

Krystyna GRABOWSKA, Małgorzata SOWA  
*Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej*  
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

## DYNAMIKA ŁUGOWANIA SIARCZANÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH PO ODSIARCZENIU SPALIN W ASPEKTCIE BEZPIECZNEGO ICH LOKOWANIA NA POWIERZCHNI ZIEMI I W WYROBISKACH PODZIEMNYCH

**Streszczenie.** W artykule omówiono sposób ługowanie siarczanów z popiołów po odsiarczaniu spalin z Elektrowni Łaziska, Elektrowni Łagisza i Elektrociepłowni. Katowice przez wodę destylowaną i solankę kopalnianą. Chemizm odcieków porównano z normami dopuszczającymi składowanie odpadów, wykazując wpływ ich na środowisko wodne.

## DYNAMICS OF SULPHATE LEACHING FROM FLY ASHES AFTER DESULFURIZATION OF COMBUSTION GASES IN ASPECT OF THEIR SAFE LOCATION ON THE SURFACE AND IN UNDERGROUND EXCAVATIONS

**Summary.** In the paper the procedure of sulphate leaching from ashes left after desulphurization of combustion gases from Łaziska, Łagisza and Katowice Power Plants with distilled water and mine brine has been presented. Chemical features of eluates were compared with standards for storage of wastes, showing their influence on the water environment.

### Wprowadzenie

Ocenę popiołów pod względem możliwości lokowania na powierzchni lub w wyrobiskach kopalnianych przeprowadzono na podstawie badań zbliżonych do rzeczywistego procesu ługowania odpadów przez infiltrujące wody. W procesie tym składniki rozpuszczalne przechodzą do roztworu. W związku z powyższym przeprowadzono badania ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów przez infiltrujące wody określając je „metodą dynamiczną”. Do badań pobrano próbki popiołów po odsiarczaniu spalin.

Badaniom poddano popioły lotne po odsiarczaniu spalin uzyskane różnymi metodami odsiarczania w elektrowniach:

- Łaziska ( met. mokra ) – o zaw.  $\text{SO}_4^{2-}$  1,18%,
- Łagisza (met. półsucha) – o zaw.  $\text{SO}_4^{2-}$  2,42%,
- Elektrociepłowni Katowice ( met. fluidalna ) – o zaw.  $\text{SO}_4^{2-}$  6,19%.

Zakres badań obejmował:

- ługowanie składników rozpuszczalnych z popiołów wodą destylowaną metodą dynamiczną,

– ługowanie składników rozpuszczalnych z popiołów solanką kopalnianą metodą dynamiczną.

Badania przeprowadzono pod kątem możliwości ich lokowania w wyrobiskach podziemnych i na składowiskach powierzchniowych.

Dla wszystkich rodzajów ekstraktów wodnych i solankowych oznaczono: mineralizację, zawartość  $\text{SO}_4^{2-}$  i pH w celu porównania z dopuszczalnymi normami [6,7].

W przypadku składowisk powierzchniowych obowiązuje rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5. XI.1991 r Dz. Ust. nr 116, w którym najwyższe dopuszczalne ilości składników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzonych do wód i do ziemi wynoszą:

- mineralizacja  $\leq 2000 \text{ mg/dm}^3$ ,
- odczyn 6,5 – 9,
- siarczany  $\leq 500 \text{ mg/dm}^3$ .

Ocenę przydatności odpadów do składowania w wyrobiskach podziemnych oparto na normie dla materiałów podsadzkowych PN – 93/G-11010, według której odcieki z mieszanin wodno–popiołowych nie mogą przekraczać dla wybranych składników następujących wartości:

- mineralizacja  $\leq 200 \text{ mg/dm}^3$ ,
- odczyn 6 – 9,
- siarczany  $\leq 500 \text{ mg/dm}^3$ .

Zakresy dopuszczalnych ilości zanieczyszczeń w przypadku odcieków ze składowisk powierzchniowych i podziemnych są niemal identyczne.

## **Wyniki ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów wodą destylowaną**

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1, 2 i 3.

Zastosowaną metodą zdołano wyługować jedynie 21,5% (El. Łaziska), 35,95% (El. Łagisza) i 40,55% (EC. Katowice) jonów siarczanowych. Proces ługowania siarczanów zachodzi bardzo powoli, pomimo że stosunek wody do odpadów (12:1) był bardzo duży.

Popioły z El. Łaziska, zawierające najmniejszą ilość  $\text{SO}_4^{2-}$  (1,18%), w początkowej fazie ługowania (pierwszy  $\text{dm}^3$  filtratu) przekraczają dopuszczalne stężenia dla mineralizacji i siarczanów. Natomiast parametry pozostałych odcieków nie mieściły się w normie ze względu na zasadowy odczyn przy pH 12,1 do 12,6.

Popioły z El. Łagisza, o zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$  2,42%, nie spełniają warunków deponowania zarówno powierzchniowego, jak i podziemnego ze względu na mineralizację i  $\text{SO}_4^{2-}$  przy stosunku wody do odpadów mniejszym od 10:1. Zasadowy odczyn wszystkich odcieków nie odpowiada normie. W początkowym etapie ługowania przechodzi do odcieków największa ilość jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Popioły z Elektrociepłowni Katowice, o największej zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$  (6,19), w pierwszym etapie ługowania ( $1 \text{ dm}^3$ ) przekraczają dopuszczalne normy mineralizacji i odczynu. Natomiast ilość siarczanów w całym procesie ługowania przekroczona jest prawie dwukrotnie w stosunku do normy.

Tabela 1

Ługowanie popiołów z Elektrowni Łaziska metodą dynamiczną  
(500g próbki + 1 dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O)

Oznaczenie	Jednostki	Kolejny dm <sup>3</sup> filtratu											
		woda destylowana						solanka kopalniana					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Mineralizacja	mg/dm <sup>3</sup>	4478	266	1918	1802	1158	1130	94746	65486	65476	73497	79174	78018
pH		12,4	12	12,6	12,5	12,4	12,1	12,2	10,1	11,8	9,6	8,9	8,4
siarczany	mg/dm <sup>3</sup>	664,82	497,85	62,53	29,62	18,23	22,21	1300,02	145,64	86,39	190,89	273,74	345,58
Ilość wyługowanych cz. rozp.	%	+0,92	+0,53	+38	+36	+0,23	+0,23	+5,39	-0,52	-0,52	+1,08	+2,22	+1,98
Σ	%	2,65						9,63					
Ilość wyl. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	0,13	0,10	0,01	0,006	0,004	0,004	0,25	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05
Σ	%	0,25						0,38					

Tabela 2

Ługowanie popiołów z Elektrowni Łagisza metodą dynamiczną  
(500g próbki + 1dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O)

Oznaczenie	Jednostki	Kolejny dm <sup>3</sup> filtratu											
		woda destylowana						solanka kopalniana					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Mineralizacja	mg/dm <sup>3</sup>	14542	2058	540	2340	1050	440	97458	107178	70168	84660	4126	71779
pH		12,5	12,4	11,2	9,9	9,6	9,6	9,7	11,8	8,4	8,1	7,7	7,5
siarczany	mg/dm <sup>3</sup>	1322,24	1342,8	201,58	705,4	589,12	221,33	2258,5	1471,9	1567,4	2888,0	1653,41	1498,72
Ilość wyługowanych cz. rozp.	%	2,9	0,41	0,11	0,47	0,21	0,09	5,93	7,87	0,47	3,37	-5,32	0,79
Σ	%	4,19						13,11					
Ilość wyl. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	0,26	0,27	0,04	0,14	0,12	0,04	0,31	0,15	0,17	0,44	0,19	0,16
Σ	%	0,87						1,42					

Tabela 3

Ługowanie popiołów z Elektrociepłowni Katowice metodą dynamiczną  
(500g próbki + 1dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O)

Oznaczenie	Jednostki	Kolejny dm <sup>3</sup> filtratu											
		woda destylowana						solanka kopalniana					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Mineralizacja	mg/dm <sup>3</sup>	4322	1616	1580	1780	1530	1544	92934	86608	83330	73787	73,806	72602
pH		12,6	8,4	8,1	7,9	7,8	7,7	8,6	8,2	7,9	8,1	8,2	8,2
siarczany	mg/dm <sup>3</sup>	954,40	1016,98	885,33	980,78	901,79	828,56	34159,8	3704,6	3886,5	3597,7	3396,9	3385,4
Ilość wyługowanych cz. rozp.	%	0,87	0,32	0,32	0,36	0,33	0,31	5,02	3,76	3,10	1,19	1,20	0,96
Σ	%				2,51						15,23		
Ilość wyl. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	0,19	0,20	0,18	0,20	0,18	0,1	0,41	0,60	0,64	0,58	0,54	0,54
Σ	%				1,12						3,31		

Na składowiskach mogą być składowane jedynie popioły o niskiej zawartości siarczanów < 2%, np. z El. Łaziska. Warunkiem jest zastosowanie jednej z metod neutralizacji silnie alkalicznych odcieków.

## Wyniki ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów solanką kopalnianą

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1, 2 i 3.

Solanka ma lepsze zdolności ługowania siarczanów niż woda destylowana. Z popiołów El. Łaziska wyługowano 32,2%, z popiołów El. Łagisza 58,7% wszystkich siarczanów zawartych w popiołach. Od 40 do 70% zostało nie wyługowanych, co daje efekt ługowania średnio o 20% lepszy od wody słodkiej.

Niemniej jednak ługowanie  $\text{SO}_4^{2-}$  przebiega bardzo powoli i we wszystkich ekstraktach solankowych popiołów z El. Łagisza i EC Katowice ich zawartość kilkakrotnie przekracza dopuszczalne stężenia.

Odczyn odcieków jest znacznie słabiej alkaliczny z popiołów EC Katowice i nie przekracza dopuszczalnych norm. Natomiast z popiołów z El. Łagisza jedynie 1 i 2  $\text{dm}^3$ , a z El. Łaziska 1, 2, 3 i 4  $\text{dm}^3$  przekracza dopuszczalne normy dla odczynu.

Reasumując można stwierdzić, że przy lokowaniu popiołów w wyrobiskach podziemnych, zasadniczy wpływ na zanieczyszczenie wód będą miały siarczany, które w wyniku słabej rozpuszczalności nie zostały wyługowane przez migrujące wody podziemne, a dalszy etap ich ługowania będzie przebiegał po zatopieniu kopalni w wyniku ich likwidacji.

Bezpieczne do lokowania są popioły o niskiej mniejszej niż 2% zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$ , natomiast ich uwalnianie przez długie lata będzie wpływało na wzrost tego składnika w wodach podziemnych.

## Wnioski

1. Zgodnie z normami dla wód powierzchniowych i podziemnych, badane popioły nie spełniają wymogów do ich lokowania pod względem mineralizacji, odczynu i stężenia  $\text{SO}_4^{2-}$ .
2. Filtrujące wody słodkie ługują jedynie od ok. 20 do 40% siarczanów zawartych w popiołach. Proces ten przebiega bardzo powoli.
3. Solanką kopalnianą wyługowano od ok. 30 do 60% jonów siarczanowych, średnio o 20% więcej niż wodą destylowaną.
4. Filtrujące wody ługują tylko część siarczanów zawartych w popiołach, dlatego mogą one stanowić źródło zanieczyszczenia wód podziemnych po zatopieniu kopalni lub podtopieniu składowiska.
5. Odcieki z popiołów zawierających ok. 1%  $\text{SO}_4^{2-}$  (El. Łaziska) zawierają ponadnormatywne ilości siarczanów jedynie w początkowym okresie ługowania.
6. W odciekach z popiołów o wyższej zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$ , powyżej 2% (El. Łagisza, EC Katowice), stężenia siarczanów szczególnie przy ługowaniu solanką, w całym procesie ługowania przekraczają kilkakrotnie dopuszczalne normy.
7. Popioły zawierające ok. 1%  $\text{SO}_4^{2-}$  mogą być lokowane na składowiskach powierzchniowych oraz w wyrobiskach podziemnych z dopływami wód słodkich, przy zastosowaniu neutralizacji odcieków. Popioły o wyższej zawartości  $\text{SO}_4^{2-}$  mogą być lokowane jedynie w głębszych poziomach wydobywczych, najlepiej z dopływem solanek zawierających rad i bar, gdyż poprzez wytrącanie siarczanu radowo-barowego eliminuje się te składniki z wód podziemnych.



## LITERATURA

1. Bulewicz E.M., Dudek K., Góra D.: - Popioły z palenisk fluidalnych oraz przyczyny 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. Zesz. Nauk. 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., Mysiek Z.: Zagospodarowanie odpadów przemysłowych w podziemnych technologiach górniczych. Wydawnictwo Pol. Śl., Gliwice 2001.
8. Smółka W., Kuśnierz S.: Gospodarka wykorzystania odpadów paleniskowych z kotłów fluidalnych. Energetyka nr 8, Katowice 1999.
9. Szelak J.: Hydrogeologia górnicza i sposoby zwalczania zagrożeń wodnych w kopalniach podziemnych. Skrypt Pol. Śl. nr 1343, Gliwice 1987.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

**Abstract**

In the paper the discussion on the investigation of leaching of fly ashes from desulphurization of combustion gases with distilled water and mine brine has been presented. Fly ashes from Łaziska, Łagisza Power Plants and E.C. Katowice have been examined in order to evaluate the possibility of their location in underground excavations and on the surface storage areas.

The following parameters were taken into account for this purpose: mineralisation, sulphate concentration and pH values, then the results were estimated comparing them with admissible standards for filling materials.

Distilled water leaches between 0.25-1.12% of  $\text{SO}_4^{2-}$  what makes up 21.5-40.5% of their total content in wastes, content of  $\text{SO}_4^{2-}$  in eluates exceeded admissible concentrations and showed alkaline reaction.

Mine brine leaches approximately 20% more of  $\text{SO}_4^{2-}$ . The content of this component in eluates considerably exceeds the admissible values in eluates from ashes containing above 2% of  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ashes of total amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  not exceeding 1% can be located in underground excavations with inflow of fresh water with application of eluates neutralisation.

Ashes of higher concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  can be located only in the deepest extracting levels.