jak 10:1 (według masy), a czas wymywania wynosi 24 h. Podczas badania woda nad kruszywem jest mieszana za pomocą mieszadła zanurzeniowego napędzanego silnikiem. Materiał skalny nie jest mieszany. Badanie wykonuje się w temperaturze pokojowej od 20 °C do 25 °C. Przez wyciąg rozumie się roztwór powstały w wyniku laboratoryjnej metody wymywania materiału stałego stykającego się z cieczą stosowaną do wymywania. Właściwości wyciągu są następnie badane zgodnie z metodyką analitycznego badania wody. Określane mogą być składniki organiczne,

nieorganiczne, pH, przewodność elektryczna itp. [55]. Wyniki przeprowadzonego badania witryfikatu ze stanowiska COŻ zestawiono w tabeli 18 (na podstawie dostarczonego raportu z badań [71]) i zestawiono z wymaganiami obowiązujących w Polsce rozporządzeń. Wyniki pokazane w tabeli są o kilka rzędów niższe od obu wymagań. Oznacza to, że kruszywo takie (pozyskany witryfikat) odznacza się dużą obojętnością oddziaływania na środowisko i jako takie nie stanowi zagrożenia. Jest to przepustka do stosowania kruszyw takiego typu do wykorzystania gospodarczego lub bezpiecznego składowania jako materiał obojętny dla środowiska.

Tab. 18. Wyniki badania wymywalności w zestawieniu z wymaganiami rozporządzeń - Rozp. Min. Żegluga Dz.U. 2019 poz. 1311 i Rozp. Min. Gospodarki Dz.U. 2015 poz. 1277 [aut. na podstawie [71]].

Substancja	Wynik badania witryfikatu	Rozp. Min. Żegluga* Dz.U. 2019 poz. 1311	Rozp Min. Gospodarki Dz.U. 2015 poz. 1277**
nazwa	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
beryl	<0.00005	1	
glin	0.848231	3	
wanad	0.001633	2	
chrom	<0.00005	0,05	0,02
mangan	0.000121		
żelazo	0.013605	10	
kobalt	<0.00005	0,1	
nikiel	0.001805	0,1	0,2
miedź	0.003731	0,1	0,9
cynk	0.016715	2	2
arsen	<0.00005	0,1	0,1
molibden	0.004786	0,1	0,03
kadm	<0.00005	0,7	0,03
cyna	<0.00005	1	
antymon	0.000602	0,3	0,002
bar	<0.00005	2	7
tal	<0.00005	1	
ołów	<0.00005	0,1	0,2
* Ścieki wprowadzane do środowiska			
**Składowanie na składowiskach odpadów obojętnych			

- Następnym testem jakiemu poddano otrzymany wityryfikat była tzw. **próba „Los Angeles”** zgodna z normą wg PN-EN 1097-2:2010. Próba ta określa wytrzymałość kruszywa na rozdrabnianie. Dokładność oraz wiarygodność uzyskanego rezultatu uzależniona jest nie tylko od prawidłowego przebiegu badania, ale także odpowiedniego przygotowania próbki badawczej, której masa powinna wynosić $5000 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$. Samo badanie polega na wykonaniu 500 obrotów bębna wypełnionego próbką badanego kruszywa oraz kulami kruszącymi z prędkością obrotową pomiędzy 31 obr/min, 33 obr/min. W procedurze tej wyznacza się współczynnik Los Angeles LA określony wzorem poniżej:

$$LA = \frac{5000 - m}{50}$$

w którym:

m - określa masę próbki która po przesianiu przez sito o oczkach 1,6 mm pozostała na nim - masa która nie uległa rozkruszeniu.

W badaniach wytrzymałości na rozdrabnianie wityryfikatu z COŻ uzyskano wartość współczynnika **LA=23**, (na podstawie raportu z badań [71], co oznacza, że masa próbki która nie uległa nadmiernemu rozdrobnieniu wynosiła 3850 g. Zgodnie z normami PN-EN 12620, PN-EN 13043 dla kruszyw „żuźłowych” spełnia on klasyfikację LA₂₅ (zakres LA=20-25) [67] spełniony jest zatem główny warunek do stosowania kruszywa w betonie konstrukcyjnym.

- Trzecim testem jaki poddano otrzymany wityryfikat jest próba **wytrzymałości na miażdżenie** wg PN-B-06714.40 dla kruszyw grubych do betonu. Podczas badań odporności próbki na miażdżenie wyznacza się współczynnik rozkruszenia X_r . Współczynnik ten określony jest wzorem jak poniżej:

$$X_r = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

w którym:

m – masa próbki analitycznej przed badaniem,

m₁ – masa próbki która nie uległa rozkruszeniu poniżej 2 mm.

W trakcie badań współczynnik X_r osiągnął wartość **19,8%** [72], co oznacza że 19,8% wyjściowej masy próbki uległo rozkruszeniu. Normy dla kruszyw grubych do betonu

(powyżej 4mm) wskazują na wartość graniczną **24%**, a więc witrifikat poddany badaniu spełnia warunki jak dla kruszyw pochodzenia mineralnego.

4.3.4 Ocena opłacalności przedsięwzięcia

Ponieważ badany materiał spełnił kilka wstępnych warunków dla stosowania go jako pełnowartościowego kruszywa do betonów konstrukcyjnych, podjęto próbę oszacowania opłacalności przedsięwzięcia z wykorzystaniem tab. 3, przy założeniu że komora topienia pracuje przy kotle energetycznym zasilając go swoimi spalinami. Obliczenia wykonano dla kosztów operacyjnych aktualnych w roku 2023.

Do kalkulacji przyjęto:

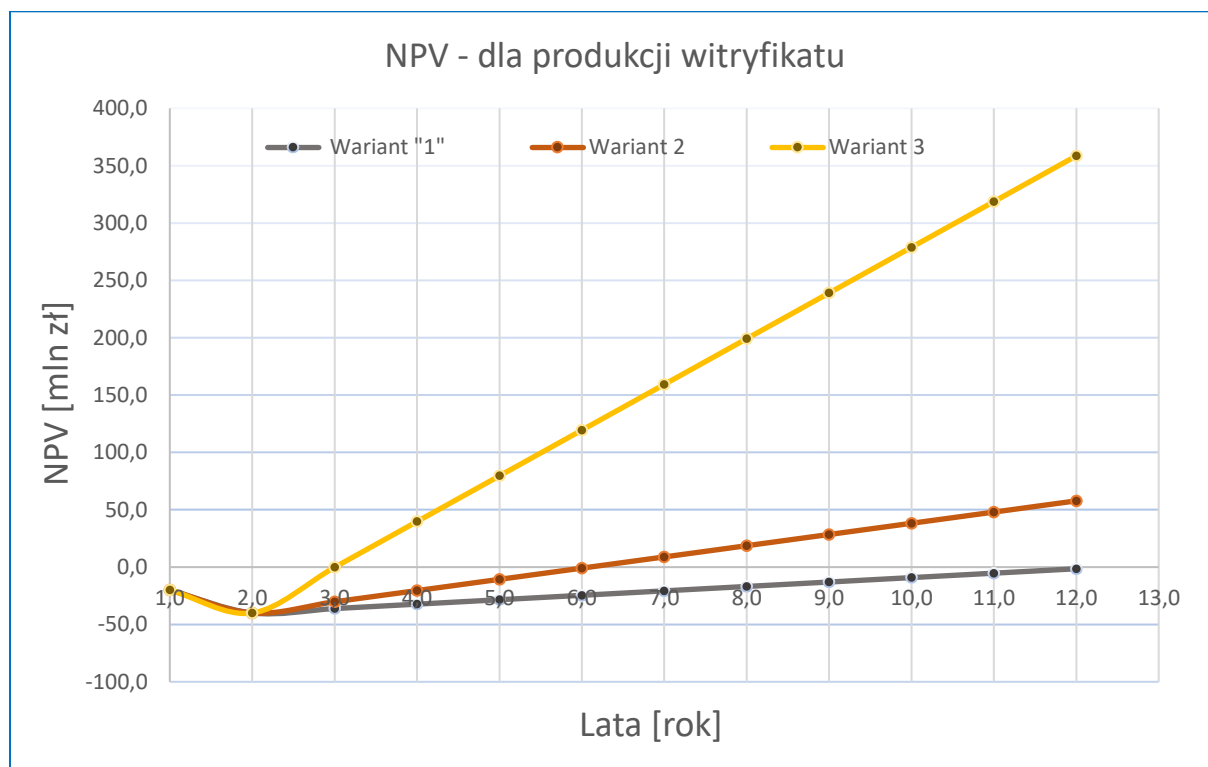
- Użycie węgla kamiennego o wartości opałowej wynoszącej **21 MJ/kg** po cenie dla energetyki wynoszącej ok. **500 zł/Mg**.
- Ceny kruszyw do betonu wahające się w granicach 55-95 zł/Mg – przyjęto średnią **75zł/Mg**.
- Capex przedsięwzięcia oszacowano na **40 mln zł**
- Jako coroczne koszty operacyjne przyjęto kwotę **-0,5 mln zł**.
- Inflacja **10%**, koszt kredytu **14%**

Jako zmienną dla 4 wariantów przyjęto koszty składowania na składowisku odpadów „nie niebezpiecznych i nie obojętnych” wg. cenników składowisk i zakładów utylizacji w Polsce:

- wariant „0” - koszt składowania na własnym składowisku - opłata marszałkowska (22,63 zł/Mg obecnie) z kosztami organizacji transportu i składowania sumarycznie 35 zł/Mg. Przychody roczne = - **2 042 226,17 zł**
- wariant 1 – utylizacja w zakładzie utylizacji odpadów – koszt 75 zł/Mg [73]
Przychody roczne = **4 357 773,83 zł**
- wariant 2 - utylizacja w zakładzie utylizacji i unieszkodliwiania odpadów – koszt 112 zł/Mg [74]
Przychody roczne = **10 277 773,83 zł**
- wariant 3 - utylizacja na zewnętrznym składowisku odpadów – koszt 300 zł/Mg [75]
Przychody roczne = **40 357 773,83 zł**

Ceny przyjęcia odpadu o kodzie 10 01 01 - żużle, popioły paleniskowe i pyły z kotłów (z wyłączeniem pyłów z kotłów wymienionych w 10 01 04) wahają się w zależności od lokalizacji od 75-700 zł/Mg – do obliczeń przyjęto niższe wartości, ponieważ nawet mała energetyka nie może pozwolić sobie na takie koszty pozbywania się popiołów i żużli. Warto w tym miejscu zauważyć, że obecnie tylko 24% UPS nie jest wykorzystywanych gospodarczo (jak

wspomniano na stronie 15), jednakże istnieją grupy popiołów, jak chociażby te o kodzie 10 01 82 (mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych; metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalane w złożu fluidalnym), które najczęściej podlegają składowaniu i są potencjalnymi kandydatami do witrifikacji na tworzywa użytkowe.



Rys. 55. Opłacalność inwestycji w przykotłową komorę topienia popiołu o mocy 40MW_{th} do produkcji witrifikatów.

Na rysunku 55 przedstawiono opłacalność produkcji witrifikatów w postaci wykresu NPV. Wariant zerowy nie został przedstawiony na wykresie, ponieważ suma przychodu ze sprzedaży witrifikatu i pozbycia się kosztów składowania wynosząca 105 zł/Mg jest zawsze ujemna - przedsięwzięcie będzie zawsze nie dochodowe. Wariant 1 z sumą przychodów wynoszącą 75 zł + 75 zł powoduje zwrot po 12 latach, co w realiach dzisiejszej perspektywy wygaszania kotłów węglowych nie zachęci nikogo do inwestycji. Wariant 2 z sumą wynoszącą 112 zł (składowanie) i 75 (witrifikat) daje zwrot kosztów inwestycyjnych po sześciu latach. Wariant 3 z sumą 300 zł (składowanie) i 75 zł witrifikat jest bardzo opłacalny, ponieważ zwrot kosztów następuje po jednym roku.

Wnioski

Próby wykonywane na stanowisku 1 MWTh z ciekłym odprowadzaniem żużla zostały mocno ograniczone ze względu na wysoki koszt wykonywania eksperymentu i niemożność zdobycia środków na jego dofinansowanie z projektów unijnych, ze względu na politykę klimatyczną UE i niepozyskanie przez Polskę środków z KPO (został złożony wniosek do Krajowego Planu Sprawiedliwej Transformacji). Również próby pozyskania środków z funduszy Instytutu Energetyki trafiły na okres w gospodarce bardzo trudny dla zakładu zajmującego się technologiami spalania węgla i procesami termicznego przekształcania paliw, a w nim właśnie był realizowany niniejszy doktorat.

Jednakże próby, które zostały przeprowadzone, pokazały możliwość ciekłego odprowadzania żużla ze sprawnością **38,8% separacji popiołu**, przy stosunkowo krótkim czasie pracy reaktora. W przypadku pracy ciągłej i powrotu do pracy z rusztem separacyjnym pierwszym, np. w wykonaniu niechłodzonym, ceramicznym, dałoby się ten wynik z pewnością poprawić, co wymaga dalszych badań.

Jeśli chodzi o ocenę skali reaktora, to jest on stosunkowo duży jak na warunki badawcze – 1MWTh, co wymaga zabezpieczenia dużych środków na wykonywanie badań, a jednocześnie bardzo mały jak na warunki przemysłowego ciekłego odprowadzania żużla. Tym bardziej uzyskany wynik jest dobrym prognostykiem do dalszego rozwoju technologii.

Wyniki testów przeprowadzonych na witryfikacie otrzymanym ze stanowiska COŻ pokazują, że jest on przede wszystkim bezpieczny dla ludzi i środowiska, i to z dużym zapasem względem obowiązujących rozporządzeń - daje to możliwość gospodarczego wykorzystania takiego surowca. Dla znalezienia konkretnego zastosowania gospodarczego musi dodatkowo spełniać normy branżowe dla konkretnych typów zastosowań. Pierwsze próby, którym poddano witryfikat (rozkruszanie i miażdżenie) pokazały, że w zależności od przeznaczenia materiału można je spełnić. Można także modyfikować parametry materiału przez domieszkowanie innym materiałem w trakcie spalania (topienia) lub w ograniczonym zakresie przez obróbkę termiczną (chłodzenie).

Obliczenia ekonomiczne dla przykotłowego wytwarzania witryfikatu w skali 40MTh wykazały, że opłacalność takiej inwestycji osiągnąć można w wyniku skumulowanych przychodów lub uniknięcia kosztów na poziomie powyżej 200 zł/Mg UPS. Jest to możliwe do osiągnięcia w przypadku produkcji kruszyw lekkich. Kruszywa ciężkie, jakie otrzymywaliśmy w komorze z ciekłym odprowadzaniem żużla, nie osiągają takich cen. Jednak ze względu na proces produkcji i występowanie witryfikatu w fazie płynnej możliwe jest wywołanie specyficznej, „pożądatej” właściwości witryfikatu przez domieszkowanie innymi substratami.

5. WNIOSKI KOŃCOWE.

Niniejsza rozprawa miała udowodnić na dwie tezy postawione na początku: czy zmieniając parametry fizyczne procesu produkcji witryfikatu i zmieniając jego skład przez domieszkowanie, możemy zmieniać (polepszać) własności użytkowe witryfikatu otrzymywanego w wyniku topienia popiołów lotnych z energetyki zawodowej, i czy możliwa jest produkcja witryfikatu w skali technicznej z wysoką sprawnością separacji popiołów.

Najłatwiejszym sposobem zmiany parametrów procesowych otrzymywania witryfikatów jest zmiana szybkości chłodzenia. Ponad wszelką wątpliwość badania wstępne i potem szczegółowe wykazały, że szybkość chłodzenia wpływa na wytrzymałość, stopień rozdrobnienia i powierzchnię otrzymywanego witryfikatu popiołowego. Chłodzenie witryfikatu w wodzie z poziomu temperatury płynięcia powoduje szoki termiczne, kruchość i zwiększone rozdrobnienie, a jego powierzchnia staje się porowata. W warunkach kontrolowanych prawie **dziesięciokrotne zwiększenie szybkości chłodzenia powodowało 0,49-0,63-krotne zmniejszenie wytrzymałości** witryfikatu na miażdżenie. Mimo, iż dla dwóch typów witryfikatów należało odrzucić pomiary środkowe, linia trendu jest wyraźna i podobna dla trzech witryfikatów otrzymanych z różnych typów popiołów i ich mieszanin. Istnieje zatem duże podobieństwo ciała amorficznego glinokrzemianowego do szkieł sodowo-wapniowych produkowanych w hutach szkła użytkowego, gdzie produkty z roztopionej masy szklanej chłodzi się powoli „na powietrzu”. W czasie wykonanych pomiarów nie zaobserwowano konkretnych trendów zmiany twardości otrzymywanych witryfikatów.

Szybkie chłodzenie witryfikatu w wodzie będzie powodować zwiększone rozdrobnienie, może więc być najodpowiedniejszą formą chłodzenia dla witryfikatu wykorzystywanego na ścierniwa dla systemów strumieniowego czyszczenia. Natomiast wolne zwiększa wytrzymałość ciała amorficznego na naciski, będzie zatem odpowiednie dla materiałów inżynierskich i kruszyw ciężkich.

Właściwości witryfikatu można zmieniać również przez domieszkowanie. Ponieważ sam popiół nie posiada raczej wysokiej wartości sprzedażowej, domieszkowanie go powinno odbywać się również za pomocą surowca niskocennego. W niniejszej pracy wykorzystano stłuczkę szklaną dla zwiększenia płynności i obniżenia temperatury topnienia popiołu oraz korund krystaliczny dla zwiększenia odporności na ścieranie. W standaryzowanych warunkach przygotowania próbek witryfikatów popiół „Jastrzębie” oraz popiół „Siekierki” (ten ostatni z 20% dodatkiem stłuczki szklanej) uzyskiwały najlepsze parametry wytrzymałościowe z

powodu najpełniejszego „zeszklwienia”. Odporność na ścieranie rosła znacznie dla próbek domieszkowanych krystalicznym Al_2O_3 (100μ), ponieważ jest to drugi najtwardszy po diamencie materiał na Ziemi. Przy 20% domieszki Al_2O_3 , odporność próbek na ścieranie zwiększyła się z poziomu szkła do poziomu żeliwa (patrz rys. 42). Oznacza to, że w tym przypadku udało się wytworzyć kompozyt, w którym ziarna korundu są zlepione wityrykatem popiołowym, ograniczając penetrację strumienia ściernego do materiału osnowy. Chociaż wityrykaty z czystych popiołów nie wykazywały wysokiej odporności na ścieranie, to w pracy wykazano, że nadają się na materiał osnowy kompozytowej w połączeniu z materiałami twardszymi o dużo wyższej temperaturze topnienia.

Badania na stanowisku technologicznym (drugi cel pracy) w skali 1 MW_{Th} wykazały skuteczność wychwytu na poziomie **38,8%** - niższą w porównaniu z 60% wartością obliczeniową. Przyczyną tego stanu rzeczy była potrzeba rezygnacji z rusztu granulacyjnego pierwszego, na rzecz podwyższenia temperatury w komorze topienia i stosunkowo krótkie testy topienia wykazane w tabeli 17. Dla poprawy sprawności należy wrócić do komory z dwoma rusztami, lecz pierwszy ruszt granulacyjny powinien być niechłodzony w wykonaniu ceramicznym, o odporności temperaturowej minimum 1500°C przy pracy ciągłej, co przełoży się na podniesienie sprawności separacji popiołu.

Na przestrzeni czterech lat tworzenia niniejszej rozprawy doktorskiej zmieniły się bardzo warunki ekonomiczne wpływające na opłacalność wityrykacji z wykorzystaniem technologii termicznego przekształcania węgla. Abstrahując od ceny węgla, która ulega wahaniom wraz z zawirowaniami popytu i podaży, to we wspomnianym okresie nastąpiła 3-krotna zmiana wartości certyfikatów emisji CO₂, z 26 euro w roku 2019 do 80 euro z tendencją zwyżkową w chwili obecnej. Po ponownym przeanalizowaniu kosztów produkcji wityrykatu, tym razem dla węgla kamiennego (ponieważ jest on paliwem powszechniej stosowanym w małych i dużych elektrowniach zawodowych i przemysłowych), wykazano, że skumulowana cena uniknięcia kosztów składowania i zysków z sprzedaży wityrykatów musiałaby obecnie kształtować się na poziomie 200 zł/Mg. Cenę taką i wyższą można uzyskać dla kruszyw lekkich lub utylizacji popiołów z dodatkami substancji szkodliwych dla środowiska. W obu przypadkach wymagałoby to jednak opracowania dodatkowych modułów technologicznych.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Uzunow E., Mazela A., Badanie technologii produkcji kruszyw sztucznych z osadów ściekowych zanieczyszczonych związkami metali ciężkich, Forum Eksploratora, listopad/grudzień 2008, s. 65-68.
2. Sobiecka E, Cedzynska K., Smolinska B., Vitrification as an alternative method of medical waste stabilization, Fresenius Environmental Bulletin, 2010, Volume 19 – No 12a, pp. 3045-3048.
3. Bień J. D., Szymanek A., Bień B., Alternatywne dla spalania metody termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych., Częstochowa, Skrypty Politechniki Częstochowskiej, 2011.
4. Kordylewski W., Zacharczuk W., Kasprzyk K., Modyfikacja popiołu i żużla metodą witrafikacji, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 2003, Vol. 37 nr 3.
5. Celary P., Sobik-Szołtysek J., Witrafikacja osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014, tom T. 17, nr 3, s. 449—457.
6. Bień B. J. i Wystalska K., Wpływ pozostałości po procesach spalania na witrafikacji żużli wytworzonych podczas unieszkodliwiania odpadów medycznych, Proceedings of ECOpole, 2011, Vol. 5, No. 1, s. 179-182.
7. Fengler M., Stabilizacja i zestalanie (immobilizacja) odpadów niebezpiecznych ze spalarni odpadów komunalnych w technologii „Geodur”, Ochrona środowiska, Piece Przemysłowe & Kotły XI-XII/2012.
8. Siricoa A., Bernardia P., Sciancaleporea C., Milanesea D., Ferrarisb M., Belletti B., Fracture behavior of concrete containing MSWI vitrified bottom ash, Procedia Structural Integrity, 2022, 39, pp. 494–502.
9. Kavourasa P., Kaimakamisa G., Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes, Waste Management, 2003, 23, pp. 361-371.
10. Stępień M., Białecka B., Inwentaryzacja innowacyjnych technologii odzysku odpadów energetycznych, Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji, 2017, Vol. 6, iss. 8, s. 108-123.
11. Baino F, Ferraris M., Production and characterization of ceramic foams derived from vitrified bottom ashes, Materials Letters, 2019, Vol. 236, pp. 281–284.
12. Barbieri L., Manfredini T., Vitrification of fly ash from thermal power stations, Glass Technology, October 1997, Vol. 38 No. 5, pp. 165-70.

13. Hycnar J., Szczygielski T., Lysek N., Rajczyk K., Kierunki optymalizacji zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla, *Inżynieria środowiska, Piece Przemysłowe & Kotły V-VI/2014*, s. 16-27
14. Barbieri L., Corradi Bonamartini A., Lancellotti I., Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes, *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 2477-2483.
15. Christianson Sanito R., Bernuy-Zumaeta M., Sheng-Jie Y., Ya-Fen Wang, A review on vitrification technologies of hazardous waste, *Journal of Environmental Management*, 2022, vol. 316, 115243.
16. Colombo P., Brusatin G., Bernardo E., Scarinci G., Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7/2003, pp. 225–239.
17. Bingham P.A., Hand R.J., Vitrification of toxic wastes: A brief review, *Advances in Applied Ceramics – Structural, Functional and Bioceramics*, 2006, Volume 105 - Issue 1: Environmental aspects of ceramics, pp. 21-31.
18. Hamala K., Leokadia L., Wpływ składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych węgla oraz ich popiołów na wskaźniki zużłowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów energetycznych, *Prace naukowe górnictwo i środowisko – Kwartalnik*, 3/2004, s. 81-109.
19. Kołakowski J., Szymański E., Popioły paleniskowe w budownictwie, Warszawa, Wydawnictwo Arkady, 1961.
20. Ishikawa Y., A Study on a Technology to Produce Inorganic Fibers by Melting Coal Ash, *World of Coal Ash*, 2005.
21. Bai J., Yang X., Xu S., Jing W., Yang J. - Preparation of foam glass from waste glass and fly ash, *Materials Letters*, December 2014, vol. 136, pp. 52-54
22. Winkler M., Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe stosowane do budowy pieców koksowniczych, *Piece przemysłowe & kotły XI-XII/2011*, s. 17-22.
23. Borowski G., Metody przetwarzania odpadów drobnoziarnistych na produkty użyteczne, Lublin, Politechnika Lubelska, 2013.
24. Bień J., Morzyk B., The Treatment of Incineration Wastes with a Carbonate Waste Fraction from the Zinc-Lead Industry, *Archives of Environmental Protection*, 2014, vol. 40 no. 1, pp. 61 – 69.
25. Zarzycki R., Bis Z., Zastosowanie paleniska cyklonowego w procesie witrifikacji popiołów lotnych na potrzeby produkcji materiałów budowlanych - *Czasopismo inżynierii*

- ładowej, środowiska i architektury, JCEEA, lipiec-wrzesień 2016, t. XXXIII, z. 63 (3/16), s. 553-562.
26. Gehre P., Aneziris C.G., Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes, *Journal of the European Ceramic Society*, December 2012, Volume 32, Issue 16, pp. 4051-4062.
27. Connelly A.J., Hand R.J., Mechanical properties of nuclear waste glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 2011, vol.408, pp. 188–193.
28. Łuczaj K., Urbańska P., Certyd – nowe, lekkie, wysokowytrzymałe kruszywo spiekane, *Materiały budowlane*, 12 /2015, nr 520, s. 42-44.
29. Kozioł W., Ciepliński A., Machniak Ł., Borcz A., *Kruszywa w budownictwie. Cz.2. Kruszywa alternatywne, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, wrzesień – październik 2015, s. 35-39.
30. Kozioł W., Baic I., Machniak Ł., Produkcja i zastosowanie kruszyw z wtórnych surowców odpadowych, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2016, Tom 18., s. 831-849.
31. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. 2013 poz. 21.
32. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, Warszawa, dnia 29 grudnia 2014 r. Poz. 1923.
33. 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, Warszawa, dnia 20 stycznia 2016 r., Poz. 93.
34. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami, Warszawa, dnia 12 czerwca 2015 r., Poz. 796.
35. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10, Warszawa, dnia 23 stycznia 2015 r. Poz. 132
36. 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), Dz.U. L 396, 30.12.2006, s.1.
37. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311) - Warszawa, dnia 15 lipca 2019 r. Poz. 1311.

38. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015 poz. 1277), Warszawa, dnia 1 września 2015 r. Poz. 1277.
39. Świątkowski B., Bocian P., Glot B., Nehring G., Mrozik A., Chemicz S., Szczypiński M., Pełka A., Razum M., Opracowanie stanowisk badawczych do badań spalania paliw stałych z jednoczesnym przetapianiem popiołów, praca badawcza realizowana w ramach działalności statutowej CPC, Instytut Energetyki Instytut Badawczy, Warszawa, 2017, maszynopis.
40. Świątkowski B., Bocian P., Glot B., Nehring G., Mrozik A., Chemicz S., Hercog J., Szczypiński M., Pełka A., Razum M., Opracowanie konstrukcji kotła do utylizacji rozdrobnionych odpadów. Badania spalania paliw stałych z jednoczesnym przetapianiem popiołów, Praca badawcza realizowana w ramach działalności statutowej Zakładu Procesów Ciepłych, Instytut Energetyki Instytut Badawczy, Warszawa, 2018, maszynopis
41. Świątkowski B., Bocian P., Nehring G., Mrozik A., Chemicz S., Szczypiński M., Murlikowska B., Pełka A., Opracowanie konstrukcji kotła do utylizacji rozdrobnionych odpadów. Badania spalania paliw stałych z jednoczesnym przetapianiem popiołów, Praca badawcza realizowana w ramach działalności statutowej Zakładu Procesów Ciepłych Instytut Energetyki Instytut Badawczy, Warszawa, 2018, maszynopis.
42. Szponder D.K., Trybalski K., Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych, Górnictwo i Geoinżynieria, 2009, Rok 33, Zeszyt 4, s. 287-298.
43. Kostrzewski W., Sybis M., Mądrawski J., Laks I., Możliwości wykorzystania betonów lekkich na kruszywie odpadowym w kontekście właściwości wytrzymałościowych, Przegląd Budowlany, 9/2019., s. 73-75.
44. Błaszczyński T.Z., Król M.R., Właściwości spoiw glinokrzemianowych na bazie lotnych popiołów wapniowych, Przegląd Budowlany, 7-8/2019, s. 46-55.
45. Orłowski P., Szware E., Dobrzański W. – Kotły parowe, konstrukcja i obliczenia – wydanie III rozszerzone i zmienione – Warszawa, Wydawnictwo naukowo-techniczne, 1979.
46. Proces produkcyjny lekkiego kruszywa popiołoporytowego POLLYTAG® - materiały ofertowe f-my POLLYTAG S.A 80-556 Gdańsk, dostępny w Internecie: <http://www.pollytag.com.pl>.
47. Hui Wang, Lihua Cheng, Jianglong Pu, Jigang Zhao, Melting Characteristics of Coal Ash and Properties of Fly Ash to Understand the Slag Formation in the Shell Gasifier, ACS Omega, 2021, vol. 6, pp. 16066–16075.

48. Michalíková F., Brezáni I., Sisol M., Lucia Mihoková L., Stehlík B., The Use of Black Coal Fly Ash at the Production of Ceramic Materials, I. Part, Inżynieria Mineralna - Journal of the Polish Mineral Engineering Society, styczeń - czerwiec 2014, pp. 227-234.
49. Giergiczny Z., Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu - Przegląd Budowlany, lipiec – wrzesień 2007, s. 44-48.
50. Romero A.R., Salvo M., Bernardo E., Up-cycling of vitrified bottom ash from MSWI into glass-ceramic foams by means of 'inorganic gel casting' and sinter-crystallization, Construction and Building Materials, December 2018, pp. 133-140.
51. Raport z badań z działu konstrukcyjno-rozwojowego f-my Energo-Eko-System Sp. z o.o. – wykonany na podstawie procedury pomiarowej opracowanej metody badawczej do pomiaru odporności materiałów na ścieranie, Nr R05_20230529, 2023.
52. Jinsu Kim , Hyunmin Oh , Seokyoung Lee and Young-Seek Yoon - Advanced One-Dimensional Entrained-Flow Gasifier Model Considering Melting Phenomenon of Ash, Energies, 04/2018,11,1015
53. Zigo O., Adamovicova K., Kosa L., Nerad I., Prokos I. - Determination of the heat fusion of $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenite), Chem. Papers, 1987 vol. 41 (2), pp.171-181.
54. Borowski G., Gajewska M., Haustein E., Możliwości zagospodarowania popiołów z termicznego przekształcania osadów ściekowych w kotłach fluidalnych, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014, t. 17, nr 3, s. 393-402.
55. Wolska-Kotańska C., Normy PN-EN w zakresie metod badań kruszyw mineralnych ustanowione w 2003 r., Prace Instytutu Techniki Budowlanej – Kwartalnik, 2004, nr 1 (129), s. 27-34.
56. Raport z badań nr 3080/2022, Instytut Energetyki Instytut Badawczy, nr próbek: 3080_1, 3080_2, 3080_3, Centralne Laboratorium Inżynierii Środowiska, Energopomiar Sp z o.o., Gliwice, 01.07.2021r.
57. Yoon S-D., Lee J-U., Lee J-H., Yun Y-H., Yoon W-J., Characterization of wollastonite glass-ceramics made from waste glass and coal fly ash, J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(2), pp. 149-153
58. Lu J., Lu Z., Peng C., Li X., Jiang H, Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash, Materials Chemistry and Physics, November 2014, pp. 449-456
59. Sun Z., Tang Q., Fan X., Gan M., Chen X., Ji Z., Huang X., Self-Compacting Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives, Molecules, Jan 2022, 27, 81.
60. Duśiło M., *Dane o energetyce za rok 2022*, Forum Energii, kwiecień 2023.

61. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, Zakład Wydawnictw Statystycznych, 2022.
62. Sheng J., Choi K., Song M-J., Vitrification of liquid waste from nuclear power plants, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol. 297, pp. 7-13
63. Akiyama D., Duhamel Ch., Kirishima A., Immobilization of radioactive waste by an aluminum silicate matrix, *Journal of Nuclear Materials*, 2023, volume 574
64. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów, Dz.U.2022.1902, 9 września 2022 r
65. Kuchar S., Popiół lotny w cemencie – rola fazy amorficznej, *Budownictwo, Technologie, Architektura*, lipiec - wrzesień 2014, s. 64-67
66. Błaszczyński T.Z., Król M., Trwałość eko-cementowych systemów naprawczych, *Dni betonu* 2014
67. Góralczyk S., Kukielska D., Jakość krajowych kruszyw, *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2010, Rok 34, Zeszyt 4, s. 211-224
68. Tora B., Technologie odzysku odpadów energetycznych, referat na XXVI Międzynarodowej Konferencji „Popioły z Energetyki”, Sopot, 08–10.10.2019
69. Nehring G. - Doświadczenia Instytutu Energetyki w Warszawie w technologii otrzymywania witrifikatu z UPS i jego potencjalne zastosowania w kontekście uzyskanych parametrów, referat na XXVIII Międzynarodowej Konferencji „Popioły z Energetyki”, Józefów 27-29.09.2021
70. Hosam M. Saleh, Amal I. Hassan, Green Conversion of Carbon Dioxide and Sustainable Fuel Synthesis, *Fire* 2023, 6, 128.
71. Raport z badań wykonanych przez ICiMB, Laboratorium innowacyjnych materiałów i monitorowaniu środowiska w Opolu, Sprawozdanie z badań nr 4L056S19/1, Opole, ICiMB, 2019, pdf
72. Raport z badań wykonanych przez ICiMB Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych, Zakład betonów Zapraw i Kruszyw – sprawozdanie z badań nr SB/341/19/K, Opole, ICiMB, 2019, pdf
73. Cennik za przyjęcie odpadów Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów w Lubawce, Dostępny w Internecie: <https://sanikom.com.pl/cena-za-przyjecie-odpadow-komunalnych-do-zuo>.

74. Cennik utylizacji odpadów, Ekoskład Służewo Sp. z o.o., dostępny w Internecie:
<https://ekoskladsluzewo.pl/files/cennik-ekosklad-2017.pdf>
75. Cennik za przyjęcie odpadów na Składowisko Odpadów Komunalnych Sp. z o.o. w Oświęcimiu – obowiązujący od dnia 01.01.2023 r., dostępny w Internecie:
<https://www.sok-oswiecim.biz/cennik>.
76. Myszor P., Norweski ratunek dla polskiego hutnictwa i górnictwa, WNP.PL, dostępny w Internecie: <https://www.wnp.pl/hutnictwo/norweski-ratunek-dla-polskiego-hutnictwa-i-gornictwa,754560.html>
77. Hercog J., Lewtak R., Glot B., Nehring G., Domingos Tavares V., Maria Nunes A., Gaspar D., Pilot testing and numerical simulations of the multifuel burner for the cement kiln, Fuel, Volume 342, 15 June 2023
78. Golec T, Nehring G., Kocioł niskotemperaturowy opalany biomasą rolniczą, INSTAL, 2021, nr 3, s. 11-20.
79. Mohamed R. Lasheen, Azza M. Ashmawy, Hanan S. Ibrahim, Shimaa M. Abdel Moniem - Pozzolanic-based materials for stabilization/solidification of contaminated sludge with hazardous heavy metal: case study, Desalination and Water Treatment, 2013, 51:13-15, pp. 2644-2655

7. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Zmiana źródeł wytwarzania energii elektrycznej w latach 2013-2022.[60].....	6
Rys. 2. Główne wyodrębnione surowce kompozycji mieszanin SiO ₂ , Al ₂ O ₃ i CaO w układzie potrójnym [12].....	19
Rys. 3. Graficzne przedstawienie możliwości przekształcania odpadów, w tym energetycznych, za pomocą witrifikacji [15].	20
Rys. 4. Jednostopniowa instalacja do zeszkliwienia odpadów. 1 – obudowa zbiornika, 2 – elektrody, 3 – wykładzina żaroodporna, 4 – zbiornik, 5 – przechylnia, 6 – kanał spustowy, 7 – przegrody chłodzące. [23]	27
Rys. 5. Dwustopniowa instalacja do zeszkliwienia odpadów: 1 – płaszcz grzejny, 2 – kołnierz izolacyjny, 3 – nagrzewnica indukcyjna, 4 – zawór spustowy, 5 – zbiornik, 6 – belka, 7 – układ napędowy. [23]	27
Rys. 6. Schemat stanowiska badawczego do przetapiania popiołu: 1 – stojak, 2 – tygiel z wymurówką, 3 – otwór do odprowadzania ciekłej szlaki, 4 – elektroda, 5 – ruchomy statyw, 6 – uchwyt, 7 – wanna spustowa [4].	28
Rys. 7. Schemat budowy stanowiska do prób witrifikacji z użyciem palnika plazmowego [24].	29
Rys. 8. Schemat paleniska cyklonowego	30
Rys. 9. Przekrój pieca cyklonowego - technologia GlassPack® - po lewej, po prawej spalanie tlenowe osadów ściekowych.[3]	31
Rys. 10. Schemat technologiczny instalacji GlassPack® do witrifikacji odpadów ściekowych.	32
Rys. 11. Różnorodne uziarnienie Certytu.	33
Rys. 12. Proces technologiczny wytwarzania popiołoporytu Pollytag® [46]	34
Rys. 13. Model komory paleniskowej kotła Skoda 130t/h w EC Zabrze [39].....	36
Rys. 14. Model komory topienia z palnikami stropowymi [39]	36
Rys. 15. Sople roztopionego popiołu wpadające do basenu gaszącego, wodnego [39].	37
Rys. 16. Koncepcja stanowiska badawczego - główne elementy [39].....	38
Rys. 17. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej– wariant UTP1 [39]	40
Rys. 18. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP2 [39].....	40

Rys. 19. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP3 [39].....	40
Rys. 20. Wyniki symulacji cyfrowej rozkładu temperatury w przekroju komory cylindrycznej – wariant UTP4 [39].....	41
Rys. 21. Profil temperatury na zewnętrznej powierzchni rury, wyniki modelowania $T_{eg} = 1500^{\circ}\text{C}$ [39].....	41
Rys. 22. Moc potrzebna do utrzymania określonej temperatury elementu grzejnego [39].....	42
Rys. 23. Widok stanowiska – grzałka dolna (z lewej); grzałka górna (z prawej).[39]	43
Rys. 24. Dodatkowe podgrzewanie wylotu za pomocą trzeciej grzałki superkantalowej® [39]	44
Rys. 25. Modyfikacje- od lewej: zmiana sposobu przygotowywania popiołu do postaci brykietów[aut]; wymienna, obrotowa rura topienia ze szczeliną umożliwiającą wypływ stopionego popiołu po obrocie. [40]	45
Rys. 26. Nowa koncepcja stanowiska z wymienną rurą topienia (1) - rura topienia (2) – otwór wylotowy, (3) - elementy grzejne, (4) - obudowy elementów grzejnych, (5),(8) – termopary, (6) – pokrywa, (7) – zwężka pomiędzy elementami grzejnymi, (9) - dolne elementy grzejne, (10) – obudowa, (11) – podstawa stanowiska [40]	45
Rys. 27. Kompletne stanowisko badawcze do przygotowywania małych próbek wityfikatu o regulowanej wysokości spadku próbki. [aut.]	46
Rys. 28. Od lewej: stanowisko z palnikiem - LPG-powietrze; załadunek próbki; odstawienie i chłodzenie próbki. [aut.].....	48
Rys. 29. Od lewej stanowisko z nowym palnikiem – LPG/tlen; próbka w czasie nagrzewania; automatyzacja zapisu przebiegu grzania i kontrola atmosfery za pomocą analizatora spalin Ultramat 23 - O ₂ /CO ₂ /CO . [aut.]	49
Rys. 30. Modyfikacje stanowiska do pomiaru szybkości chłodzenia wityfikatu – od lewej: możliwość obserwacji próbek za pomocą okna wziernikowego; pistolet do chłodzenia próbek strumieniem powietrza; regulacja wielkości strumienia powietrza do chłodzenia. [aut.].....	49
Rys. 31. Pomiar temperatury za pomocą termopary zanurzonej w wityfikacie – od lewej:...	50
Rys. 32. Schemat komory z ciekłym odprowadzaniem żużla [39].	54
Rys. 33. Linie prądu powietrza wtórnego wypływające z palnika klasycznego – z lewej - oraz specjalnie opracowanego palnika dedykowanego, 4-dyszowego– z prawej [39]......	55
Rys. 34. Schemat technologiczny instalacji badawczej z do ciekłego odprowadzania żużla [aut.].	57
Rys. 35. Wizualizacja pracy całego stanowiska do ciekłego odprowadzania żużla [aut.].....	59

Rys. 36. Demontaż rusztu granulacyjnego pierwszego i wypełnienie stołu topienia zaślepką betonową z betonu izolacyjnego i ogniotrwałego.[aut.].....	62
Rys. 37. Miejsce wstawienia dodatkowych przepustnic regulacyjnych - od lewej: na kanale do wyrzutni; na kanale powietrza gorącego; do kanału powietrza zimnego wtórnego [aut.].....	62
Rys. 38. Wizualizacja kanału gorącego powietrza wtórnego w instalacji COŻ [41].....	63
Rys. 39. Popiół z kotła rusztowego z procesu.....	64
Rys. 40. Próbkę witrifikatów pochodzące z popiołu lotnego z węgla kamiennego spalonego w kotle fluidalnym [aut.].....	65
Rys. 41. Zdjęcie próbki nr 4. Częściowa krystalizacja próbki w powiększeniu 1k i 10k z lewej[aut.].....	69
Rys. 42. Porównanie odporności na ścieranie różnych materiałów wg zastosowanej metody pomiarowej. [51]	72
Rys. 43. Przykładowy przebieg nagrzewania i studzenia próbki w procesie przygotowania witrifikatu do badań wytrzymałościowych [aut.].....	75
Rys. 44. Zarejestrowane szybkości chłodzenia witrifikatu dla próbek popiołu „Siekierki” z 20% dodatkiem stłuczki szklanej – od góry: wolny , średni i szybki sposób chłodzenia [aut.] .	81
Rys. 45. Zarejestrowane szybkości chłodzenia witrifikatu dla próbek popiołu „Jastrzębie”– od góry: wolny , średni i szybki sposób chłodzenia [aut.].....	82
Rys. 46. Zarejestrowane szybkości chłodzenia witrifikatu dla próbek popiołu „Jastrzębie”z 20% dodatkiem korundu – od góry: wolny , średni i szybki sposób chłodzenia [aut.].....	83
Rys. 47. Próbkę nr 36 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2700 razy [aut.].....	89
Rys. 48. Próbkę nr 37 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2700 razy [aut.].....	90
Rys. 49. Próbkę nr 38 z mikroskopu SEM od góry: rozkład pierwiastków i widmo przy użyciu z przestawki EDS; zdjęcie powierzchni w powiększeniu 2000 razy [aut.].....	91
Rys. 50. Zależność wytrzymałości witrifikatu z popiołu „Jastrzębie”	93
Rys. 51. Przebieg temperatury w komorze spalania (T1, T2) i topienia (T3) reaktora COŻ [aut.].....	95
Rys. 52. Przebieg temperatur w reaktorze COŻ po wstępnym wygrzaniu do osiągnięcia temperatury 1600°C i rozpoczęciu procesu witrifikacji [aut.].....	97
Rys. 53. Pierwszy witrifikat pozyskany z instalacji COŻ na stalowym zamknięciu komory [aut.].....	97

Rys. 54. Oczyszczanie reaktora z witryfikatu za pomocą palników olejowych [aut.].....	98
Rys. 55. Witryfikat pozyskany z oczyszczania reaktora – 47kg [aut.].	98

8. SPIS TABEL

Tab. 1. Charakterystyczne temperatury w procesie topnienia popiołów. [18].....	18
Tab. 2. Wady i zalety poszczególnych technologii witrafikacja wraz z możliwymi aplikacjami odpadów[15].....	22
Tab. 3. Opracowanie założeń ekonomicznych utylizacji popiołu w postaci witrafikatu dla komory topienia żużla o mocy nominalnej 40MW _{th} do współpracy z kotłem energetycznym *[52], **[53] [aut.].....	52
Tab. 4. Wyniki badań morfologii popiołów wybranych do badań zasadniczych [56].....	66
Tab. 5. Wyniki badań temperatur charakterystycznych dla wybranych popiołów.	67
Tab. 6. Skład pierwiastkowy stłuczki szklanej wykorzystanej do przygotowania witrafikatów popiołowych – wg dostawcy.....	67
Tab. 7. Parametry witrafikatów I serii pomiarowej i wyniki próby ścieralności[aut.].....	68
Tab. 8. Widok próbek I serii po wykonaniu i po badaniu ścieralności. Zdjęcie nr 4, po prawej, wykonano po metalizacji dla obserwacji mikroskopem elektronowym.....	70
Tab. 9. Parametry witrafikatów w II serii pomiarowej i wyniki próby ścieralności [aut.].....	71
Tab. 10. Widok próbek II serii po wykonaniu i po badaniu ścieralności [aut.].....	72
Tab. 11. Przyjęta metodyka badań [aut.].....	74
Tab. 12. Wygląd próbek po ich wykonaniu i wyniki miażdżenia kulką o średnicy 5mm [aut.].....	76
Tab. 13. Zestawienie parametrów procesowych i wyników pomiaru wytrzymałościowych [aut.].....	79
Tab. 14. Zdjęcia próbek nr 33-41 po wykonaniu i wykresy miażdżenia kulką 5mm [aut.].....	85
Tab. 15. Zestawienie parametrów procesowych i wyników pomiaru dla próbek ze zmienną szybkością chłodzenia od 33 do 41[aut.].....	88
Tab. 16. Porównanie wytrzymałości witrafikatu z popiołowych przy zmianie szybkości chłodzenia [aut.].....	93
Tab. 17. Sumaryczne oszacowanie wydajności procesu witrafikacji na stanowisku COŻ [aut.].....	99
Tab. 18. Wyniki badania wymywalności w zestawieniu z wymaganiami rozporządzeń - Rozp. Min. Żegluga Dz.U. 2019 poz. 1311 i Rozp. Min. Gospodarki Dz.U. 2015 poz. 1277 [aut. na podstawie [71]].....	100