

Maria Żygadło¹⁾
Magdalena Woźniak²⁾

Obserwacje zmian właściwości popiołów powęglowych w procesach wietrzeniowych

Wytwarzanie energii elektrycznej w elektrowniach opalanych węglem kamiennym lub brunatnym związane jest z powstawaniem stałych odpadów: popiołów lotnych i żużli. Przemysł energetyczny wytwarza rocznie ponad 20 mln Mg odpadów, co stanowi około 17% ogólnej ilości wytwarzanych w Polsce odpadów. Część odpadów jest wykorzystywana gospodarczo, ale znaczna część pozostaje na składowiskach [1]. Odpady energetyczne wykorzystuje się m.in. w przemyśle cementowym oraz w zakładach ceramiki budowlanej. Dynamicznie rozwija się kierunek wykorzystania popiołów do podszadki w podziemiach kopalń [2]. Istnieje możliwość utylizacji popiołów w rolnictwie, np. do odkwaszania gleb, w procesie kompostowania, nawożenia [3, 4]. Zakres wykorzystania popiołów jest niewystarczający w stosunku do ilości wytwarzanych. Wiąże się to z koniecznością budowy i utrzymania składowisk stanowiących istotny problem ekologiczny i społeczny. Bezpieczeństwo składowania zależy od właściwości fizyczno-chemicznych samych odpadów [5]. Zdeponowane popioły na składowiskach w warunkach atmosferycznych stwarzają wiele zagrożeń związanych z ochroną środowiska. Szczególnie niebezpieczne jest wymywanie szkodliwych substancji przez przesączające się przez składowisko wody opadowe, czego konsekwencją może być zanieczyszczenie wód podziemnych lub powierzchniowych na znacznym obszarze.

Obecnie obserwuje się coraz większe zainteresowanie popiołami paleniskowymi w celu wykorzystania przemysłowego. W niektórych instalacjach nie stosuje się już tradycyjnego składowania popiołów, a jedynie przechowuje się je na zasadach „czasowego magazynowania”. Każda doba składowania popiołów wywołuje jednak określone zmiany struktury i chemizmu popiołów. Prezentowane w artykule wyniki badań mają na celu oszacowanie wpływu naturalnych warunków klimatycznych – z wyeksponowaniem czynnika mrozowego – na strukturę oraz stabilność chemiczną popiołów zdeponowanych na składowiskach.

¹⁾ Maria Żygadło – dr. hab. inż., prof. P. Śk., Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska

²⁾ Magdalena Woźniak, mgr, Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, e-mail: maka@tu.kielce.pl

Charakterystyka i właściwości popiołów powęglowych

Skład chemiczny i mineralny

Skład chemiczny odpadów paleniskowych zależy od rodzaju spalanego węgla (kamienny, brunatny), ilości i rodzaju zawartych w nim części niepalnych (skały płonnej lub gruntu) oraz parametrów technicznych urządzeń (kotły, młyny, urządzenia odpylające) [6].

Podstawowy skład chemiczny popiołów lotnych stanowią [7]:

- glinokrzemiany – w ilościach od 60 do 70% suchej masy odpadów,
- tlenki żelaza, wapnia, magnezu i potasu – w ilościach rzędu kilku procent,
- tlenki tytanu, sodu i fosforu – w ilościach od 0,1 do 2%,
- tlenki siarki – w ilościach od 2 do 7% (dla popiołów z węgla kamiennego) i od 1 do 5% (dla popiołów z węgla brunatnego),
- straty prażenia (węgiel nie spalony) – w ilościach od 2 do 5% masy odpadów.

Ze względu na ochronę środowiska istotne znaczenie ma zawartość siarki w popiołach. Od jej zawartości zależy jakość wód nadosadowych mokrych składowisk, sposoby ich rekultywacji oraz celowość wykorzystania popiołów w rolnictwie [6].

W węglu kamiennym i brunatnym, a w konsekwencji i w odpadach z ich spalania, występują mikroelementy, które stanowią od 0,1 do 0,3% ogólnej masy odpadów. Udział mikroelementów w odpadach paleniskowych jest od szeregu lat celem badań z uwagi na istotny wpływ na organizmy żywe (zarówno dodatni, jak i ujemny) [6, 8].

Na szczególną uwagę zasługują [6]:

- pierwiastki promieniotwórcze: potas 40K, rad 226Ra oraz tor 232Th;
- pierwiastki szkodliwe dla zdrowia człowieka, niezależnie od ich ilości: rtęć, ołów, kadm i arsen;
- pierwiastki łatwo rozpuszczalne w wodzie: bor, lit, stront, kadm;
- pierwiastki korzystne dla zdrowia człowieka: selen, magnez, wapń, cynk, chrom i inne.

W stosunku do zawartości mikroelementów w glebach naturalnych odpady paleniskowe zawierają więcej ołowiu, cynku, chromu, niklu, a szczególnie boru, natomiast w stosunku do innych składników zawierają mniej potasu, fosforu i azotu [5, 9].

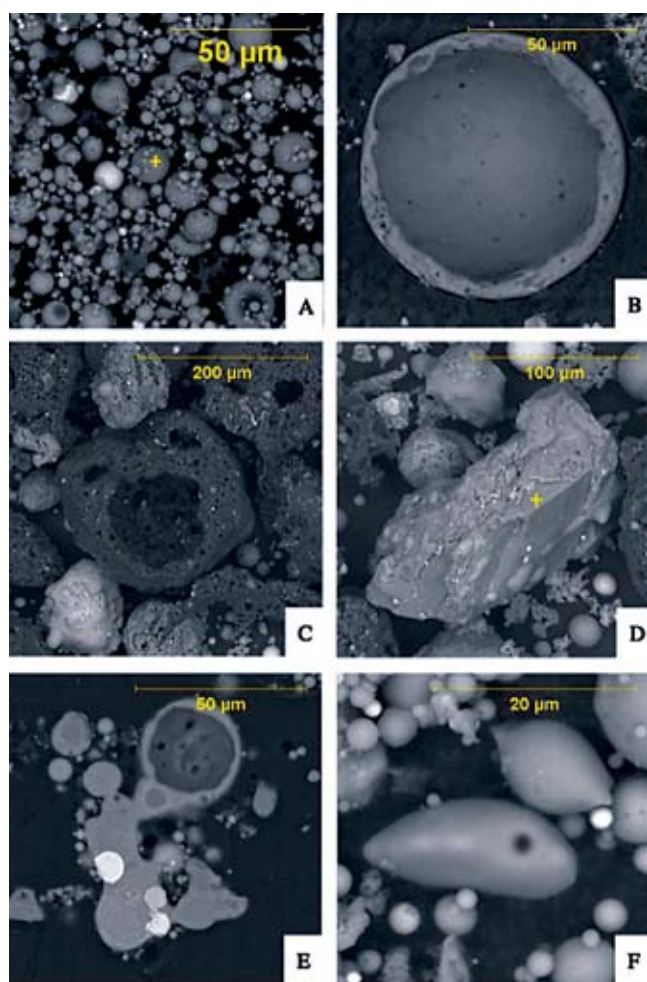
Skład mineralny w popiołach paleniskowych reprezentują [8, 10]:

- minerały tlenkowe – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO ;
- ziarna metali – głównie Fe (w postaci form kulistych);
- krzemiany i glinokrzemiany – o strukturze wyspowej, pierścieniowej, łańcuchowej, warstwowej i przestrzennej.

Struktura i skład fazowy odpadów paleniskowych

Skład granulometryczny odpadów paleniskowych zależy przede wszystkim od rodzaju węgla i typu kotłowni, w których jest spalany. W odpadach z kotłowni rusztowych przeważają frakcje żwirowe, a z kotłowni pyłowych frakcje piaszkowe i pyłowe.

Stosując podziały przyjęte w gruntoznawstwie, odpady paleniskowe można przyrównać do piasków pylastych i pyłów piaszczystych.



Rys. 1. Ilustracja z mikroskopu skaningowego (BSE) typowego popiołu lotnego (A); (B) przekrój poprzeczny pustego ziarna mikrosfery; (C) cząstka niespalonego węgla; (D) agregat mineralny (kwarc); (E) przekrój poprzeczny zaglomerowanych cząstek różnego rodzaju; (F) nieregularne cząstki amorficzne (szkło) – wg Kutchko & Kim

Skład granulometryczny odpadów decyduje o właściwościach, które mają istotne znaczenie przy ustalaniu wpływu składowisk na środowisko (zanieczyszczenie atmosfery i wód gruntowych). Największe znaczenie ma udział frakcji pyłowej i iłowej, od których zależą właściwości filtracyjne i pylące [6].

Struktura popiołów zależy głównie od rodzaju spalanego węgla i temperatury spalania w kotłach energetycznych. W składzie fazowym popiołów powęglowych można wyróżnić fazę szklistą i fazę krystaliczną.

Badania mikroskopowe pozwalają stwierdzić, że popioły składają się głównie z okruchów i zlepieńców o kształcie i budowie nieregularnej, koloru ciemnego. W mniejszych ilościach występują ziarna jasne, powstałe z piaszkowych lub iłowych domieszek węgla. We frakcjach żwirowych i piaszkowych przeważają okruchy i zlepieńce o nieregularnej budowie i kształtach. Ziarna obłe o budowie regularnej występują we frakcjach pyłowych i iłowych. Ponadto w odpadach paleniskowych występują ziarna o szczególnej charakterystyce, są to tzw. ziarna kuliste (mikrosfery) wewnątrz puste (rys. 1.). Powłoka tych ziaren jest szczelna, szklista, barwy mlecznej lub bezbarwna. Ziarna kuliste stanowią od 1 do 3% ogólnej masy odpadów [6].

Mikrosfery – ze względu na swą budowę – mają szczególne właściwości, o dużym znaczeniu dla ochrony środowiska. Gęstość objętościowa ziaren kulistych jest niższa niż gęstość wody. W czasie hydraulicznego składowania odpadów wypływają one na powierzchnię wody odstojujących, tworząc tzw. „kożuch” o grubości kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu centymetrów. Ziarna kuliste szybko wysychają i wówczas są porywane przez wiatr i unoszone na znaczne odległości [6, 8].

Interakcja popiołów z czynnikami wietrzeniowymi w środowisku

Każda doba kontaktu z wilgocią atmosferyczną i gazami obecnymi w powietrzu może powodować zmiany w strukturze i chemizmie popiołów. Cechą charakterystyczną odpadów paleniskowych w kontakcie z wodą jest zdolność rozpuszczania niektórych składników. W zależności od surowca węglowego i rodzaju instalacji z początkowej masy popiołu może się wymyć 3–10% substancji. Natomiast kontakt popiołów z dwutlenkiem węgla z atmosfery skutkuje uwęglanowaniem obecnego wapnia, w wyniku czego powstaje kalcyt.

W warunkach naturalnych, na składowiskach mokrych, gdy zachodzi pełne zwilżenie popiołów wodą, faza ciekła nasycy się wylugowanymi jonami: sodu, potasu, wapnia, magnezu, siarczanowymi i chlorkowymi. Uwalniane są również jony OH^- , co powoduje zmianę odczynu pH do wysokich wartości (10-12). Ma to istotne znaczenie dla chemizmu dalszych procesów. Wysoka alkaliczność roztworu powoduje wytrącanie się wodorotlenku wapnia. Wytrącenie się części wapnia ze środowiska reakcji sprzyja zwiększonej rozpuszczalności siarczanu wapnia. Wysokie stężenie jonów wodorotlenowych sprzyja również rozpuszczaniu fazy szklistej.

Szybkość lugowania jonów OH^- odgrywa zasadniczą rolę w kinetyce przemian chemicznych, bowiem im większe jest stężenie jonów wodorotlenowych, tym większa jest szybkość uwalniania

grupy krzemianowej. Tym sposobem do roztworu przechodzą dodatkowo jony sodu, potasu, glinu i krzemu (w postaci uwodnionej krzemionki). W efekcie zachodzi reakcja pomiędzy jonami wapniowymi i wolną krzemionką do utworzenia krzemianu wapnia (Ca_3SiO_5), który następnie podlega dalszej hydratacji do postaci uwodnionego krzemianu wapnia [11].

W efekcie zestalenia się suspensji popiołowo-wodnej tworzą się następujące fazy krystaliczne: α kwarc, mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3$, portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcyt CaCO_3 , uwodnione krzemiany wapniowe $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, ettryngit $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, gips, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uwodnione karbogliany wapniowe $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Portlandyt w kontakcie z dwutlenkiem węgla z atmosfery tworzy kalcyt.

W odpowiednich warunkach zestalona bryła popiołów zbliżona jest strukturą do skał spoiw, o współczynniku filtracji poniżej od 1×10^{-8} m/s.

Badania laboratoryjne

Badania miały na celu oszacowanie wpływu czynników wietrzeniowych na charakterystykę odpadów na składowiskach w kolejnych dobach składowania. Uwzględniono również wpływ zmiennych temperatur w warunkach zimowych z przejściem przez temperaturę 0°C , co może mieć krytyczny wpływ na strukturę ziaren zwilżonych wodą. W tym celu przygotowano stanowisko badawcze do zamrażania i rozmrażania prób.

Przedmiotem badań był popiół lotny, pobrany z *Elektrociepłowni Kielce* bezpośrednio spod elektrofiltru. Prace prowadzone były dla porównania na próbach popiołu przechowywanych w warunkach laboratoryjnych w okresie roku – oznaczonych „L” i popiołu „świeżego” pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów – oznaczonych „S”.

Zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych w warunkach laboratoryjnych obejmował ekspozycję popiołów na zmienne temperatury (warunki pokojowe i temperatury ujemne -15°C). Cyklicznemu zamrażaniu poddawano popiół nawilżony wodą, rozłożony na tacach w warstwie około 2 cm. Stosunek popiołu do wody utrzymywano na stałym poziomie 2:1. Proces zamrażania prowadzony był przez 20 cykli badawczych. Na jeden cykl badawczy (trwający 1 dobę) składało się oddziaływanie:

dla prób zamrażanych (Z):

- 14 godzin zamrażania w temperaturze -15°C
- 10 godzin rozmrażania w warunkach pokojowych;

Równocześnie z próbą poddawaną zamrażaniu prowadzono badania na próbce odniesienia, czyli próbce nawilżonej, o tym samym czasie przechowywania w warunkach laboratoryjnych, nie poddawanej ekspozycji mrozu.

Obserwowano zachowanie się prób popiołów na podstawie zmian struktury (rozkładu ziarnowego, faz krystalograficznych, morfologii ziaren) oraz właściwości chemicznych. Badania składu mineralnego przeprowadzono metodą rentgenograficzną, natomiast rozkład ziarnowy oceniono za pomocą dyfraktometru laserowego. Badania chemiczne wykonano na wyciągach wodnych z popiołów po zadanej liczbie ekspozycji. W zakresie tych badań zostały wykonane następujące oznaczenia:

- odczyn pH,
- rozpuszczalność w środowisku wodnym (mierzona poziomem konduktywności).

Przed przystąpieniem do badań chemicznych przeprowadzono badania właściwości fizycznych. Wykonano oznaczenia gęstości popiołów lotnych metodą Le Chateliera (PN-75/C-04616). Przeprowadzono również oznaczenie powierzchni właściwej na aparacie Blaine'a (PN-66/B-04100). Wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Właściwości fizyczne popiołów lotnych pobranych do badań

Próba	Gęstość, g/cm^3	Powierzchnia właściwa, cm^2/g
Próba „L” ¹⁾	2,13	3751,95
Próba „S” ²⁾	2,13	4789,62

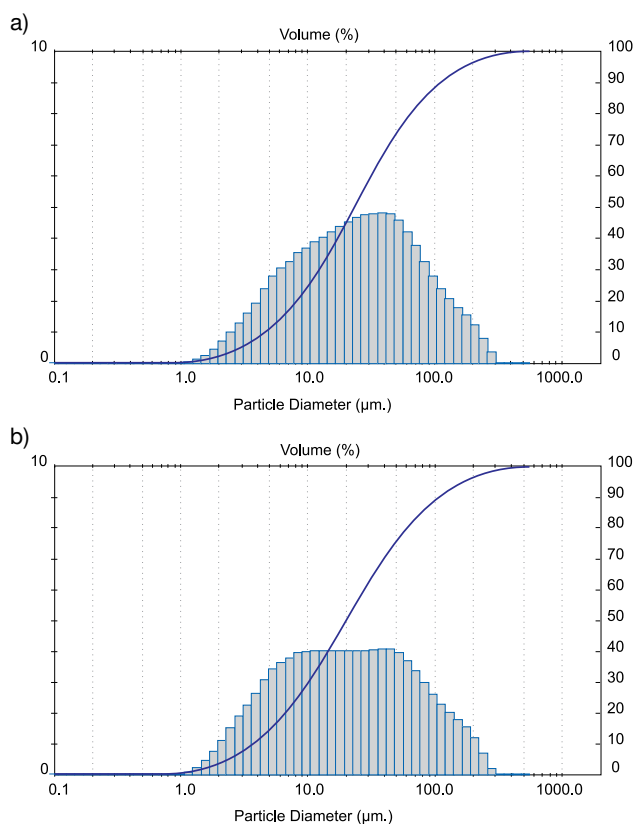
¹⁾ „L” – próba popiołu leżającego w warunkach powietrzno-suchych (laboratorium) w okresie roku od chwili poboru spod elektrofiltru

²⁾ „S” – próba „świeża” pobrana spod elektrofiltru w okresie bezpośrednio poprzedzającym cykl badań.

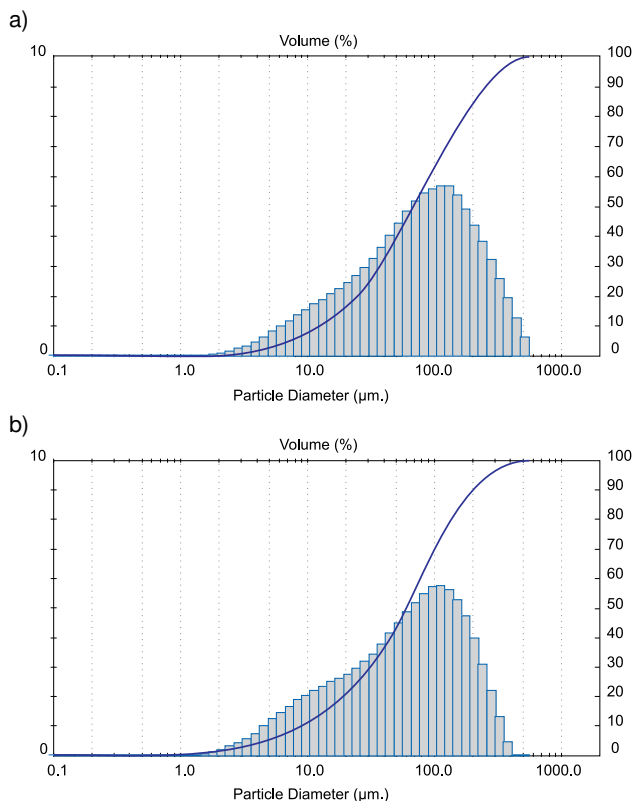
Analiza granulometryczna przeprowadzona została dyfraktometrem laserowym Mastersizer Microplus (producent: *Malvern Instruments*).

Badanie srowadza się do wyznaczania procentowej zawartości poszczególnych frakcji materiału występujących w danych próbach. Pozwala to na wykreślenie krzywej uziarnienia [12].

Wyniki przedstawione zostały na wykresach w postaci krzywych uziarnienia (rys. 2 – 5).



Rys. 2. Rozkład uziarnienia w popiołach „L”:
a) niepoddanych ekspozycji mrozu (próba odniesienia),
b) poddanych procesowi cyklicznego zamrażania (20 cykli)



Rys. 3. Rozkład uziarnienia w popiołach „S”:
a) nie poddanych ekspozycji mrozu (próba odniesienia),
b) poddanych procesowi cyklicznego zamrażania (20 cykli)

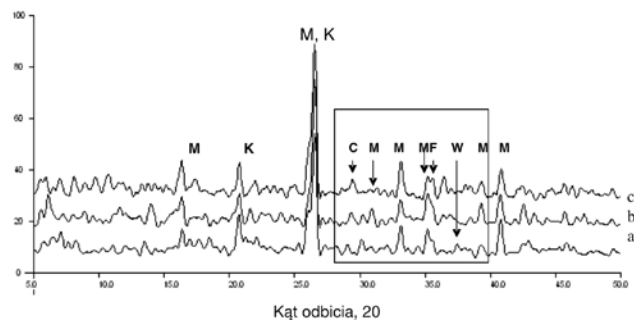
Struktura popiołów może ulegać zmianom w czasie ze względu na ich aktywność chemiczną. W celu wyeliminowania w ocenie wyników badań innych wpływów aniżeli czynnik mrozowy, tj.: wilgotność próby, karbonatyzacja, procesy pucolanowe, postuzono się „próbą odniesienia”. Próba odniesienia przechowywana była w warunkach laboratoryjnych w stanie wilgotnym i w okresie czasu odpowiadającym próbom zamrażanym. Jedynym czynnikiem różnicującym próbę odniesienia od prób poddawanych ekspozycji był brak oddziaływania mrozu.

Z poczynionych obserwacji wynika, że proces zamrażania powoduje zmianę składu ziarnowego popiołu, następuje przesunięcie krzywych w kierunku mniejszych wartości średnic.

Badania rentgenograficzne

Badaniom rentgenograficznym poddano próby po 20 cyklach zamrażania i próby odniesienia – przechowywane w tym samym czasie (o tej samej wilgotności co próby zamrażane). Badaniami rentgenograficznymi potwierdzono obecność podstawowych składników mineralnych popiołów. Wyniki analizy wykazały, że w skład popiołu wchodzi: mullit (M), kwarc (K), tlenki żelaza (F), węglany (C), tlenek wapnia (W) (rys. 4). Subtelne różnice dla popiołów poddawanych różnym ekspozycjom zaobserwowano w odniesieniu do zawartości CaO oraz CaCO₃.

W celu oszacowania wpływu zmian struktury materiału na stabilność chemiczną wykonano wyciągi wodne z popiołów. Pozyskiwanie eluatów z odpadów prowadzono zgodnie z metodyką



Rys. 4. Porównanie widm rentgenowskich badanych próbek popiołu z EC Kielce:
a – popiół pobrany bezpośrednio spod elektrofiltru,
b – próba odniesienia (popiół wilgotny),
c – próba poddawana ekspozycji na mróz (popiół wilgotny)

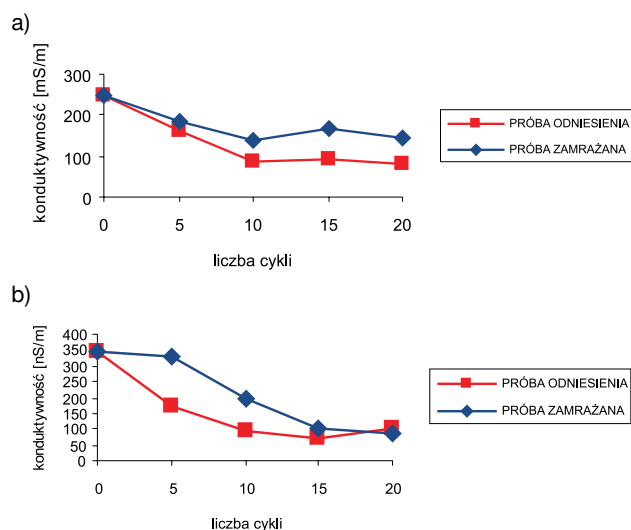
otrzymywania wyciągów wodnych przyjętą dla popiołów lotnych, opisaną w literaturze [13]. W odniesieniu do odpadów literatura [13,14] podaje również szereg innych metod ługowania składników rozpuszczalnych.

Przygotowanie wyciągu wodnego polegało na dokładnym odważeniu do kolby stożkowej odpowiedniej ilości popiołu i zalaniu wodą destylowaną w stosunku 1:100 (w przeliczeniu na suchą masę). Próby wytrząsano przez 8 godzin na wytrząsarce. Po wytrząsaniu, każdą z prób przesączono przez twardy sączek, a następnie tak uzyskany przesącz wykorzystano do dalszych badań.

Analizy chemiczne wyciągów wodnych prowadzono po 5, 10, 15, 20 cyklach zamrażania prób. W eluatach badano: odczyn pH, konduktywność. Wyniki badań uśredniono dla trzech próbek.

Oznaczenie konduktywności

Pomiaru przewodnictwa właściwego dokonano za pomocą konduktometru HANNA instruments HJ 8819 N, zgodnie z normą PN-77/C-04542.



Rys. 5. Zmiany przewodnictwa właściwego w wyciągach wodnych:
a) popiołów „L”, b) popiołów „S”

Wnioski

Przeprowadzone badania miały na celu zasymulowanie zmian, jakim podlegają popioły zdeponowane na składowiskach. Eksperyment pozwala stwierdzić, że w kolejnych dobach od poboru popiołów spod elektrofiltru zachodzą zmiany w składzie chemicznym, strukturalnym i granulometrycznym popiołów.

Zaobserwowano także istotny wpływ cyklicznego mrożenia popiołów na ich właściwości chemiczne: rozpuszczalność, odczyn pH. Największe zmiany chemiczne w poziomie ługowania składników zachodziły zwykle po 10 dobach–cyklach badawczych. Spadek rozpuszczalności popiołów w czasie (mierzony parametrem kondukcyjności) oraz obniżenie poziomu wartości pH pozwala wnioskować o zachodzących procesach chemicznych „cementacji” popiołów.

Jednocześnie zaobserwowano, że w trakcie ekspozycji zmienia się skład granulometryczny popiołów. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem dyfraktometru laserowego pozwalają stwierdzić, że w wyniku cyklicznego zamrażania prób zwilżonych popiołów zwiększa się w nich udział ziaren mniejszych.

Zmiany struktury popiołów w warunkach badań potwierdzają obserwacje morfologii ziaren w mikroskopie skaningowym. Czynnikiem mrozowy przyczynia się do destrukcji ziaren.

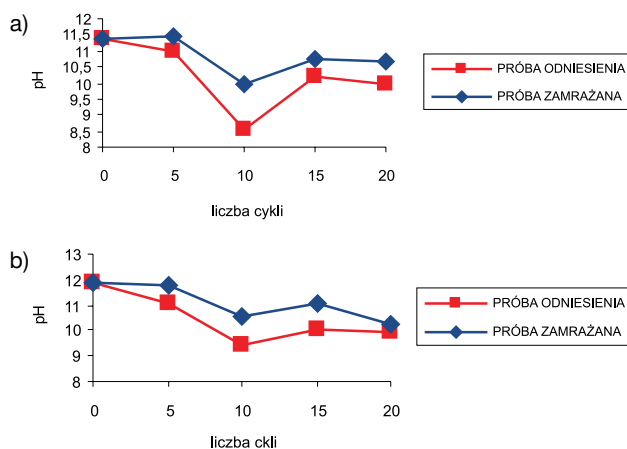
LITERATURA

- [1] Sikora W.S., Damian E., Szczawiński W.: Charakterystyka odpadów energetycznych elektrowni w Bełchatowie i Skawinie, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 1999, nr 1, ss. 24-29
- [2] Praca zbiorowa: Fizykochemiczne i mikrobiologiczne zagrożenia środowiska przez odpady, *Bibl. Monitoringu Środowiska*, 1995
- [3] Góra E.: Rolnicze wykorzystanie popiołów elektrowniowych, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 1994, nr 5, ss. 130-132
- [4] Iyer R.S., Scott J.A.: Power station fly ash – a review of value-added utilization outsider of the construction industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31 (2001), ss. 217 – 228
- [5] Trzeciecka I.: Charakterystyka i możliwości utylizacji odpadów z odsiarczania spalin, *Ochrona Środowiska* 1997, nr 1, ss. 9-12
- [6] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: „Energetyka a ochrona środowiska”, WNT, Warszawa 1993
- [7] Kłojzy – Karczmarczyk B.: Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2003
- [8] Kutchko B.G., Kim A.G.: Fly ash characterization by SEM-EDS, *Fuel* 85 (2006) 2537–2544
- [9] Jankowski J., Ward C.R, French D., Groves S.: Mobility of trace elements selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems, *Fuel* 85 (2006), ss. 243-256
- [10] Scheetz B. E., Earle R, Utylizacja of fly ash, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1998, 3, ss. 510-520
- [11] Łączny J.M., Adamski M.: Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko, IPIŚ, PAN, Wrocław 2002
- [12] Myślińska E.: Laboratoryjne badania gruntów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998
- [13] Łączny J.M.: Rozpuszczalność popiołów lotnych w wodzie. *Energetyka* 1979, nr 12, s. 485-486
- [14] Stefanowicz T., Napieralska-Zagozda S., Osińska M. Szwanowski S.: Test wymywalności zanieczyszczeń jako kryterium oceny szkodliwości składowanych odpadów przemysłowych. *Archiwum Ochrony Środowiska* 1994, nr 1-2

Z przedstawionych wykresów na rysunku 5 wynika, że wartości kondukcyjności z upływem czasu (mierzonego liczbą dób równoważną liczbie cykli zamrażania) w obu przypadkach popiołów „L” i „S” mają tendencję spadkową. Spadek przewodnictwa w próbach poddawanych zamrażaniu jest mniejszy niż w próbach odniesienia. Zwraca uwagę, że wyjściowa wartość poziomu rozpuszczania składników z popiołów „L” leżących w okresie roku w warunkach powietrzno-suchych była niższa od poziomu rozpuszczania popiołów świeżych „S”.

Oznaczenie pH

Pomiaru pH dokonano metodą potencjometryczną zgodnie z normą PN-91/C-04540/01. Do pomiarów wykorzystano pH-metr typ OP-208/1.

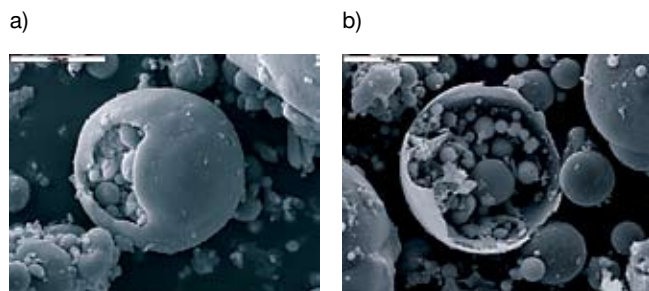


Rys. 6. Wykres łączny ilustrujący zmiany odczynu pH w wodnych wyciągach:
a) z popiołów „L”, b) z popiołów „S”.

Analizując zmiany pH na rysunku 6 widać, że w obu przypadkach popiołów są one silnie zasadowe i odczyn pH wykazuje tendencję spadkową. Najniższe wartości pH (największy spadek) obserwuje się po 10 dobach (cyklach). W popiołach poddawanych zamrażaniu spadek wartości pH jest mniejszy aniżeli w próbach odniesienia.

Badania morfologii ziaren

W celu określenia zmian morfologii ziaren przeprowadzono obserwacje w mikroskopie skaningowym. Wyniki tych obserwacji prezentuje rysunek 7.



Rys. 7. SEM. Powiększenie 2000x. Widok ziaren popiołowych:
a) próbka odniesienia,
b) próbka po 20 cyklach zamrażania/rozmrzania