

Ewa STRZAŁKOWSKA
Politechnika Śląska, Gliwice

ODPADY PALENISKOWE ELEKTROWNI „ŁAZISKA” W ŚWIETLE WYNIKÓW BADAŃ CHEMICZNYCH

Streszczenie. W ramach artykułu przedstawiono wyniki badań składu chemicznego odpadów paleniskowych, tj. popiołów i żużli powstałych w różnych technologiach spalania i odsiarczania spalin. Przeprowadzone badania wykazały, że stosowana technologia odsiarczania spalin wpływa nie tylko na zawartość w odpadach składników podstawowych, ale także niektórych pierwiastków śladowych. Ostateczny skład chemiczny powstających odpadów jest wynikiem złożonych procesów chemicznych, związanych z termicznym przeobrażeniem w czasie spalania zawartej w węglu substancji mineralnej.

COMBUSTION WASTES OF “ŁAZISKA” POWER STATION IN VIEW OF THE RESULTS OF CHEMICAL INVESTIGATION STUDIES

Summary. The results of examination studies on chemical composition of combustion wastes such as fly ashes and slags generated in different technologies of combustion and desulphurization of fumes are presented in this article. The examination studies show that the applied desulphurization technology of fumes influences not only the content of basic components but also that of some trace elements. The final chemical composition of wastes which have been generated is the result of complex chemical processes connected with thermal transformation during the combustion of mineral matter present in coal.

1. Wprowadzenie

Krajowa produkcja energii elektrycznej oparta jest w ok. 90 % [1, 5] na wykorzystaniu jako paliwa energetycznego węgla kamiennego i brunatnego. Uzasadniona gospodarczo i w dużym stopniu ekonomicznie produkcja ta powoduje jednak ujemne skutki dla środowiska naturalnego. Dotyczą one głównie wydzielania do atmosfery szkodliwych dla zdrowia substancji gazowych, zawierających m.in. tlenki siarki, azotu i gazowe frakcje

węglowodorów i ich pochodnych [2, 6], oraz powstawania uciążliwych ekologicznie odpadów w postaci żużli i popiołów. Szkodliwy wpływ odpadów paleniskowych na środowisko, jak również ich przydatność dla celów utylizacyjnych, zależy m.in. od ich składu chemicznego. Ten z kolei wynika bezpośrednio ze składu substancji mineralnej węgla, a także przebiegu procesu spalania. Rozwój nowych technik spalania i odsiarczania spalin wiąże się z powstawaniem coraz to nowych rodzajów odpadów wymagających z jednej strony rozpoznania ich budowy mineralno-chemicznej, z drugiej określenia ich wpływu na środowisko. Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie analizy składu chemicznego popiołów i żużli powstałych w różnych technologiach spalania węgla, która pozwoli przynajmniej częściowo wyjaśnić poruszone zagadnienie.

2. Przedmiot i omówienie wyników badań

Badaniom poddano próbki odpadów paleniskowych powstałych w Elektrowni Łaziska. Próbki popiołów zostały odseparowane w elektrofiltrze przy technologii odsiarczania na mokro i w filtrach workowych przy półsuchej metodzie odsiarczania. Próbki żużli pobierano z leja żużlowego. Pobrane próbki przygotowano do badań zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-90/G04502. Tak przygotowane próbki poddano analizie chemicznej. Składniki podstawowe odpadów, tj.: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, oznaczano metodą klasyczną na mokro. Zawartość Fe oznaczono metodą manganometryczną, Ca i Mg- metodą kompleksometryczną, Na i K- metodą fotometrii płomieniowej, natomiast Si i Al metodą wagową. Oznaczenie wybranych pierwiastków śladowych przeprowadzono przy zastosowaniu atomowej spektroskopii emisyjnej, indukowanej strumieniem plazmy (ICP-AES). Na podstawie otrzymanych wyników badań chemicznych można stwierdzić, że odpady paleniskowe powstałe w różnych, stosowanych w Elektrowni „Łaziska” technologiach spalania węgla różnią się w sposób istotny pomiędzy sobą (tablica 1 i tablica 2).

Różnice w analizach chemicznych badanych próbek dotyczą przede wszystkim składników podstawowych, takich jak: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 . Popioły z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą reprezentują zgodnie z normą BN-79 6722-09 typ wapniowy ($\text{CaO} > 10\%$), natomiast popioły z instalacji odsiarczania spalin, metodą na mokro typ krzemianowy ($\text{SiO}_2 > 40\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$). Różnice te wynikają przede wszystkim z odmiennych parametrów pracy poszczególnych instalacji, a także wahań w składzie chemicznym spalanego węgla.

Tablica 1

Skład chemiczny odpadów paleniskowych bez produktów odsiarczania (technologia wapienno –gipsowa, na mokro)

Numer próbki	SiO ₂ [%wag.]	Al ₂ O ₃ [%wag.]	Fe ₂ O ₃ [%wag.]	CaO [%wag.]	MgO [%wag.]	Na ₂ O [%wag.]	K ₂ O [%wag.]	S _t [%wag.]	Wilgoć [%wag.]	Straty prażenia	Suma
P - 3'	49,10	28,92	7,54	5,97	3,71	0,04	0,19	0,30	0,01	3,30	99,08
P - 4'	48,41	27,86	6,51	6,06	3,50	0,89	0,29	0,22	0,13	3,46	97,33
P - 5'	50,16	28,18	8,43	7,05	2,52	0,04	0,14	0,39	0,02	2,28	99,21
P - 6'	49,45	28,15	8,87	6,13	2,90	0,07	0,06	0,81	0,11	2,54	99,09
P - 9'	49,92	29,06	7,66	5,71	2,90	0,05	0,02	0,81	0,04	2,69	98,86
P - 10'	47,67	27,01	8,70	7,04	3,20	0,13	0,05	0,50	0,09	4,3	98,69
Ź - 3'	42,20	22,90	9,17	4,35	2,89	0,80	0,39	0,41	0,27	16,59	98,97
Ź - 4'	45,05	25,40	10,61	4,55	3,49	0,02	0,45	0,42	0,13	9,06	99,18
Ź - 5'	47,81	25,01	9,35	4,28	3,08	0,25	0,29	0,26	0,03	9,05	99,41
Ź - 6'	46,69	24,42	10,76	4,82	2,97	0,19	0,24	0,40	0,23	8,35	99,07
Ź - 9'	45,87	25,47	8,79	3,98	3,02	0,17	0,23	0,38	0,17	10,88	98,96
Ź - 10'	44,75	24,79	8,72	4,27	3,00	0,23	0,01	0,34	0,52	12,07	98,70

Tablica 2

Skład chemiczny odpadów paleniskowych z produktami odsiarczania (technologia pólucha)

Numer próbki	SiO ₂ [%wag.]	Al ₂ O ₃ [%wag.]	Fe ₂ O ₃ [%wag.]	CaO [%wag.]	MgO [%wag.]	Na ₂ O [%wag.]	K ₂ O [%wag.]	S _t [%wag.]	wilgoć [%wag.]	Straty prażenia	Suma
P-3	35,24	22,82	13,91	14,80	1,39	0,06	0,16	1,46	0,07	8,97	98,88
P-4	33,47	24,91	12,98	14,81	1,04	0,06	0,12	2,94	0,20	8,87	99,40
P-5	24,04	20,29	27,01	14,02	1,00	0,05	0,16	3,09	0,13	9,40	99,19
P-6	34,73	23,03	14,00	14,72	1,02	0,04	0,18	1,82	0,24	10,21	99,99
P-9	37,49	28,88	6,35	14,29	0,75	0,08	0,45	1,61	0,5	8,66	99,06
P-10	37,04	27,24	7,93	14,68	1,01	0,47	0,23	2,16	0,53	8,38	99,67
Ź-3	44,43	30,34	11,00	3,50	0,40	0,95	0,11	0,55	0,45	7,23	98,96
Ź-4	45,78	34,51	11,29	3,40	0,50	0,54	0,52	0,26	0,26	1,20	98,26
Ź-5	43,63	29,83	11,60	4,27	2,56	0,95	0,04	0,25	0,31	6,56	100,00
Ź-6	37,26	28,46	14,08	4,19	3,01	0,50	0,30	0,40	0,73	11,05	99,98
Ź-9	39,42	27,92	9,69	4,76	1,96	0,15	0,28	0,23	0,47	14,06	98,94
Ź-10	40,97	29,64	12,01	4,17	2,00	0,37	0,13	0,23	0,48	8,90	98,90

Zawartość SiO_2 w popiołach z instalacji odsiarczania spalin metodą na mokro waha się w przedziale od 47,67 % do 50,16%, w żużlach z tej samej instalacji od 42,2% do 47,81% (tablica 1). Popioły z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą zawierają mniejsze ilości SiO_2 - maksymalnie 37,49%, natomiast w żużlach w przedziale od 37,26% do 45,78%. Zawartość SiO_2 wyraźnie koreluje z zawartością Al_2O_3 . Współczynnik korelacji pomiędzy tymi składnikami w odpadach z instalacji odsiarczania spalin metodą na mokro wynosi $R = 0,897$, a w odpadach z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą $R = 0,909$.

Korelacja między tymi dwoma składnikami wiąże się z utworzeniem, potwierdzonej rentgenograficznie obecności: mullitu i glinokrzemianowej fazy amorficznej. Wyliczony stosunek molekularny $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ przekraczający 1 świadczy o tym, że pozostała ilość SiO_2 występuje w postaci kwarcu. Przy pogłębionych analizach w mikroobszarach odpadów wykazano odstępstwa od tej zasady, wyrażone miejscowymi wzbogaceniami odpadów w Al_2O_3 (korund).

Podwyższona ilość CaO od 14,02% do 14,81% (tablica 2) występuje w popiołach z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą, co wynika z zastosowania wapna hydratyzowanego jako sorbentu tlenków siarki. Tak duża ilość wapnia wpłynęła na pewno na większą rozpuszczalność ww. popiołów [4]. Na podstawie badań derywatograficznych i rentgenograficznych ustalono, że wapń w odpadach z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą związany jest z obecnością kalcytu, portlandytu i hannenbahitu. Sumaryczna zawartość CaO i MgO przekracza 15%, co mogło spowodować wytrącanie się węglanów w rurociągach i pompach w czasie hydraulicznego transportu tych odpadów [3].

Żelazo w badanych próbkach popiołów i żużli występuje w bardzo zróżnicowanych ilościach. Nawet w zakresie jednego rodzaju odpadów jego zawartość różni się kilkakrotnie, np. dla próbki P-9 wynosi 6,35%, a dla próbki P-5 pochodzącej z tej samej instalacji aż 27,01%. Brak pozytywnych korelacji pomiędzy zawartością żelaza i siarki świadczy o tym, że występuje ono głównie w postaci tlenkowej (magnetytu i hematytu). Potwierdziły to również badania rentgenograficzne.

Próbki odpadów pochodzące z instalacji odsiarczania spalin metodą „na mokro” charakteryzują się nieznaczną obecnością siarki całkowitej, natomiast popioły z instalacji odsiarczania spalin metodą „półsuchą” (P-3, P-4, P-6, P-9, P-10) wykazują nieco podwyższone zawartości tego pierwiastka, co może stanowić zagrożenie dla środowiska podczas ewentualnego ich składowania. Zawartość S_t w żużlach z tej instalacji jest niska

i waha się w przedziale 0,23-0,55% i jest porównywalna z żużlami z instalacji odsiarczania spalin technologią „na mokro”.

Na uwagę zasługuje obecność w odpadach z instalacji odsiarczania spalin technologią półsuchą alkaliów w ilościach dla Na_2O od 0,04 do 0,95% i K_2O od 0,12 do 0,52%. Nieco mniejsze stężenia tych składników zanotowano w odpadach z drugiej instalacji wapienno – gipsowej. Zawartość Na_2O kształtowała się w przedziale od 0,02% do 0,8%, a K_2O od 0,05% do 0,39%. Na podstawie analizy ryczałkowej nie można wypowiedzieć się, czy wchodzi one w skład struktury fazy amorficznej, czy też związane są z nie przeobrażoną termicznie fazą illitową.

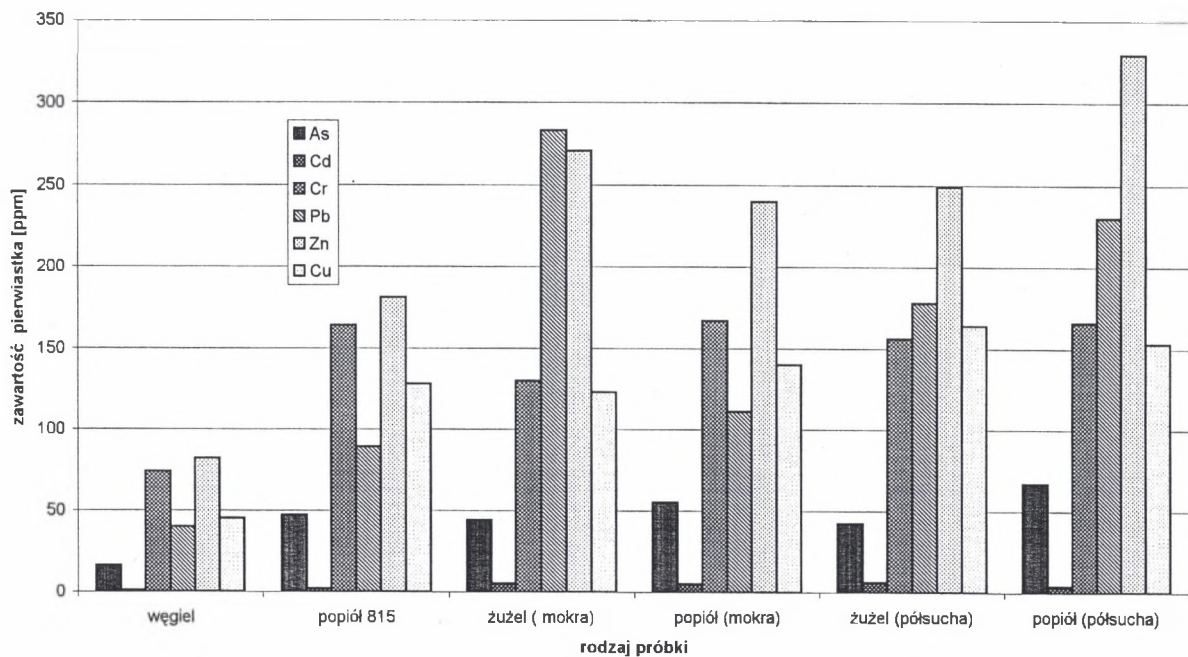
W przypadku żużli zauważa się wysokie zmiany masy przy prażeniu, osiągające wartość w niektórych przypadkach powyżej 10% (Ż-6, Ż-9, Ż-3', Ż-9', Ż-10'), co kwalifikuje je zgodnie z normą BN-79 6722-09 jako gatunek 2. Tak wysokie straty prażenia wiążą się z obecnością nie spalonej substancji organicznej, a w odpadach z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą, dodatkowo z rozkładem węglanu wapnia i utworzeniem wolnych CaO i MgO. Wielkość strat prażenia zależy w dużej mierze od dokładności przemiału węgla, a także od temperatury spalania i obciążenia kotłów.

Analiza składu wybranych pierwiastków śladowych wykazała znaczne zróżnicowanie zawartości pierwiastków w poszczególnych rodzajach odpadów (tablica 3).

Zawartość As mieści się w granicach 17 ppm-60 ppm w żużlach i od 36 ppm do 92 ppm w popiołach. Generalnie zauważa się większe stężenie tego pierwiastka w popiołach niż w żużlach, co należałoby wiązać z jego lotnością i skłonnością do koncentrowania się na najdrobniejszych cząsteczkach popiołu lotnego.

Pb, Zn i Cd wykazują dość znaczne wahania stężeń w poszczególnych rodzajach odpadów. W przypadku Pb od 13 ppm do 1416 ppm, a dla Zn od 66 ppm do 1033 ppm. Zauważa się korelację między zawartością Zn i Cd. Zaskakujące i trudne do wyjaśnienia jest wysokie stężenie Cd, Pb i Zn w żużlu Ż-3', znacznie przekraczające średnie wartości stężeń tego pierwiastka podawane w literaturze. Ta inność próbki może mieć związek z chwilową zmianą warunków spalania, a nie jest odzwierciedleniem składu chemicznego materiału wyjściowego. Zawartość Cr i Cu we wszystkich rodzajach próbek wahała się w zakresie 113 ppm-222 ppm dla Cr i 108 ppm-245 ppm dla Cu.

Stężenie Cd we wszystkich badanych próbkach było niewielkie z wyjątkiem próbki P-9' i wspomnianej już wcześniej próbki Ż-3'. Wielkość wzbogacenia wybranych pierwiastków śladowych i toksycznych w stosunku do ich ilości w pierwotnym źródle (węglu), a także ich rozdział między poszczególne rodzaje odpadów przedstawiono graficznie na rys. 1



Rys. 1. Średnia zawartość wybranych pierwiastków śladowych w węglu i odpadach paleniskowych
Fig. 1. Average content of selected toxic elements in the coal and combustion wastes

Analizując wykres, zauważa się, iż zawartość pierwiastków śladowych i toksycznych w badanych odpadach w porównaniu ze średnią ich zawartością w węglu wyraźnie wzrosła. Jest to spowodowane z jednej strony dużym ubytkiem masy w procesie spalania, z drugiej zaś strony małą mobilnością tych pierwiastków. Nieco większą koncentrację pierwiastków śladowych w popiołach z produktami odsiarczania spalin można tłumaczyć prawdopodobnie tym, że równoległe do reakcji wiązania tlenków siarki przebiegają reakcje wiązania pierwiastków śladowych.

Tablica 3

Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w odpadach paleniskowych

Rodzaj odpadu	Zawartość pierwiastka						
	<i>Nr próbki</i>	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Cu [ppm]	Cr [ppm]	Cd [ppm]	As [ppm]
Żużle z instalacji odsiarczania spalin technologią półsuchą	Ż-6	86	121	146	169	1,59	41
	Ż-2	304	388	147	198	10	60
	Ż-5	22	110	151	118	0,71	55
	Ż-3	435	549	153	137	9	56
	Ż-11	137	138	422	207	2,11	17
	Ż-10	146	203	71	125	10	28
	Ż-9	35	67	108	142	1,04	30
Żużle z instalacji odsiarczania spalin technologią moką	Ż-4	262	415	115	150	15	45
	Ż-10'	52	140	50	112	8	23
	Ż-11'	62	155	155	138	2,48	36
	Ż-3'	1416	1033	142	127	16,8	63
	Ż-5'	104	107	141	150	1,54	39
	Ż-6'	13	66	142	142	0,9	50
Popioły z instalacji odsiarczania spalin technologią półsuchą	Ż-9'	48	123	109	113	3	52
	P-5	59	172	91	162	2,22	68
	P-3	58	174	103	169	1,14	67
	P-2	110	216	98	159	5	75
	P-10	160	232	85	146	11	46
	P-11	63	233	299	230	1,71	92
	P-9	585	655	245	162	1,65	52
P-4	577	624	148	135	8	71	

cd. tablicy 3

Popioły z instalacji odsiarczania spalin technologią mokrą	P-11`	125	219	109	138	1,52	54
	P-10`	80	165	122	145	5	36
	P-3`	48	148	113	167	1,68	79
	P-9`	70	140	115	222	16	67
	P-7`	234	527	239	162	2,16	41

3. Wnioski

Przedstawione wyniki badań oraz ich analizy pozwalają na poczynienie poniższych wniosków:

1. Wykazano, że stosowane w Elektrowni „Łaziska” dwie różne technologie spalania węgla i odsiarczania spalin prowadzą do istotnych różnic w składzie chemicznym powstających odpadów (popiołów i żużli). Popioły z instalacji odsiarczania spalin metodą pól suchą reprezentują typ wapniowy, natomiast popioły z instalacji odsiarczania spalin metodą „na mokro” typ krzemianowy. Większa zawartość wapnia w popiołach z produktami odsiarczania przyczyni się na pewno do większej rozpuszczalności tych odpadów.
2. Proces odsiarczania spalin wpływa także na zawartość niektórych pierwiastków toksycznych w odpadach. Popioły z produktami odsiarczania charakteryzowały się większą zawartością ołowiu, cynku i siarki niż popioły z instalacji odsiarczania spalin na mokro.
3. Analiza zawartości arsenu we wszystkich badanych próbkach wykazała większe stężenie tego pierwiastka w popiołach niż w żużlach, co można wiązać z lotnością tego pierwiastka i skłonnością do kondensowania na najdrobniejszych cząsteczkach popiołu.
4. Ostateczny skład chemiczny powstających odpadów jest wynikiem złożonych procesów chemicznych związanych z termicznym przeobrażeniem w czasie spalania zawartej w węglu substancji mineralnej. Składniki ilaste, głównie kaolinit, ulegają procesom mullityzacji połączonym z powstaniem amorficznej fazy glinokrzemianowej z wtrąceniami: mullitu, kwarcu i nie spalonej substancji węglowej oraz zasklepionych w tej fazie pierwiastków toksycznych. W przypadku popiołów z instalacji odsiarczania spalin metodą „ pól suchą” dochodzi dodatkowo do koncentracji pochodzących z sorbentów siarczynów i wodorotlenków wapnia oraz wtórnego kalcytu.

5. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych i toksycznych w analizowanych odpadach w porównaniu ze średnią ich zawartością w węglu wskazują na znaczną ich koncentrację. Jest to spowodowane z jednej strony dużym ubytkiem masy w procesie spalania, z drugiej zaś strony małą mobilnością tych pierwiastków. Nieco większą koncentrację pierwiastków śladowych w popiołach z produktami odsiarczania spalin można tłumaczyć tym, że równoległe do reakcji wiązania tlenków siarki przebiegają reakcje wiązania pierwiastków śladowych.
6. Wykazane różnice w składzie chemicznym badanych odpadów paleniskowych pochodzących z dwóch różnych instalacji spalania węgla wskazują na konieczność prowadzenia badań nad odmienną, wynikającą z różnych własności, utylizacją tych odpadów.

LITERATURA

1. Gabzdyl W., Probierz K.: Udział węgla w gospodarce krajów Unii Europejskiej. Górnictwo Zrównoważonego Rozwoju. Konferencja I – Rozpoznawanie Złoża. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
2. Jarosiński J.: Techniki czystego spalania. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne. Warszawa 1996.
3. Kucowski J., Laudyn D. Przekwas M.: Energetyka a ochrona środowiska. Wydawnictwa Naukowo- techniczne. Warszawa 1994.
4. Łączny J.M., Adamski M.: Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Wrocław-Warszawa-Kraków 2002.
5. Probierz K.: Górnictwo na cenzurowanym. Wydawnictwo Pol. Śl. Gliwice 2001.
6. Wilk R.: Energetyka a ochrona środowiska. IV Konferencja Naukowo Techniczna. Spalanie węgla. Ustroń – Zawodzie 1999.

Recenzent: Dr hab. inż. Janusz Girczys, prof. nzw. w Pol. Częst.

Abstract

The paper presents the results of investigation studies on chemical composition of combustion wastes generated in “Łaziska” power station. The studies have demonstrated that two different technologies of coal combustion and desulphurization of fumes applied in the power station bring about considerable differences in the chemical composition of the

generated wastes (fly ashes and slags). Fly ashes from the installation of fumes desulphurization where the semi-dry technology has been applied are of calcium character, and fly ashes from the installation of fumes desulphurization where the “wet” method has been applied represent the silicate type. The process of fumes desulphurization has also an influence of the content of some toxic chemical elements in the wastes. Fly ashes with the desulphurization products were characterized by higher content of lead, zinc and sulphur, which can probably be explained by the fact that the binding reaction of sulphur oxides runs simultaneously with the binding reaction of trace elements.