ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: GÓRNICTWO z. 253 Nr kol. 1566

Krystyna GRABOWSKA, Małgorzata SOWA
Politechnika Śląska, Gliwice

OCENA POPIOŁÓW Z ODSIARCZANIA SPALIN W ASPEKCIE ICH LOKOWANIA W WYROBISKACH PODZIEMNYCH KOPALŃ

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących ilości oraz czasu ługowania siarczanów zawartych w popiołach po odsiarczaniu spalin pochodzących z El. „Łaziska", „Łagisza" i E.C. „Katowice". Wykonano analizę składu chemicznego oraz badania rozpuszczalności w wodzie destylowanej i solance kopalnianej. Przeprowadzono ocenę przydatności popiołów do zagospodarowania w wyrobiskach podziemnych,opartą na normach dla materiałów podsadzkowych PN-93/6-11010.

ECOLOGIC EVALUATION OF ASHES COMING FROM DESULFURIZATION PROCESS OF COMBUSTION GASES IN ASPECT OF THEIR LOCATION IN UNDERGROUND MINE EXCAVATIONS

Summary. In the paper the results of laboratory investigations on amount and time of leaching of sulphates present in ashes coming from desulfurization of combustion gases from Łaziska, Łagisza Power Plants and E.C. „Katowice" have been presented. Analysis of chemical composition and investigations on leaching with distilled water and mine brine has been carried out. Evaluation of usability of ashes for location in underground excavations based on standards for filling materials PN-93/6-11010 has been done.

1. Wprowadzenie

Odpady energetyczne to druga pod względem ilości grupa odpadów przemysłowych. Znaczną część odpadów stanowią popioły lotne i żużle, w roku 2000 powstało ich 15 mln ton. Ich skład, ilość i własności fizykomechaniczne w dużej mierze zależą od zastosowanej metody odsiarczania spalin. W energetyce rozpowszechnione są następujące technologie odsiarczania:

- mokra wapienno – gipsowa,
- półsucha,
- sucha,
- fluidyzacyjna.

Metoda wapienna jest najbardziej rozpowszechniona. Polega na absorbcji SO_2 w wodnej zawiesinie mączki kamienia wapniowego lub wodorotlenku wapnia. Produktem odsiarczania jest gips poreakcyjny. Metoda ta jest bardzo wydajna, sprawność wynosi > 95%. [6].

Metoda półsucha polega na doprowadzeniu sorbentu wapniowego do węzła odsiarczania spalin w postaci zawiesiny ciekłej, a produkt odsiarczania odbierany jest w stanie suchym. Sprawność odsiarczania wynosi ok. 90% [5].

W metodzie suchej wapniowej SO_2 jest absorbowany przez sorbent wapniowy doprowadzany w stanie suchym, produkt reakcji odbierany jest też w stanie suchym. Sprawność metody 25 - 30%. Popioły te zawierają do 3% siarki w przeliczeniu na $S0_3$ [5].

Odsiarczanie w kotłach fluidalnych można zaliczyć do metody suchej. W procesie tym tworzy się zawiesina cząstek węgla w przepływającym strumieniu powietrza. Proces spalania odbywa się w palenisku fluidalnym, przy temperaturze niższej, bo 850°, następuje spalanie bez spiekania sorbentu (najczęściej kamienia wapniowego). Stopień odsiarczania do 90%. Popioły fluidalne zawierają od 5,65 - 7,20% siarki w przeliczeniu na SO_3 [1, 8].

Według danych statystycznych w 1998 roku wytworzono 14,5 mln ton popiołów i żużli oraz 2,6 mln t produktów odsiarczania spalin.

Badane popioły pochodzą z różnych metod odsiarczania spalin, co tłumaczy różną zawartość siarki w popiołach:

- popioły z El. „Łaziska" (metoda mokra) - zaw. SO_4^{2-} 1,18%,
- popioły z El. „Łagisza" (metoda półsucha) - zaw. SO_4^{2-} 2,42%,
- popioły z E.C. „Katowice" (metoda fluidalna) - zaw. SO_4^{2-} 6,19%.

Najwięcej siarczanów zawierają popioły z kotłów fluidalnych, przy czym wskaźnik odsiarczania spalin jest najniższy ze wszystkich stosowanych metod.

Najprostszym rozwiązaniem jest składowanie tych odpadów, lecz wiąże się to z zajęciem ogromnej powierzchni pod składowiska. Na składowiskach elektrownianych na powierzchni 3100 ha zdeponowano około 270 mln ton popiołów i żużli oraz 5 mln ton produktów odsiarczania. Samo miejsce składowania, jak i tereny otaczające ulegają skażeniu substancjami zawartymi w odpadach. Alternatywą dla składowisk jest zagospodarowanie popiołów przez przemysł górniczy, ceramiczny, drogownictwo.

Aby dane popioły można było zastosować w górnictwie, np. do podsadzania wyrobisk, muszą spełniać wymagania zarówno fizykomechaniczne, jak i ekologiczne [7].

2. Cel i zakres badań

Celem badań jest określenie ilości oraz sposobu ługowania siarczanów zawartych w popiołach elektrownianych po odsiarczaniu spalin. Badania prowadzone były pod kątem możliwości bezpiecznego lokowania tych popiołów w wyrobiskach podziemnych i na składowiskach powierzchniowych.

Badaniami objęto popioły lotne z produktami odsiarczania spalin pochodzące z: El. „Łaziska", El. „Łagisza" i E.C. „Katowice". Wykonano następujące badania:

- analizę składu chemicznego popiołów,
- badania rozpuszczalności w czasie popiołów w wodzie destylowanej metodą statyczną,
- badania rozpuszczalności w czasie popiołów w solance kopalnianej metodą statyczną,

Dla wszystkich rodzajów ekstraktów wodnych i solankowych oznaczono: mineralizację, zawartość SO_4^{2-} i pH. Oznaczenia wykonano wg norm: PN-78/C-04541, PN-71/C-0461, PN-74/C-04540 [4].

3. Skład chemiczny popiołów

W celu określenia składu chemicznego badanych popiołów lotnych po procesie odsiarczania spalin wykonano analizę chemiczną, której wyniki przedstawiono w tablicy 1. Głównymi składnikami popiołów są nierozpuszczalne w wodzie glinokrzemiany wyrażone w postaci SiO_2 i Al_2O_3, stanowiące ok. 70% masy popiołów.

Popioły po odsiarczeniu spalin wykazują znaczną zawartość CaO od 13,53% do 20,79% i zawartość siarki siarczanowej w ilości dość zróżnicowanej od 1,18% w popiołach z El. „Łaziska" do 6,19% w popiołach z E.C. „Katowice".

Na podstawie składu chemicznego popiołów można zaliczyć je do popiołów wapniowych w odróżnieniu od popiołów powstałych w procesie bez odsiarczania, zaliczanych do krzemianowych [7].

Zwiększona zawartość SO_3 i tlenku wapnia wynika z zastosowania technologii odsiarczania spalin. W związku z powyższym głównym zagrożeniem dla środowiska wodnego w wyniku ługowania popiołów będą siarczany oraz podwyższony odczyn w wyniku powstania $Ca(OH)_2$.

4. Rozpuszczalność popiołów

4.1. Ługowanie wodą destylowaną metodą statyczną.

W celu określenia ilości oraz rodzaju składników rozpuszczalnych w odpadach, a także czasu ich ługowania przeprowadzono badania rozpuszczalności zgodnie z zarządzeniem nr 78 Głównego Inspektora Ochrony Środowiska z dnia 19.11.1992 r. Próbki popiołów o masie 100 g każdą zalewano wodą destylowaną lub solanką kopalnianą w ilości 1 dm^3 i pozostawiono do wyługowania części rozpuszczalnych. Wodę nadosadową zlewano po 1 dobie i następnie ponownie zalewano wodą destylowaną i solanką.

Roztwory po ługowaniu przez 1, 5, 20 i 60 dni poddano analizie chemicznej określając mineralizację, zawartość siarczanów i pH. Wyniki analiz przedstawiono w tab. 2 oraz na rys. 1, 2, 3 .

Badane popioły zawierają od 5,01 % do 6,91 % części rozpuszczalnych, z czego siarczany stanowią od 0,53 % w popiołach z EL. „Łagisza" do 2,47 % z EC „Katowice", co stanowi od 9,23 % do 35,7 % wyługowanych składników.

Większość składników rozpuszczalnych luguje się dość szybko , na co wskazuje nagły spadek (ponad 50 %) mineralizacji już po 1 dobie, natomiast ługowanie siarczanów przebiega powoli, po 60 dobach ich ilość w roztworach wynosiła od 0,10 % do 0,49 %, co stanowi ok. 20 % wszystkich wyługowanych siarczanów.

Łącznie po 60 dobach wyługowano wodą destylowaną 578 mg SO_4^{2-} z popiołów El. „Łaziska", 532 mg SO_4^{2-} z popiołów EL. „Łagisza" i 2470 mg z popiołów E.C. „Katowice" (rys. 2).

Biorąc pod uwagę całkowitą ilość siarczanów zawartych w popiołach (tab. 1) po 60 dobach pozostało w popiołach niewyługowanych jeszcze ok. 50 do 80 % siarczanów (rys. 3).

Tablica 1

Skład chemiczny popiołów lotnych przed i po odsiarczaniu spalin

Miejsce pobrania	El. „Łaziska"		El. „Łagisza"		E.C. „Katowice"	
Oznaczony składnik [% wag]	*przed odsiarczaniem	po odsiarczeniu	*przed odsiarczaniem	po odsiarczeniu	*przed odsiarczaniem	po odsiarczeniu
SiO_2	49,6	37,24	49,5	40,33	50,2	41,73
Al_2O_3	28,1	23,01	22,80	25,75	23,1	26,31
Fe_2O_3	8,9	4,74	7,86	6,20	8,3	6,84
Ca O	2,4	20,79	8,05	15,20	4,6	13,53
Mg O	3,0	3,99	2,74	2,30	3,4	2,18
Na_2 O	0,5	0,6	1,01	0,8	0,6	0,6
K_2 O	2,7	0,7	2,47	0,11	2,8	0,8
Sc	0,4	1,62	0,69	3,16	1,0	6,64
S_{SO4}	0,3	1,18	0,52	2,42	0,75	6,19
wilgoć	-	0,21	-	0,32	-	0,12
st. prażenia	2,5	9,40	3,37	9,28	4,3	7,93

*- wg GIG-u

4.2. Ługowanie solanką kopalnianą metodą statyczną

Do ługowania próbek popiołów użyto solanki kopalnianej o mineralizacji 68,08 g/dm^3, zawartości siarczanów 73,23 mg/dm^3 i odczynie słabo alkalicznym 8,7 pH.

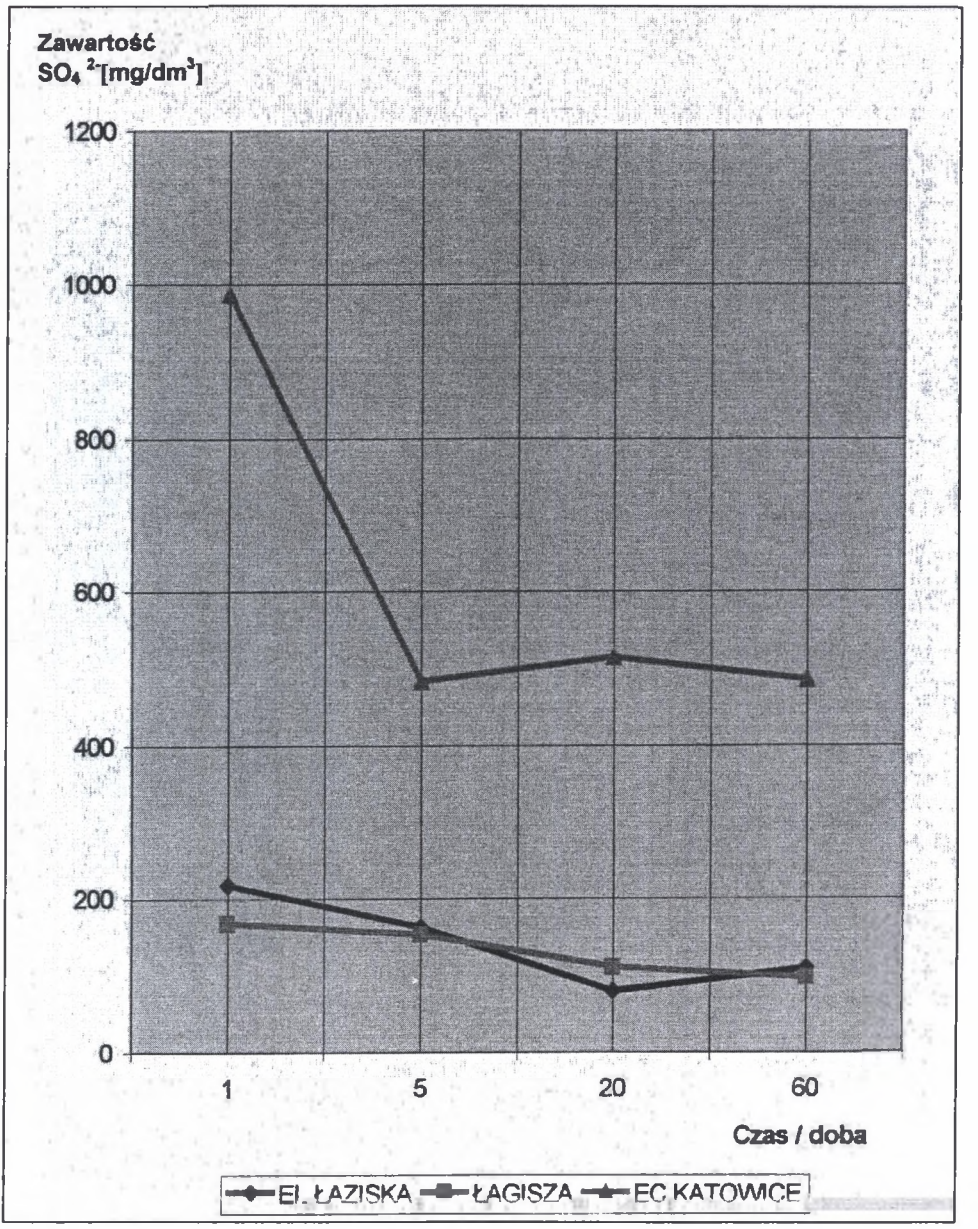
Roztwory z ługowania zlewano po 1, 5 i 20 dobach i określono ich mineralizację, zawartość siarczanów i pH (tab. 3, rys. 4).

Część składników rozpuszczalnych z solanki została zaabsorbowana przez popioły, w związku z czym mineralizacja jej spadła. Łącznie popioły zaabsorbowały od 10,49 % do 14,54 % soli zawartej w solance. Jak wynika z badań wcześniejszych [2,3], absorbcji ulegają głównie chlorki, natomiast siarczany są ługowane z popiołów, a ich ilość jest większa niż podczas ługowania wodą destylowaną. Łącznie wyługowano z popiołów od 0,65 % (El. „Łaziska") do 3,19 % (E.C. „Katowice") siarczanów, czyli więcej niż zdołano wyługować wodą destylowaną. Po ługowaniu solanką w popiołach pozostało od 48,5 % (E.C. „Katowice") do 40 % (El. „Łagisza"), niewyługowanych siarczanów. Solanka luguje średnio o 20 % siarczanów więcej niż woda destylowana, czyli ma lepsze zdolności rozpuszczania $CaSO_4$, który stanowi główne źródło siarczanów w popiołach.

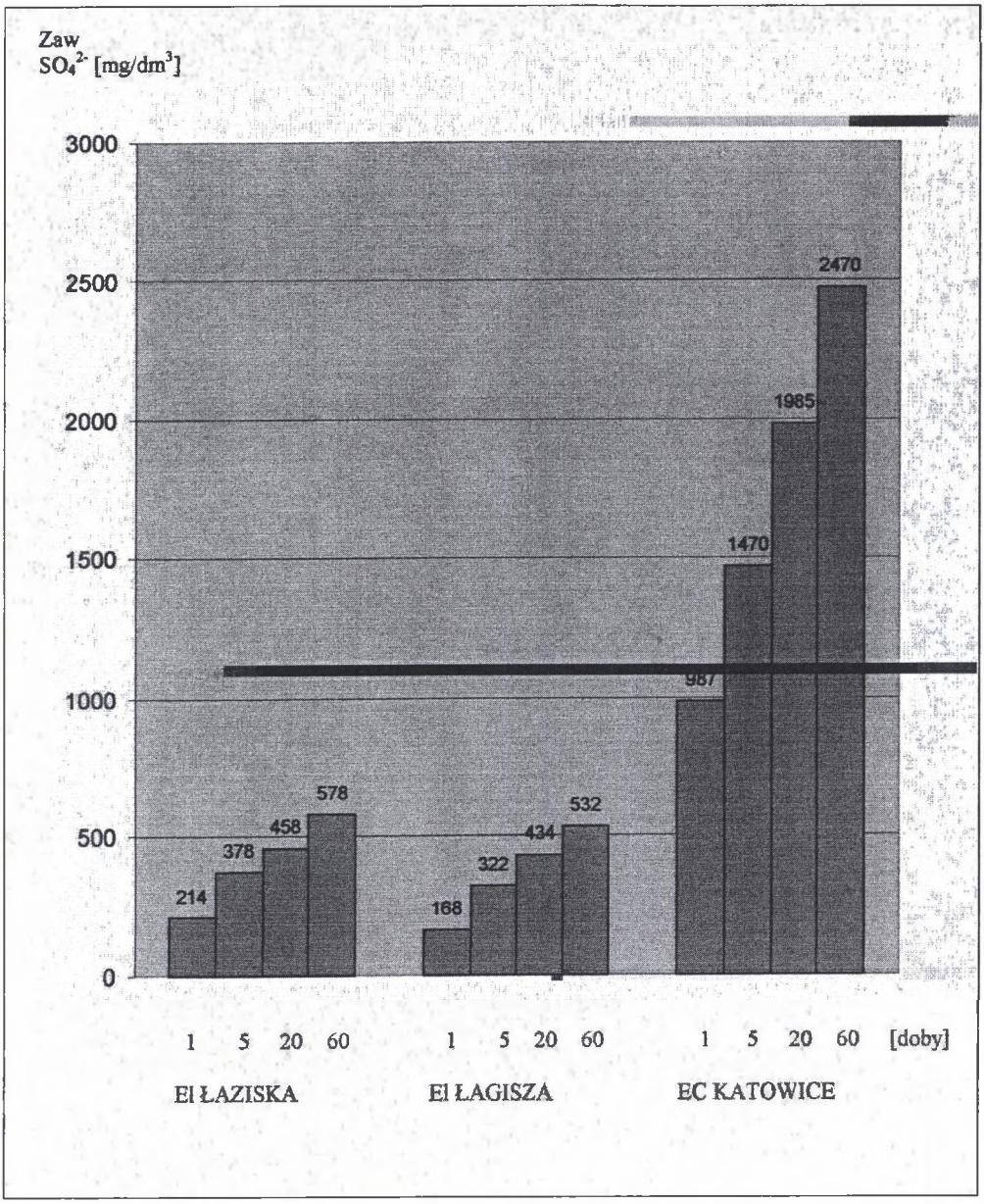
Tablica 2

Ługowanie popiołów wodą destylowaną - metoda statyczna (100 g próbki na 1 dm^3 H_2O)

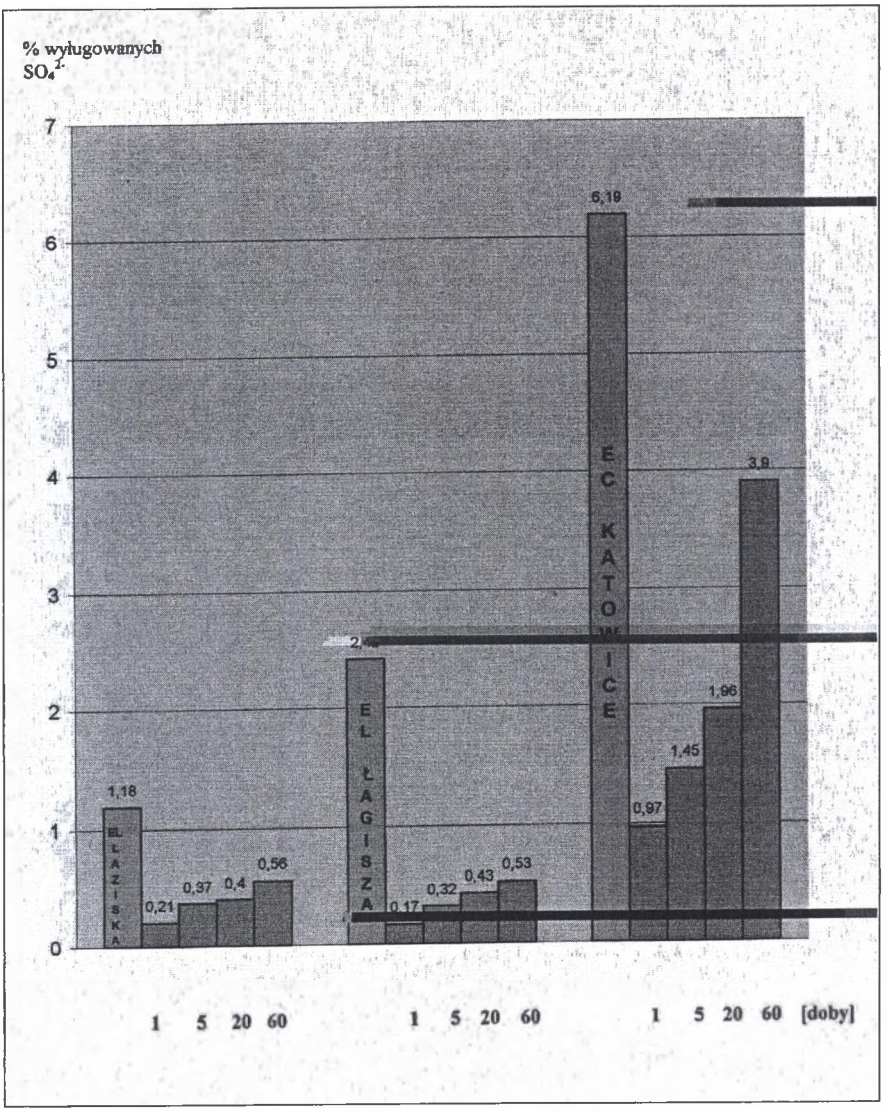
Rodzaj oznaczenia	Jednostki	El. „Łaziska”				El. „Łagisza”				E.C. „Katowice”			
		Czas ługowania [doba]											
		1	5	20	60	1	5	20	60	1	5	20	60
Mineralizacja	mg/dm^3	3832	1494	260,0	488	2998	1320	372	320	3084	1000	924	1906
pH		12,2	12,1	9,8	9,5	11,9	11,7	10,2	6,1	12,6	11,3	10,0	6,1
SO_4^{2-}	mg/dm^3	214,75	163,35	80,68	109,79	168,67	153,86	111,90	97,91	986,83	483,01	514,25	485,50
Ilość wyługow. części rozpuszcz.	%	3,83	1,49	0,26	0,49	3,00	1,32	0,37	0,32	3,08	1,00	0,92	1,91
Suma		6,07				5,01				6,91			
Ilość wyług. siarczanów	%	0,21	0,16	0,08	0,11	0,17	0,15	0,11	0,10	0,97	0,48	0,51	0,49
Suma		0,56				0,53				2,45			



Rys. 1. Ługowanie siarczanów wodą destylowaną metodą statyczną
Fig. 1. Leaching of sulfaces by distilled roater in static conditrons



Rys. 2. Ilość wyługowanych siarczanów po 1, 5, 20, 60 dobach (woda destylowana - metoda statyczna)
Fig. 2. Quantily of leachiny sulfates after 1, 5, 20, 60 days (disrilled water in static conditions)

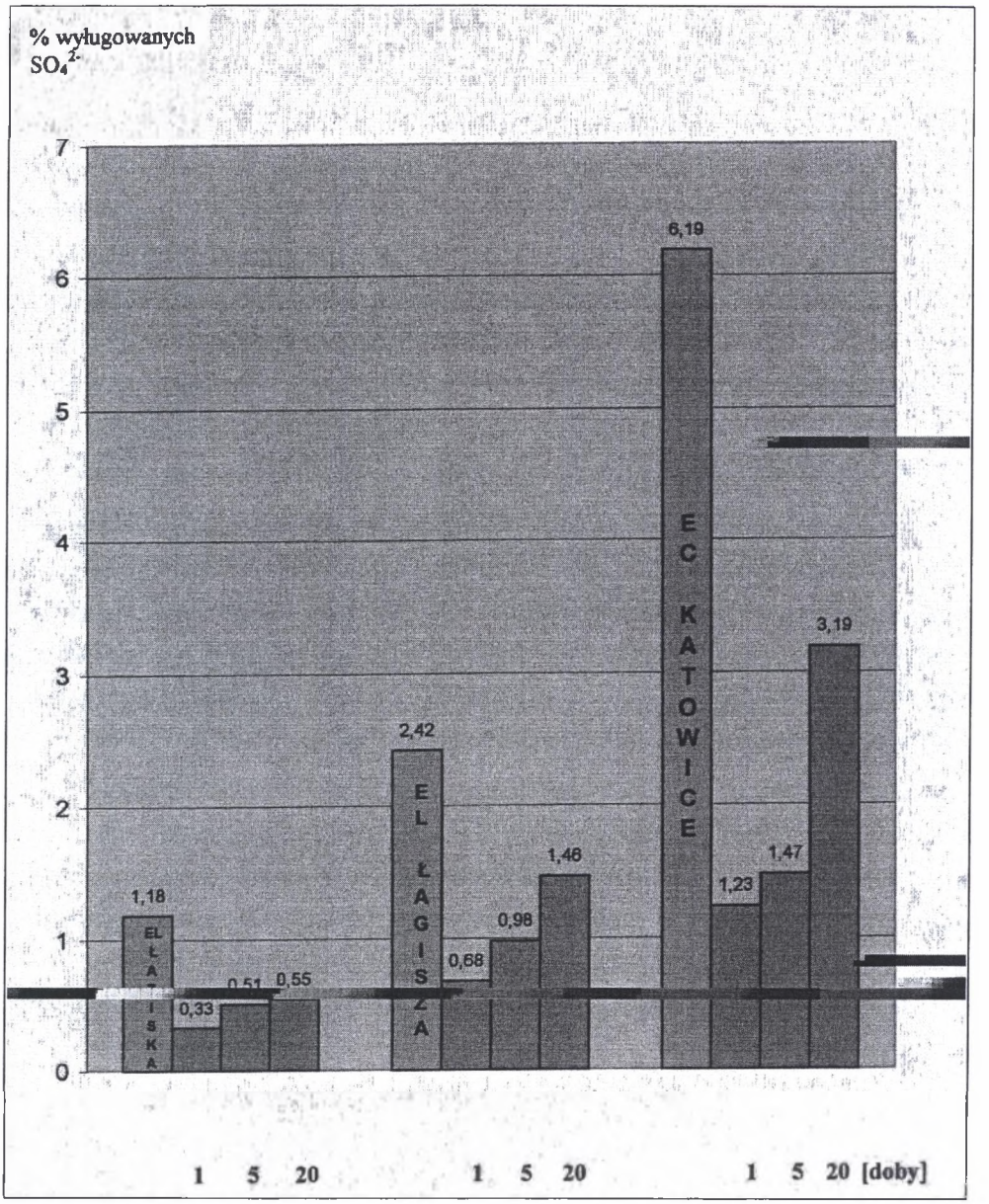


Rys. 3. Ługowanie siarczanów wodą destylowaną metodą statyczną
Fig. 3. Leachiny of sulfates by disrilled water in static conditions

Tablica 3

Ługowanie popiołów solanką kopalnianą - metoda statyczna (100 g próbki + 1 dm^3 solanki)

Rodzaj oznaczenia	Jednostki	Rodzaj roztworu	El. „Łaziska"			El. „Łagisza"			E.C. „Katowice"		
			Czas ługowania [doba]								
		solanka	1	5	20	1	5	20	1	5	20
Mineralizacja	mg/dm^3	68,080	64,954	65,504	64,302	65,614	64,774	63,730	66,750	64,578	65,53
pH		8,7	12,0	10,0	8,9	8,4	10,2	9,0	5,8	8,7	8,8
SO_4^{2-}	mg/dm^3	73,23	399,06	355,45	145,64	751,22	369,44	552,92	1306,61	882,04	1223,21
Ilość wyługow. części rozpuszcz.	%		-4,49	-3,53	-5,44	-3,53	-4,71	-6,30	-1,83	-5,03	-3,63
Suma			-13,46			-14,54			-10,49		
Ilość wyług. siarczanów	%		+0,33	+0,28	+0,04	+0,68	+0,30	+0,48	+1,23	+0,24	+2,15
Suma			+0,65			+1,46			+3,19		



Rys. 4. Ługowanie siarczanów solanką metodą statyczną
Fig. 4. Leaching of sulfates by brine in static conditions

5. Ocena ekologiczna popiołów

Ocena przydatności popiołów do zagospodarowania w wyrobiskach podziemnych oparta jest o normę dla materiałów podsadzkowych PN-93/G-11010 oraz decyzji Prezesa Wyższego Urzędu Górniczego z dn. 10.VII.1997 r. „Zasady gospodarczego wykorzystania odpadów w podziemnych wyrobiskach górniczych". Ponadto wartości stężeń zanieczyszczeń wyługowanych z odpadów powinny spełniać warunek nieprzekraczania wartości w/w aktów prawnych, odcieki z mieszanin wodno-popiołowych nie mogą przekraczać następujących wartości:

- mineralizacja ≤ 2000 mg/dm^3,
- pH 6 – 9,
- SO_4^{2-} ≤ 500 mg/dm^3.

Biorąc pod uwagę powyższe parametry określone dla badań wg testu wymywalności (1 doba ługowania), popioły z EL „Łaziska" i El. „Łagisza" nie spełniają wymogów pod względem mineralizacji i pH, które wynosi ~ 12 . Natomiast popioły z E.C. „Katowice" przekraczają wszystkie trzy parametry, a zawartość siarczanów jest dwukrotnie wyższa (986,83 mg/dm^3) niż dopuszczalna. Podczas ługowania solanką dopuszczalne stężenie SO_4^{2-} jest przekroczone 2 - 3 -krotnie we wszystkich badanych popiołach.

Na uwagę zasługuje fakt, że siarczany ługują się bardzo wolno i odcieki z deponowanych w kopalniach popiołów przez długi czas będą źródłem zwiększenia zawartości siarczanów w wodach kopalnianych. Uciążliwość popiołów w aspekcie ekologicznym przejawia się ich alkalicznym odczynem, przy czym bardziej alkaliczne są ocieki wód filtrujących przez odpady niż kontaktujące się z nimi w warunkach statycznych.

W niewielkim stopniu przekroczony jest odczyn w solankach z ługowania popiołów metodą statyczną.

Długi okres kontaktu słonych wód z odpadami prawdopodobnie na skutek zachodzących reakcji chemicznych pomiędzy składnikami obu ośrodków powoduje ich neutralizację. Po zatopieniu kopalni parametr ten nie powinien mieć istotnego wpływu na stopień zanieczyszczenia wód.

Ze względu na alkaliczny odczyn popiołów w czasie transportu ich mieszaniny wodno-popiołowej należy zachować odpowiednie przepisy BHP, środki ochrony osobistej i wytyczne dotyczące sposobu postępowania w przypadku bezpośredniego kontaktu.

6. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników z badań można sformułować następujące wnioski:

1. Popioły po odsiarczaniu spalin pochodzące z El. „Łaziska", El. „Łagisza" i E.C. „Katowice" należą do popiołów wapniowych o zawartości CaO od 13,53 do 20,79 %. Zawartość siarki siarczanowej jest zróżnicowana od 1,18 % do 6,19 %.
2. Składniki rozpuszczalne stanowią w popiołach od 5,01 % do 6,91 % ich masy, w tym siarczany stanowią od 0,53 % do 2,45 %.
3. Ługowanie siarczanów przebiega bardzo powoli, po 60 dobach wyługowaniu uległo 30 - 50 % siarczanów zawartych w odpadach.
4. Solanka kopalniana ma lepsze zdolności rozpuszczania siarczanów, średnio luguje ich o 20 % więcej niż woda destylowana.
5. Zgodnie z normą PN-93/G-11010, popioły z El. „Łaziska" i El. „Łagisza" nie spełniają wymogów pod względem mineralizacji i odczynu, a popioły z E.C. „Katowice" przekraczają dopuszczalne stężenia zawartości SO_4^{2-}, mineralizacji i pH. W związku z tym nie spełniają warunków lokowania w wyrobiskach górniczych.
6. Wody infiltrujące przez popioły mają silnie alkaliczny odczyn pH $\approx$ 12. Podczas ich transportu i lokowania należy zachować przepisy BHP. Długi czas kontaktu wód słonych z odpadami powoduje ich neutralizację. Po zatopieniu kopalni parametr ten nie będzie wpływał na jakość wód dołowych.
7. Z przeprowadzonych badań wynika, że zawartość siarczanów w popiołach powyżej 2 % (El. „Łagisza" i E.C. „Katowice") spowoduje w przypadku ługowania słoną wodą kopalnianą, stężenie siarczanów przekraczające dopuszczalną wartość 500 mg/dm^3.
8. Lokowana w wyrobiskach mieszanina popiołów lotnych z produktami odsiarczania spalin powinna mieć tak dobrany skład produktów, aby zawartość w niej siarczanów nie przekraczała 2 %.

LITERATURA

1. Bulewicz E.M., Dudek K., Góra D.: Popioły z palenisk fluidalnych oraz przyczny zmienności ich zachowań. Energetyka nr 8, „Katowice" 1999.
2. Cempiel E., Grabowska K., Sowa M.: Mineralizacja wód kopalnianych przez odpady poflotacyjne i pyły dymnicowe deponowane w wyrobiskach podziemnych KWK „Zabrze

- Bielszowice". Materiały z Międzynarodowej Konferencji I Szkoła Geomechaniki. Ustroń 1993.
3. Grabowska K., Sowa M.: Badania popiołów lotnych z Elektrowni „Rybnik" w aspekcie ekologicznym. Z.N. Pol. Śl. s. Górnictwo, z. 230 Gliwice 1996.
4. Hermanowicz W.: Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków. „Arkady", Warszawa 1990.
5. Jarema-Suchorowska S.: Odpady paleniskowe w energetyce i ich utylizacja. Energetyka nr 9, „Katowice", 2000.
6. Kucowski I., Landyn D., Przekwas M.: Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1993.
7. Plewa F., Mysłek Z.: Zagospodarowanie odpadów przemysłowych w podziemnych technologiach górniczych. Wydawnictwo Pol. Śl. Gliwice 2001.
8. Smołka W., Kuśnierz S.: Gospodarka wykorzystania odpadów paleniskowych z kotłów fluidalnych. Energetyka nr 8, Katowice 1999.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Anna Patrzałek

Abstract

Investigated samples of ashes came from power plants where they formed as a result of desulfurization of combustion gases with the use of the following methods:

- wet method (ashes from „Łaziska" power plant) - content of SO_4^{2-} 1.18%,
- semi-dry method (ashes from „Łagisza" power plant) - content of SO_4^{2-} 2.42%,
- fluid process (ashes from EC „Katowice") - content of SO_4^{2}- 6.19%.

All aforementioned ashes contained 13.53 - 20.79% CaO and various amounts of sulphates, what depended on used desulfurization method.

Application of distilled water and mine brine allowed estimating the way of sulphate leaching from ashes as a function of time what is shown in Fig. 1-4.

This is a long lasting process. After 60 days 30-50% of sulphates present in wastes were leached. Brine has better leaching properties. On average it eluted about 20% more sulphates than distilled water.

Content of sulphates in water extracts exceeds admissible concentration of salts, chemical reaction and SO_4^{2-} amount.

According to the standard PN-93/6-11010 examined ashes do not fulfil requirements for their location in excavations in case the content of sulphates in dry mass of ashes exceeds 2% ("Łagisza" power plant and E.C. „Katowice").