ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1996
Seria: GÓRNICTWO z.230 Nr kol. 1343

Krystyna GRABOWSKA
Małgorzata SOWA

BADANIA POPIOŁÓW LOTNYCH Z ELEKTROWNI RYBNIK W ASPEKCIE EKOLOGICZNYM

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik na zanieczyszczenie wód podziemnych w rejonie ich deponowania. W tym celu oznaczono dla tych popiołów skład chemiczny, mineralogiczny, własności fizyczne i hydrogeologiczne oraz badania wymywalności części rozpuszczalnych z popiołów.

THE INVESTIGATIONS OF FLY ASHES FROM RYBNIK POWER PLANT IN ECOLOGICAL ASPECT

Summary. In the presented paper the results of the investigations on the influence of fly ashes from the Rybnik power plant on the contamination of undergraund water near the place of their location are shown. The chemical and mineralogical composition of these ashes, as well as physical and hydrogeological properties were established. The investigations on the leacling of soluble components from the ashes were also corried out.

Wstęp

Południowy Okręg Energetyczny wytwarza około 6 mln ton rocznie popiołów lotnych.

Składowanie popiołów na składowiskach powierzchniowych jest szczególnie uciążliwe dla środowiska ze względu na degradację dużych obszarów powierzchni użytkowej, znaczne pylenie oraz zanieczyszczenie wód gruntowych. Względy ochrony środowiska spowodowały, że od połowy lat osiemdziesiątych kopalnie węgla kamiennego zaczęły na znaczną skalę wykorzystywać drobnofrakcyjne odpady przemysłowe do lokowania w podziemnych wyrobiskach górniczych w celu:

- doszczelniania i izolowania zrobów zawałowych,
- wykonywania pasów i korków podsadzkowych,

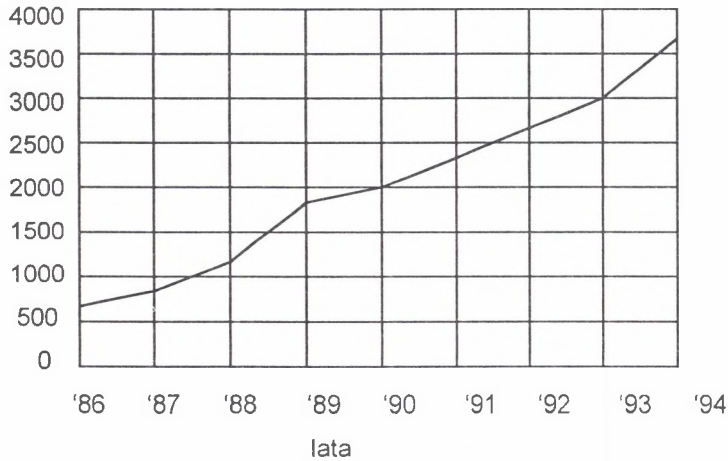
- wypełniania pustek w górotworze otworami wierconymi z powierzchni,
- oraz do podsadzki samozestalającej.

Na ogólną liczbę 70 kopalń węgla kamiennego, 47 wykorzystuje popioły lotne w podziemnych technologiach górniczych.

W ostatnich latach deponowanie popiołów lotnych w wyrobiskach podziemnych wykazuje stałą tendencję wzrostową, co ilustruje wykres przedstawiony na rys. 1.

Odpady drobnofrakcyjne stosowane do podsadzki hydraulicznej muszą spełniać określone wymagania wg PN-93/G-11001 dotyczące uziarnienia, wodoprzepuszczalności, ściśliwości, a także muszą być bezpieczne ze względów ekologicznych.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań popiołów lotnych pod względem chemiczno-mineralogicznym, hydrogeologicznym oraz sposób ich ługownia przez solanki kopalniane.



Rys.1. Zagospodarowanie popiołów przez kopalnie węgla kamiennego

Fig.1. Manapement of fly ashes by coal mines

1. Skład chemiczny odpadów

Popioły lotne, zgodnie z technologią podaną w nomie branżowej BN-79/6722-09, w zależności od procentowej zawartości podstawowych składników dzielą się na następujące rodzaje: krzemianowy, glinowy i wapniowy, co przedstawiono w tab.1.

Tabela 1

Klasyfikacja popiołów wg składu chemicznego

Rodzaj popiołu lotnego	Symbol	Zawartość podstawowych składników [%]			
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_4
krzemianowy	K	> 40	< 30	≤ 10	< 4
glinowy	G	> 40	≥ 30	≤ 10	< 4
wapniowy	W	> 30	< 30	>10	≥ 3

W celu określenia składu chemicznego popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik wykonano pełną analizę chemiczną.

Skład podstawowy przedstawiono w tab.2, natomiast zawartość pierwiastków śladowych w tab.3.

Popioły lotne z Elektrowni Rybnik powstałe w procesie technologicznym bez odsiarczania spalin należą do krzemianowych. Zawierają dość znaczną ilość żelaza i małą siarki. Popioły po odsiarczeniu spalin zaliczyć można do wapniowych. Wyróżnia je dość znaczna zawartość siarki w przeliczeniu na SO_3, stanowiąca około 3% masy popiołów. Z tego względu odpady te nie nadają się do składowania w wyrobiskach podziemnych, w związku z powyższym dalszymi badaniami objęto jedynie odpady powstałe w procesie bez odsiarczania spalin.

Tabela 2

Skład chemiczny popiołów lotnych [%]

Oznaczony składnik	Popiół lotny bez odsiarczania	Popioły lotne z odsiarczania	
		[1]	[5]
SiO_2	47,35	50,69	41,86
Al_2O_3	22,32	18,80	24,22
Fe_2O_3	8,56	6,29	8,51
MnO	0,08	0,07	0,10
TiO_2	1,84	1,48	-
CaO	4,12	13,54	15,30

cd. tabeli 2

MgO	2,12	1,72	4,00
Na_2O	1,74	0,39	0,02
K_2O	2,11	2,22	0,01
SO_3	0,33	2,91	0,20
P_2O_5	0,78	0,66	-
Straty prażenia	3,03	2,81	4,09

Tabela 3

Zawartość pierwiastków śladowych w popiołach bez odsiarczania [ppm]

Pierwiastek	Popiół lotny
Zn	114
Cd	2
Cu	90
Pb	118
Ni	118
Mn	391
Cr	162

Pierwiastki śladowe w popiołach występują w niewielkich ilościach od 1 do 391 ppm. W większej ilości występuje mangan i chrom, następnie ołów, nikiel i cynk. Zawartość kadmu jest bardzo mała i wynosi 2 ppm. Pierwiastki te nie będą stanowiły zagrożenia dla wód podziemnych.

2. Skład mineralogiczny popiołów

Skład mineralogiczny popiołów lotnych ustalono na podstawie analizy rentgenograficznej, której wyniki przedstawiono w tab.4.

Tabela 4

Skład mineralny popiołów oznaczony rentgenograficznie

Minerał	Występowanie
Q - kwarc	++
M - mullit	+
substancja bezpostaciowa	+++

Głównym składnikiem popiołów jest substancja bezpostaciowa w postaci szkliwa. W większej ilości występuje kwarc.

Odpady te są słabo zróżnicowane pod względem mineralogicznym. Na obecność substancji bezpostaciowej wskazuje wygięty ku górze kształt tła derywatogramu.

3. Toksyczność popiołów

Toksyczność oznaczono wg normy branżowej BN-77/0441/101. Wyniki przedstawiono w tab.5.

Tabela 5

Toksyczność popiołów

Składnik toksyczny	Wynik testu
H_2S	-
SO_2	-
CO_2	+

Badania wykazały, że z popiołów nie wydziela się siarkowodór ani dwutlenek siarki. Zaobserwowano jedynie wydzielanie się dwutlenku węgla. W związku z powyższym popioły nie będą zatruwać atmosfery kopalnianej, gdyż są nietoksyczne.

4. Własności fizyczne i hydrogeologiczne

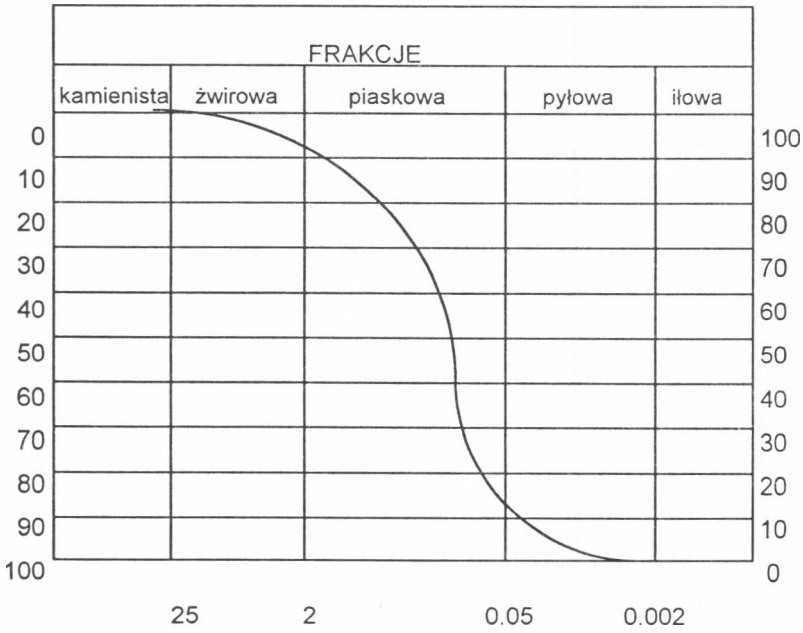
Dla uśrednionej próbki popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik oznaczono następujące własności fizyczne:

- ciężar właściwy (gęstość masy),
- ciężar objętościowy (gęstość pozorną) wg PN-66/B-04/00,
- powierzchnię właściwą [2],
- ściśliwość [3],
- skład ziarnowy metodą sitową wg PN-91/B-06714/15

oraz podstawowe własności hydrogeologiczne:

- współczynnik filtracji metodą wzorów empirycznych i metodą laboratoryjną w aparacie Wiluna [4],
- średnicę efektywną d_e i współczynnik równomierności uziarnienia U,
- współczynnik porowatości wg PN-76/B-06714/09.

Wyniki analizy sitowej przedstawiono na rys.2, a własności fizyczne i hydrogeologiczne w tab. 6.



Rys.2. Wykres uziarnienia popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik

Fig.2. Particle - size distribution of fly ashes from the Rybnik power plant

Tabela 6

Własności fizyczne i hydrogeologiczne popiołów lotnych

Oznaczenie	Ciężar właściwy Cw	Ciężar objętośc. Co	Powierzch. właściwa	Ściśliwość S	Współcz. filtracji wyzn.met. empir. k	Współcz. filtracji wyzn.met labor. k	Współcz. porowatości n
Jednostka	kg/m^3	kg/m^3	m^2/kg	%	m/s	m/s	%
	$2,38.10^3$	$0,89.10^3$	250	>15	$1,87.10^{-5}$	$5,04.10^{-5}$	63

Popioły lotne z Elektrowni Rybnik pod względem uziarnienia w 80% zaliczyć można do frakcji piaskowej. Ponad 50% frakcji stanowią ziarna poniżej 0,1 mm. Współczynnik jednorodności uziarnienia U wynosi 3,9, co świadczy o równomiernym uziarnieniu.

Średnica efektywna d_e wynosi 0,045 mm.

Popiół ten zgodnie z normą BN-79/6722-09 zaliczyć należy do grubych.

Średni współczynnik filtracji wynosi $3,45.10^{-5}$ m/s, co świadczy, że odpady te są średnio przepuszczalne [4]. Cechuje je natomiast bardzo duża porowatość, średnio 63%, co wpływa na dużą wodochłonność i dużą ściśliwość tych odpadów >15%.

Odpady te nie spełniają wymagań normy branżowej BN-77/0441-01, głównie pod względem uziarnienia i ściśliwości i nie mogą być stosowane w klasycznej podsadzce hydraulicznej, a jedynie do doszczelniania i wypełniania pustek w górotworze.

Ze względu na bardzo drobne uziarnienie odpady te posiadają dużą powierzchnię właściwą równą 250 m^2/kg. Im większa jest powierzchnia właściwa ziaren, tym większa jest aktywność chemiczna odpadów i tym więcej wody jest adsorbowanej na powierzchni cząstek. Powierzchnia graniczna pomiędzy fazą stałą i ciekłą jest miejscem występowania wielu zjawisk natury fizykochemicznej (adsorpcja wody błonkowej i jonów, potencjał elektrokinetyczny itp.) [2]. Intensywność tych zjawisk zależy od składu mineralnego odpadów i składu chemicznego wód kontaktujących się z nimi.

Własności fizyczne i hydrogeologiczne popiołów są sprzyjące dla ługowania przez wody kopalniane składników rozpuszczalnych z odpadów.

5. Wymywalność jonów podstawowych i pierwiastków śladowych

W celu określenia zanieczyszczeń mogących oddziaływać szkodliwie na środowisko przeprowadzono badania testowe wymywalności popiołów lotnych, zgodnie z Zarządzeniem nr 78 Głównego Inspektora Ochrony Środowiska z dnia 19.11.1992 r. Przeprowadzenie badania polega na wymyciu składników rozpuszczalnych z próbki przez wodę destylowaną, a następnie na oznaczeniu stężeń składników. Stosunek wody destylowanej do odpadów wynosił 1:10.

Uzyskane wyniki zamieszczono w tab. 7. Równocześnie w tabeli zamieszczono najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń wprowadzonych do wód i ziemi (Rozp.M.O.Śr.Z.N.i L. Dz.U. nr 116 z dnia 16.12.1991 r.).

Tabela 7

Wymywalność jonów podstawowych i pierwiastków śladowych

Lp.	Oznaczony składnik	Jednostka	Popioły lotne	Wartości dopuszczalne
1.	pH		9,8	6,5 - 9,0
2.	mineralizacja ogólna	mg/dm^3	1950,0	2000,0
3.	twardość węglanowa	$mval/dm^3$	16,4	-
4.	twardość niewęglanowa	„	32,4	-
5	twardość ogólna	„	48,8	66,4
6.	$Na^+ + K^+$	mg/dm^3	35,1	800,0 - 80,0
7	Ca^{2+}	„	980,0	-
8.	Mg^{2+}	„	0,0	-
9.	Cl^-	„	40,5	1000,0
10.	SO_4^{2-}	„	225,0	500,0
11.	HCO_3^-	„	365,8	
12.	Fe	„	10,0	10,0
13.	Zn	„	0,05	2,0
14.	Pb	„	0,01	0,5
15	Cu	„	< 0,05	0,5
16.	Cd	„	< 0,005	0,1
17.	Ni	„	< 0,05	2,0
18.	Mn	„	< 0,01	0,8
19.	Cr	„	0,10	0,7

6. Ługowanie jonów podstawowych z popiołów lotnych podczas filtracji wodą kopalnianą

Ponieważ popioły lotne bądą składowne w nieczynnych wyrobiskach kopalni, gdzie będą kontaktowały się z wodami dołowymi, dlatego wykonano badania modelowe ługowania wodą kopalnianą.

Badania przeprowadzono w kolumnie filtracyjnej, gdzie przez popioły lotne przepuszczono wodę kopalnianą.

W tab.8 zamieszczono skład chmiczny wody kopalnianej.

Woda kopalniana charakteryzuje się bardzo dużą mineralizacją 95,85 g/dm^3, jest wodą bradzo twardą o twardości ogólnej 177,2 mval/dm^3. Na twardość tę w równej ilości składają się jony Ca^{2+} jak i Mg^{2+}. Woda ta zawiera 58,23 g/dm^3 chlorków, co pozwala zaliczyć ją do solanek. Zawartość siarczanów jest bardzo mała, bo 142 mg/dm^3.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że generalnie wszystkie wymywalne jony podstawowe,jak i pierwiastki śladowe nie przekraczają dopuszczalnych wartości dla składników odprowadzanych dla cieków. Woda jest średnio zmineralizowana, twarda, normę przekracza tylko wskaźnik pH, który wynosi 10,8, jest to odczyn alkaliczny spowodowany łatwym ługowaniem się jonów wapniowych 980 mg/dm^3.

Tabela 8

Skład chemiczny wody kopalnianej

Lp.	Oznaczony składnik	Jednostka	Stężenie
1.	pH	-	7,4
2.	mineralizacja ogólna	mg/dm^3	95850,0
3.	twardość węglanowa	mval/dm^3	12,5
4.	twardość niewęglanowa	„	164,7
5.	twardość ogólna	„	177,2
6.	Ca^{2+}	mg/dm^3	1863,7
7.	Mg^{3+}	„	1699,0
8.	$Na^+ + K^+$	„	32545,0
9.	Cl^-	„	58230,0
10.	SO_4^{2-}	„	142,0
11.	HCO_3^-	„	371,2

Popioły lotne z Elektrowni Rybnik zawierają 1,95% części rozpuszczalnych.

Przez kolumnę z popiołami przepuszczono wodę kopalnianą, a uzyskane filtraty poddano analizie chemicznej.

Tabela 9

Skład chemiczny filtratów z kolumny

Kolejne dm^3 / Oznaczony składnik	1	2	3	4	5	6	7	Woda kopalniana
pH	10,8	11,6	9,4	8,9	8,0	7,7	7,5	7,4
Ca^{2+} mg/dm^3	5740	4230	3680	2770	2240	2240	1880	1863
Mg^{2+} "	60	70	70	258	224	1240	1530	1699
$Na^{+}+K^{+}$ "	28120	30250	38200	39500	38400	38400	32500	32545
Cl^{-} "	49300	53140	64200	65200	64600	60100	58200	58230
SO_4^{2-} "	1170	266	180	169	158	149	143	142
mineralizacja mg/dm^3	81150	87480	105680	107323	106335	98930	95500	95850

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że solanka ługuje z popiołów lotnych jony siarczanowe, a także jony wapniowe. Jony wapniowe powodują podniesienie pH roztworu z 7,4 do 10,8, powodując odczyn silnie zasadowy.

Inaczej zachowują się jony magnezowe, które to przy pH tak alkalicznym wytrącają się na powierzchni popiołów w postaci wodorotlenku magnezu.

Śledząc stężenie chlorków i alkaliów w filtratach,obserwujemy sorbcję tych jonów, a następnie ługowanie tych jonów z popiołów lotnych.

Wnioski

1) Popioły lotne z Elektrowni Rybnik powstałe w procesie bez odsiarczania spalin należą do krzemianowych, a z odsiarczania spalin do wapniowych.
2) Popioły z odsiarczania spalin zawierają około 3% związków siarki i będą zanieczyszczać wody kopalniane siarczanami. W związku z tym nie nadają się one do składowania w wyrobiskach podziemnych.

3) Głównymi składnikami popiołów są: kwarc i substancja bezpostaciowa w postaci szkliwa.
4) Popioły są nietoksyczne, nie wydzielają siarkowodoru i dwutlenku siarki.
5) Stanowią materiał o uziarnieniu odpowiadającym frakcji piaskowej, należą do popiołów grubych o jednorodnym uziarnieniu.
6) Odpady te są średnio przepuszczalne o bardzo dużej porowatości równej 63% i bardzo dużej powierzchni właściwej. Własności te sprzyjają ługowaniu z nich składników rozpuszczalnych przez wody kopalniane.
7) Popioły lotne zawierają 1,95% części rozpuszczalnych. Głównie ługowane są jony wapniowe i siarczanowe.
8) Podczas filtracji solanki kopalnianej przez popioły początkowo następuje sorbcja chlorków i alkaliów z solanki, a następnie ługownie.
9) Jony wapniowe i siarczanowe nie ulegają sorbcji tylko ługowaniu, co będzie wpływać na zanieczyszczenie wód kopalnianych.

LITERATURA

1. Plewa F., Mysłek Z. : Zagospodarowanie odpadów elektrownianych i poflotacyjnych w podsadzce samozestalającej. Materiały Konferencji „Szkoła Geomechaniki", Ustroń 1993.
2. Wiłuń Z. : Zarys geotechniki. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1978.
3. Adamek R. : Podsadzanie wyrobisk górniczych. Wyd. „Śląsk", Katowice 1980.
4. Pazdro Z. : Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1977.
5. Kapuściński T., Probierz M., Adamczyk Z. : Budowa fazowa i własności użytkowe popiołu lotnego z odsiarczania spalin z Elektrowni Rybnik w świetle badań petrograficznych. Przegląd Górniczy 3, 1995.

Recenzent: Prof.dr hab.inż. Tadeusz Kapuściński

Wpłynęło do Redakcji 26.04.1996 r.

Abstract

Environmental protection development results in increasing the amount of fly ashes located in underground used pits. In the present paper the results of the investigations on the influence of these wartes on the mineralisation of underground water are discussed. Ihe research work was carried out on fly ashes from Rybnik power plant which were placed in used pits of Jastrzębie mine. The chemical and phase composiition of fly ash from Rybnik power plant were establisred. The presence of quartz, mullite and amorphous substance was foun. The examined ash belougs to coarse ashes of homogeneous graning - silicate type. It is a material of sandy fraction. The determineal physical and hydrogeological properties allow to classify these ashes as a middle permeable of very high porosity (63%) and very big specific surface. The investigations of washing out of soluble components revealed that the ashes contain 1,95% of soluble constituents. Calcium and sulfate ious are mainly leached. Filtration of brine through ashes causes in the first stape sorption of chlorides and alkalies fllowed by their leaching. In the cosed calcium and sulfate ions any sorption is observed and their leaching will cause the contamination of mine water.