



Multielemental analysis of selected ashes from combustion of wood derived boards

Małgorzata KAJDA-SZCZEŚNIAK¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice tel. 32 237 21 04, fax.32 237 11 67, e-mail: mkajda@polsl.pl

Abstract

The article presents test results concerning elemental composition and content of selected heavy metals in the combustion wastes. Three types of ashes were subject to tests. They were generated in a laboratory after combustion of wastes from flooring, doors and door frames made of wood derived boards. The purpose of tests was to assess initially to what degree the generated combustion wastes are detrimental to the natural environment. On the basis of the obtained results, some possibilities for the use of the discussed ashes were presented.

Keywords: ashes, chemical composition, heavy metals, waste management, waste combustion

Streszczenie

Analiza wielopierwiastkowa wybranych popiołów ze spalania płyt drewnopochodnych

W artykule przedstawiono wyniki odnośnie składu pierwiastkowego oraz zawartości wybranych metali ciężkich w odpadach paleniskowych. Badaniom poddano trzy rodzaje popiołów powstałych w warunkach laboratoryjnych ze spalania odpadowej stolarki drzwiowej i podłogowej wykonanej na bazie płyt drewnopochodnych. Badania miały na celu wstępną ocenę stopnia szkodliwości wygenerowanych odpadów paleniskowych na środowisko przyrodnicze. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań zaproponowano możliwości gospodarczego wykorzystania omawianych w publikacji popiołów.

Słowa kluczowe: popioły, skład chemiczny, metale ciężkie, zagospodarowanie, spalanie odpadów

1. Wstęp

W wyniku działalności sektora remontowo-budowlanego powstają m. in. odpady tworzyw drzewnych i zanieczyszczone odpadowe drewno. Odpady płyt drewnopochodnych posiadają dobre właściwości paliwowe, potwierdzają to wyniki badań zaprezentowane w pracach [1-3]. Są one zbliżone do właściwości paliwowych drewna. Wyraźną różnicę zaobserwować można w zawartości azotu wynikającą z zastosowania spoiw przy produkcji płyt [1-3]. Ze względu na dobre właściwości paliwowe odpady te mogą stanowić cenne źródło energii. Należy jednak zwrócić uwagę na istniejący w Polsce problem z termicznym przekształcaniem odpadów tworzyw drzewnych, ponieważ odpady te nie są traktowane jako biomasa [4]. Jak sugeruje [3] odpady płyt drewnopochodnych powinny być traktowane jako biomasa patrząc pod kątem rozliczenia energii elektrycznej wytworzonej z jej udziałem oraz rozliczenia emisji CO₂. Natomiast ze względu na proces spalania i standardy emisyjne należy wziąć pod uwagę obowiązujące akty prawne dotyczące termicznego przekształcania odpadów. Taki stan rzeczy sprawia, że odpady tworzyw drzewnych mogą być spalane tylko w specjalistycznych komorach spalania, które spełniają wymogi zgodne z prawodawstwem polskim [5, 6]. Warto wspomnieć, że np. w Niemczech dopuszczalne jest spalanie odpadów płyt drewnopochodnych w kotłach grzewczych i przemysłowych o mocy co najmniej 15 kW jeżeli nie zawierają PCB, środków ochrony drewna i związków chloroorganicznych. Problem termicznego przekształcania odpadów drzewnych i tworzyw drzewnych rozwiązano stosując podział na grupy w zależności od posiadanych zanieczyszczeń, a tym samym wymagających różnych warunków technologicznych procesu spalania [4, 7, 8].

Z energetycznego punktu widzenia istotna jest nie tylko jakość odpadu poddawanego termicznej obróbce, ale również popiół powstały w wyniku jego spalania oraz zanieczyszczenia emitowane do powietrza atmosferycznego. Popiół jest jednym z odpadów paleniskowych, składa się on m. in. z CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Mn [9, 10]. Na skład chemiczny popiołu wpływa przede wszystkim rodzaj paliwa, typ paleniska oraz warunki i parametry prowadzenia procesu spalania [10]. W zależności od stężenia poszczególnych pierwiastków w popiołach mogą one znaleźć różnego rodzaju zastosowanie np. w rolnictwie i ogrodnictwie jako nawóz, budownictwie czy górnictwie. Ponadto mogą być wykorzystane do kształtowania terenów zdegradowanych oraz do uszczelniania dna składowisk jako podkład pod geomembrany [9, 10, 11, 12]. Jak podają [9, 11] popioły mogą również znaleźć zastosowanie przy budowie dróg np. jako podbudowa, nawierzchni parkingowych, wałów przeciwpowodziowych, nasypów komunikacyjnych oraz konstrukcyjnych pod rurociągi.

Tematykę artykułu poświęcono ubocznym produktom spalania odpadowych płyt drewnopochodnych takim jak popioły paleniskowe. Przedstawiono wyniki badań dotyczące analizy pierwiastkowej popiołów ze szczególnym uwzględnieniem zawartości metali ciężkich. Badania wykonano w celu wstępnego oszacowania stopnia szkodliwości powstałych popiołów dla środowiska naturalnego. Ponadto na podstawie uzyskanych rezultatów badań zaproponowano możliwości gospodarczego wykorzystania omawianych popiołów.

2. Charakterystyka materiału badawczego

Badania pod kątem określenia składu chemicznego i zawartości wybranych metali ciężkich przeprowadzono na odpadach paleniskowych powstałych ze spalania odpadowej stolarki drzwiowej i podłogowej. Zadana grupę odpadów rozdrobniono przy użyciu młyna Trymet T45,5SW wyposażonego w sito o średnicy oczek $\text{Ø}14$ i spalano w warunkach laboratoryjnych w założonej temperaturze $815 \pm 5^\circ\text{C}$.

Badaniami objęto następującą grupę odpadów paleniskowych:

P1 – popiół z rozdrobnionych drzwi lakierowanych, których skrzydło drzwiowe zbudowane zostało z ramy i płyty MDF, wypełnionych stabilizującym „plastrem miodu” z tektury (rys. 2.1),

P2 – popiół z rozdrobnionych drzwi pokrytych z zewnątrz laminatem, zbudowanych z płyty MDF, wypełnionej płytą wiórową (rys. 2.2),

P3 – popiół z rozdrobnionych odpadowych paneli podłogowych wykonanych z płyty drewnopodobnej o klasie ścieralności AC5 (rys. 2.3),



Rys. 2.1. Popiół P1 (wyk. M. Kajda-Szcześniak)



Rys. 2.2. Popiół P2 (wyk. M. Kajda-Szcześniak)



Rys. 2.3. Popiół P3 (wyk. M. Kajda-Szcześniak)

3. Metodyka badań

Oznaczenie polegało na wyznaczeniu składu pierwiastkowego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii, metodą próbek topionych (EDXRF) [13]. W uzyskanych popiołach P1, P2 i P3 określono skład chemiczny (Ca, Mg, K, Fe, Si, Ti, Al) i zawartości wybranych metali ciężkich (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Cr, Mn, As). Oznaczenie wykonano zgodnie z obowiązującą normą [14].

4. Wyniki badań i ich dyskusja

Zawartość oznaczonych pierwiastków w badanych popiołach podano w tabeli 4.1.

Na podstawie przeprowadzonych badań odnośnie składu chemicznego zaobserwowano duże zróżnicowanie w zawartości składników alkalicznych i kwaśnych. Popiół P1 charakteryzował się przewagą składników alkalicznych. Wykazywał on najwyższą zawartość wapnia, magnezu i potasu w stosunku do pozostałych przebadanych popiołów. Wielkości te kształtowały się na poziomie 28,70 mg/kg zawartości CaO, 9,90 mg/kg zawartości MgO i 2,63 mg/kg zawartości K₂O. Stężenie Fe₂O₃ w popiele P1 było najniższe spośród przebadanych prób rzędu 2,55 mg/kg.

Tabela 4.1. Skład chemiczny otrzymanych popiołów

Pierwiastek	Jednostka	Popiół P1	Popiół P2	Popiół P3
Składniki alkaliczne				
Ca jako CaO	mg/kg	28,70	6,72	14,70
Mg jako MgO	mg/kg	9,90	7,10	8,60
K jako K ₂ O	mg/kg	2,63	1,91	1,85
Fe jako Fe ₂ O ₃	mg/kg	2,55	3,58	5,63
Składniki kwaśne				
Si jako SiO ₂	mg/kg	8,06	51,90	5,69
Al jako Al ₂ O ₃	mg/kg	9,69	24,50	20,90
Ti jako TiO ₂	mg/kg	9,87	0,66	24,50

Natomiast popioły P2 i P3 zawierały więcej składników kwaśnych. Szczególnie dużą zawartość SiO₂ odnotowano w popiele P2 rzędu 51,90 mg/kg i jest to wartość kilkakrotnie wyższa w stosunku do popiołów P1 i P3. Również w popiele P2 stwierdzono najwyższe stężenie Al₂O₃ na poziomie 24,50 mg/kg oraz najniższą zawartość TiO₂, która wyniosła 0,66 mg/kg. Z kolei popiół P3 charakteryzował się największym stężeniem TiO₂ na poziomie 24,50 mg/kg. Zawartość Al₂O₃ kształtowała się na podobnym poziomie dla popiołów P2 i P3, natomiast w popiele P1 oznaczono 2,5-krotnie niższą zawartość Al₂O₃.

Zawartość metali ciężkich była zróżnicowana i zależała od rodzaju popiołu. Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 4.2.

Dla popiołów P1, P2, P3 wartość stężeń w szeregu malejącym układała się następująco:

P1: Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>As>Cd

P2: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>As>Cd

P3: Mn>Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd>As.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wszystkie popioły charakteryzowały się największą zawartością manganu i cynku. Największą zawartość manganu oznaczono w popiele P1 na poziomie 4026 mg/kg, a najmniejszą na poziomie 1028 mg/kg w popiele P2. Wartość cynku kształtowała się na porównywalnym poziomie dla popiołów P1 oraz P2 i wynosiła odpowiednio 654 mg/kg dla popiołu P1 oraz 498 mg/kg dla popiołu P2. W popiele P3 odnotowano 3-krotnie większe stężenie cynku.

Tabela 4.2. Zawartość metali ciężkich w badanych popiołach

Pierwiastek	Jednostka	Popiół P1	Popiół P2	Popiół P3
Cr	mg/kg	88,00	80,00	47,90
Mn	mg/kg	4026,00	1028,00	3014,00
Ni	mg/kg	10,00	38,00	31,60
Cu	mg/kg	176,00	79,00	98,00
Zn	mg/kg	654,00	498,00	1738,00
As	mg/kg	8,50	6,50	1,91
Cd	mg/kg	1,16	1,75	3,60
Pb	mg/kg	47,00	207,00	88,00

W popiele P1 i P2 stwierdzono dwukrotnie większą zawartość chromu niż w popiele P3, która dla tego popiołu wynosiła 47 mg/kg. Z kolei zawartość ołowiu była zróżnicowana dla wszystkich trzech przebadanych popiołów. Popiół P2 charakteryzował się najwyższym stężeniem ołowiu rzędu 207 mg/kg, a popiół P1 najniższym rzędu 47 mg/kg. Zawartość niklu w popiele P1 wynosiła 10 mg/kg i była to wartość trzy- i czterokrotnie niższa w porównaniu z popiołami P3 i P2. Popiół P1 cechował się największym stężeniem miedzi na poziomie 176 mg/kg i było to stężenie dwukrotnie większe niż w popiołach P2 i P3. Największą zawartość arsenu odnotowano dla popiołu P1, która wynosiła 8,5 mg/kg, a najmniejszą dla P3, która wynosiła odpowiednio 1,91 mg/kg. Wartości kadmu dla wszystkich popiołów były niskie i nie przekroczyły 3,60 mg/kg.

5. Wnioski

Aby właściwie i w bezpieczny sposób zagospodarować popioły paleniskowe należy ocenić ich skalę oddziaływania na środowisko. W tym celu przeprowadzono badania i na podstawie otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski:

- Popioły charakteryzowały się zróżnicowanym składem pierwiastkowym. Popiół P1 charakteryzował się większą zawartością składników alkalicznych, natomiast popioły P2 i P3 cechowały się większą zawartością składników kwaśnych.
- Popioły P1, P2 i P3 mogą być wykorzystane gospodarczo.
- Wyniki analizy zawartości arsenu, kadmu i ołowiu w popiołach P1 i P3 stanowią podstawę do ich wykorzystania w celach nawozowych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu popioły nie przekraczają dopuszczalnych wartości dla nawozów mineralnych [15]. Dodatkowo należałoby zbadać zawartość rtęci w badanych popiołach. W odpadach płyt drewnopochodnych poddanych termicznemu przekształceniu zawartość rtęci kształtowała się poniżej progu oznaczalności [1].
- Popiół P2 nie może być wykorzystany w celach nawozowych ze względu na ponadnormatywną zawartość ołowiu.
- Popioły, ze szczególnym wskazaniem na popiół P2, można poddać procesom immobilizacji lub witrifikacji. Zabiegi te zapewnią ochronę przed nadmiernym wymywaniem metali z popiołów do środowiska przyrodniczego. W zestalonej formie popioły mogą być wykorzystywane gospodarczo np. w budownictwie, czy górnictwie.

Literatura

1. Czop M., Kajda-Szcześniak M., Ocena podstawowych właściwości paliwowych odpadów remontowo-budowlanych z sektora komunalnego. Rocznik Ochrona Środowiska. 15, 2013, s. 1426–1440.
2. Kajda-Szcześniak M., Nowak M., Wpływ dodatku spoiw na rozkład termiczny płyt drewnopochodnych. Przem. Chem. 93, 1, 2014, s. 120-123.
3. Wasilewski R., Hrycko P., Efekty energetyczno-emisyjne spalania odpadów z przeróbki płyt drewnopochodnych w kotle małej mocy. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 12, 1, 2010, s. 27-34.
4. Juszcak M., Termiczne przekształcanie odpadów płyt drewnopochodnych, wymogi i technologie. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 11, 1, 2009, s. 31-40.
5. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. Dz. U. 2002 nr 37 poz. 339.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz. U. 2011 nr 95 poz. 558.
7. Hikiert M. A. Problemy ze spalaniem odpadów płyt. <http://www.plytameblowa.pl/rozmowy>. Dostęp z dnia 16.07.2014.
8. Bundesrechtsverordnung, 2002. Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholzverordnung - AltholzV) (BGBl. I Nr. 59 S. 3302–3317).

9. Borowski G., Możliwości wykorzystania odpadów z energetyki do budowy dróg. *Inżynieria ekologiczna*, 22, 2010, s. 52-62.
 10. Borowski G., Miłczak M., Badania przydatności brykietów z popiołów paleniskowych jako podbudowy drogowe. *Postępy Nauki i Techniki*, 4, 2010, s. 136-143.
 11. Niedźwiecki E., Meller E., Kęsek S., Jakubik A., Właściwości fizykochemiczne popiołów ze spalania odpadów drzewnych w zakładzie Kronopol w Żarach oraz możliwości i sposoby ich zagospodarowania. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 518, 2007, s. 119-125.
 12. Żygadło M., Seweryn A., Woźniak M., Charakterystyka ubocznych produktów spalania biomasy drzewnej z instalacji przemysłowej odzysku ciepła. Pod red. Joanna Kulczycka, Elżbieta Pietrzyk-Sokulska, Herbert Wirth: *Zrównoważona produkcja i konsumpcja surowców mineralnych*. Kraków. 2011, s. 167-177.
 13. http://www.badania-nieniszczace.info/Badania-Nieniszczace-Nr-01-08-2013/pdf/9Ref_Senczyk_KKBR%202013.pdf . Odczyt z dnia 21.05.2014 r.
 14. PN-EN 15309:2010 Charakteryzowanie odpadów i gleby. Oznaczanie składu pierwiastkowego za pomocą fluorescencji rentgenowskiej.
 15. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz. U. 2008 nr 119 poz. 765 (z późniejszymi zmianami).
-