

Monika Janas, Alicja Zawadzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka;
Dorota Wasiak, Laboratorium Ochrony Środowiska Eko-Serwis

Ocena zagrożenia środowiska wynikająca z zagospodarowania popiołów z termicznego przekształcania odpadów

Proces termicznego przekształcania odpadów staje się coraz bardziej atrakcyjnym i pożądanym rozwiązaniem w gospodarce odpadami. Termiczne przekształcanie odpadów jest to proces spalania, który prowadzi do zredukowania ilości odpadów składowanych na składowiskach, przy jednoczesnym wytworzeniu energii elektrycznej i ciepłej [1-3].

W wyniku tego procesu powstają odpady wtórne, które zgodnie z katalogiem odpadów są klasyfikowane w następujący sposób: żużel po procesie spalania, odpady z procesu oczyszczania spalin, w tym popioły lotne, pyły, placki filtracyjne i szlamy oraz zużyte sorbenty [3, 4, 5]. Ich charakterystyka oraz ilość zależą zarówno od właściwości odpadów poddawanych spalaniu, jak i od techniki i parametrów procesu spalania (rodzaj paleniska, temperatura spalania, parametry przepływu powietrza i spalin) [5, 6].

W celu właściwej oceny możliwości zagospodarowania popiołów niezbędne są badania ich składu chemicznego i granulometrycznego oraz form występowania w nich metali ciężkich.

W celu określenia tych form stosuje się metody ekstrakcji sekwencyjnej m. in. procedurę Tessiera, procedurę van Hercka czy procedurę BRC [19].

Metody zagospodarowania popiołów

W ostatnich latach obserwujemy systematyczny wzrost ilości odpadów z termicznego ich przekształcania. Od lat podejmowane są próby wielokierunkowego ich zastosowania. W literaturze znajdują się liczne doniesienia oraz publikacje opisujące sposoby ich zagospodarowania. Odpowiednio przetworzone te odpady stanowią wartościowy surowiec w różnych dziedzinach gospodarki [5, 8].

Początkowo popioły wykorzystywane były w górnictwie jako dobry materiał uszczelniający, a w szczególności do izolacji i rekonsolidacji zrobów, likwidacji starych wyrobisk oraz w profilaktyce przeciwpożarowej [1, 7, 12]. Na bazie popiołów wykonuje się materiały wykorzystywane w iniekcjach, mających na celu likwidację starych wyrobisk górniczych. Emulgat popiołowy charakteryzujący się znacznym udziałem (do 50%) minerałów ilastych, od wielu lat z powodzeniem stosowany jest jako warstwa izolacyjna na składowiskach odpadów komunalnych czy przemysłowych. Wysokie pH popiołów fluidalnych dodatkowo daje możliwość zastosowania ich do neutralizacji kwaśnych odcieków ze składowisk od-

padów. Kilkudziesięcio centymetrowa warstwa utworzona z pulpy popiołowodnej o udziale popiołów 70% pełni rolę ekranów zapobiegających wybuchowi pożaru oraz utrudniających tużowanie odpadów [9,10].

Ze względu na malejącą ilość wydobywanego węgla, liczbę pracujących kopalni oraz znaczne koszty transportu, opłacalne jest wykorzystywanie popiołów wytworzonych tylko w niewielkiej odległości od wyrobisk, a tym samym ten sposób ich zagospodarowania jest znacznie ograniczony i mało perspektywistyczny [9].

Obecnie istotnym sposobem wykorzystania popiołów jest zastosowanie ich jako alternatywnych surowców lub dodatków do materiałów budowlanych. Wśród najważniejszych kierunków wykorzystania popiołów lotnych w przemyśle budowlanym wyróżnia się produkcję cementów i betonów, kruszyw lekkich oraz wyrobów ceramiki budowlanej [7, 10].

Popioły lotne ze względu na skład chemiczny (krzemionka, żelazo, wapń, glin, magnez, fosfor i tlen) i na właściwości pucolanowe (zdolność do wiązania ze związkami wapniowymi w połączeniu z wodą) i hydrauliczne z powodzeniem stosowane są jako aktywny dodatek w mieszaninie surowcowej do produkcji cementu, betonu oraz betonowych elementów prefabrykowanych. Ten sposób zagospodarowania popiołów obniża koszty produkcji, a zarazem poprawia właściwości produkowanych cementów i betonów. Dodatek popiołów lotnych do nich poprawia ich odporność na czynniki zewnętrzne i zwiększa ich wytrzymałość, przy jednoczesnym zmniejszeniu zapotrzebowaniu na wodę i zwiększonej urabialności. Zastosowanie lotnych popiołów przyczyniło się do powstania kilku nowych gatunków cementu oraz betonu [11-13]. Istotnym kierunkiem zagospodarowania popiołów lotnych w przemyśle materiałów budowlanych jest produkcja betonu komórkowego. W jego produkcji popioły lotne pełnią funkcję kruszywa oraz składnika spoiwa wiążącego [12, 13].

Odpady wtórne z termicznego przekształcania odpadów wykorzystywane są także w procesach produkcji ceramiki budowlanej jako surowiec podstawowy lub materiał schudzający w produkcji cegły pełnej, cegły kratówki, cegły perforowanej i pustaka szczerlinowego. Jako surowiec podstawowy popiół stanowi około 60-80% masy ceglarskiej, zastępując naturalny surowiec ilasty. W przypadku materiału schudzającego stanowi około 20%, pełniąc funkcje jedynie dodatku [14].

Ważnym kierunkiem zagospodarowania popiołów jest ich zastosowanie do wytwarzania kruszyw lekkich, produkowanych zarówno metodą wypalową, jak i bezwypalową. W pierwszej metodzie kruszywo otrzymywane jest bezpośrednio z popiołów lub na drodze granulacji mieszaniny popiołów i spoiwa mineralnego, w drugiej materiał jest granulowany i kolejno spiekany. Zastosowanie popiołów do produkcji kruszyw lekkich obniża koszty produktów wskutek zastąpienia tradycyjnych materiałów [15].

W chwili obecnej dużym odbiorcą popiołów z termicznego przekształcania odpadów jest sektor drogowy. W nim możemy zastosować odpady do stabilizacji podłoża, jako materiał do wykonywania podbudowy drogi oraz nasypów, materiał do budowy warstw konstrukcyjnych nawierzchni dróg i dodatek do mas bitumicznych oraz jako materiał do wykonywania ekranów przeciwfiltracyjnych. Takie wykorzystanie popiołów jest najprostszym sposobem zagospodarowania tych odpadów, niewymagającym zastosowania dodatkowych procesów ich przetwarzania, np. zestalania w blokach cementowych, spiekania do postaci granulatu czy brykietowania [10, 16, 17].

W ostatnich latach coraz bardziej rozpowszechnionym sposobem unieszkodliwiania odpadów paleniskowych jest proces wtryskiwania (zeszklivianie - wysokotemperaturowa obróbka, w wyniku której krzemionka zawarta w popiołach zostaje przekształcona w szkło). Polega on na

kontrolowanym dostarczeniu energii do wtryskiwanej substancji, która w wysokiej temperaturze ulega termicznemu rozkładowi z wydzieleniem produktów gazowych i ulega spopieleniu. Popiół zostaje stopiony i szybko schłodzony dzięki czemu uzyskujemy produkt o strukturze szkła, charakteryzujący się wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością na działanie czynników chemicznych oraz brakiem toksyczności. Dzięki zastosowaniu procesu zeszkliwienia popiołów uzyskuje się materiał o bardzo dobrych właściwościach chemicznych i mechanicznych [5, 15].

■ Cel, materiał i metodyka badawcza

Celem pracy było określenie zawartości metali ciężkich i stopnia ich wymywania z popiołów, aby ocenić metody ich zagospodarowania pod kątem ich potencjalnego zagrożenia na środowisko. Aby zrealizować ten cel, wykonano serię eksperymentów, które miały odpowiedzieć na pytania:

- jaka jest zawartość metali ciężkich w popiołach?
- jaki jest ich stopień wymycia?

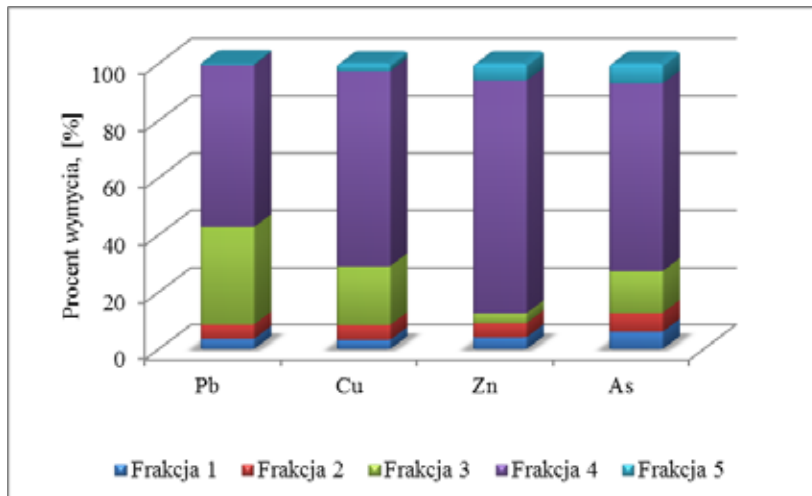
Materiałem badawczym był popiół lotny pochodzący z termicznego przekształcania odpadów. Eksperymenty podzielono dwa etapy. W pierwszym z nich analizowany popiół poddano pełnej mineralizacji, a w otrzymanych roztworach oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich. W drugim zaś określono ilość wymytych metali ciężkich z popiołów, stosując ekstrakcję sekwencyjną popiołu zgodnie procedurą Tessiera. Metoda ta pozwala na wyodrębnienie pięciu frakcji:

1. rozpuszczalna F1 - ekstrahowana chlorkiem magnezu,
2. wymienna, związana z węglanami F2 - ekstrahowana octanem sodu,
3. wodorotlenkowa, związana z tlenkami żelaza i manganu F3 - ekstrahowana chlorowodorkiem hydroksyloaminy rozpuszczonym w kwasie octowym,

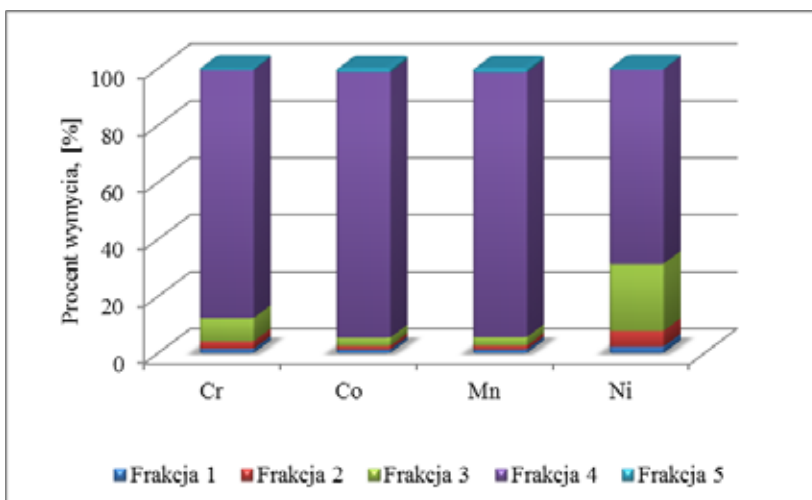
Tab. 1. Wyniki badań z zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej według procedury Tessiera

Fracja	Wymycie poszczególnych pierwiastków w danej frakcji [%]							
	Pb	Cu	Zn	As	Cr	Co	Mn	Ni
Fracja 1	3,60	3,25	4,16	6,11	1,52	1,21	1,26	2,88
Fracja 2	5,02	5,24	4,93	6,59	2,63	1,31	1,35	5,48
Fracja 3	34,10	20,56	3,48	14,66	8,22	2,91	3,01	23,55
Fracja 4	56,67	68,27	81,43	65,65	87,01	93,17	92,94	68,26
Fracja 5	0,61	2,69	6,00	6,99	0,62	1,39	1,44	0,43

- związana z materią organiczną F4 - ekstrahowana nadtlaniem wodoru w obecności kwasu azotowego,
 - pozostałościowa F5 - rozpuszczona w mieszaninie stężonego kwasu solnego i azotowego (V) w stosunku objętościowym 1:3 [21].
- W poszczególnych frakcjach oznaczano osiem metali ciężkich (ołów, chrom, miedź, nikiel, cynk, arsen, kobalt, mangan). Stężenia metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych



Rys. 1. Procentowa zawartość form mobilnych (F1-F3) i niemobilnych (F4-F5) metali ciężkich z popiołów z termicznego przekształcania odpadów



Rys. 2. Procentowa zawartość form mobilnych (F1-F3) i niemobilnych (F4-F5) metali ciężkich z popiołów z termicznego przekształcania odpadów

i pomineralizacyjnych oznaczano metodą AAS (atomowej spektrometrii absorpcyjnej).

Wyniki

Wyniki analizy specjacyjnej przedstawiono na rysunku 1 i 2. Metalami uznawanymi za najbardziej mobilne są metale występujące we frakcji F1 i F2, czyli metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych oraz metale związane z węglanami. Do frakcji częściowo mobilnej F3 zalicza się metale związane z tlenkami żelaza i manganu. Uwalnianie F4 przebiega znacznie wolniej niż wcześniejszych frakcji, ponieważ są to metale związane z glinokrzemianami i są niedostępne dla roślin.

Badane popioły z termicznego przekształcania odpadów charakteryzują się zróżnicowaniem sumarycznej zawartości metali ciężkich oraz różnorodnym udziałem poszczególnych frakcji. Średni udział metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w popiele z termicznego przekształcania odpadów został przedstawiony w tab. 1.

Cechą charakterystyczną badanego popiołu jest silna immobilizacja poszczególnych metali ciężkich w F4. W tym aspekcie popioły pochodzące z termicznego przekształcania odpadów nie powinny stanowić istotnego zagrożenia dla środowiska w aspekcie toksykologicznym.

Wnioski

Analizując zastosowanie popiołów i żużli z termicznego przekształcania odpadów w gospodarce, można stwierdzić, że są one w coraz większym stopniu traktowane jako cenny surowiec do celów budowlanych oraz produkcji rozmaitych materiałów [17].

Popioły należy rozpatrywać jako układy wielofazowe, zawierające pewne ilości soli nierozpuszczalnych i rozpuszczalnych, które mogą być wymywane do środowiska podczas składowania. Skład chemiczny popiołów paleniskowych obejmuje za-

równy pierwiastki należące do grupy ziem rzadkich, jak i pierwiastki zagrażające człowiekowi, w szczególności metale ciężkie [17]. Metale nagromadzone w popiołach mogą przecho- dzić do wody lub gleby i oddziaływać niekorzystnie na wszystkie elementy ekosystemu, doprowadzając do ich skażenia [19].

Ilość wymywanych metali z popio- tów do środowiska naturalnego uwa- runkowana jest przez wiele czynników. Zależy od całkowitego stężenia pier- wiastka w popiołach, stopnia jego utle- nienia, rodzaju formy chemicznej i spo- sobu związania ze składnikiem fazy stałej [20]. Pod wpływem warunków środowiskowych niektóre formy me- tali ciężkich mogą się szybciej uwal- niać do środowiska, powodując jego

zanieczyszczenie. Czynnikiem decy- dującymi o intensywności procesu wy- mywania metali ciężkich z popiołów są pH, temperatura oraz potencjał re- doks [18].

Oznaczenie całkowitej zawarto- ści metali ciężkich w popiołach i żu- łach pochodzących z termicznego przekształcania odpadów nie poka- zuje pełnego zagrożenia dla ekosyste- mów [20]. Całkowita zawartość metali ciężkich wskazuje jedynie na stopień zanieczyszczenia popiołów, a nie uwzględnia informacji o poten- cjalnym ich zagrożeniu dla środowiska [19, 5]. Dla pełnej oceny zagrożenia wynikającej z obecności metali w po- piołach istotna jest szybkość i forma ich wymywania z tego odpadu. Ta wie- dza istotna jest do oceny metody za-

gospodarowania popiołów z termicz- nego przekształcania odpadów.

Przeprowadzone badania wy- mywalności metali ciężkich metodą Tessiera, wykazały ich obecność we wszystkich formach wymienionych frakcji, jednak należy podkreślić, iż do- minującą formą występowania analizo- wanych metali są ich niemobilne połą- czenia z glinokrzemianami.

Przedstawione sposoby zagospo- darowania popiołów z termicznego przekształcania odpadów, w szcze- gólności zastosowanie ich do produk- cji materiałów budowlanych (cemen- tu, betonu, kruszyw lekkich i wyrobów ceramiki) oraz w sektorze drogowym i górnictwie nie powinny powodować pogorszenia stanu jakości gruntów i wód gruntowych.

Zwiększać potencjał.

Tworzyć wartość.

HANNOVER MESSE

24–28 kwietnia 2017 • Hanower • Niemcy
hannovermesse.com

Wszystko w zakresie
przemysłu 4.0 i
systemu energii
przyszłości
w jednym miejscu!

Polska
Partner Country 2017



Deutsche Messe

Get new technology first



Porównując zawartość metali ciężkich w popiołach pochodzących z termicznego przekształcania odpadów oraz obowiązujące normy zawartości tych metali w glebie, można stwierdzić, że całkowita ilość wymytych metali nie spowoduje degradacji gleby i przekroczenia dopuszczalnych wartości według obowiązującego Rozporządzenia [22].

Stosowanie popiołów w materiałach budowlanych wykorzystywanych w drogownictwie, stwarza potencjalne ryzyko przekroczenia dopuszczalnych norm zawartości metali ciężkich w wodach. Normy dotyczące zawartości metali ciężkich w wodach powierzchniowych i podziemnych są na bardzo niskim poziomie i każda ilość potencjalnie wymytych metali ciężkich z popiołów może je znacznie zanieczyścić i spowodować skażenie środowiska [23].

□

Literatura

- [1] Kępyś W., „Próba odzysku popiołów lotnych i żużli z instalacji termicznego przekształcania odpadów jako kruszywa sztucznego”, *Gospodarka surowcami mineralnymi*, 2008, tom 24, 149-156.
- [2] Hudziak G., Gorazda K., Wzorek Z., „Główne kierunki w zastosowaniu popiołów po termicznej obróbce osadów ściekowych”, *Czasopismo Techniczne, Chemia*, 2012, vol. 109, 41-50.
- [3] Wielgosiński G., Wasiak D., „Wtórne odpady z procesu spalania odpadów”, *„Nowa Energia”*, 2015, 45-56.
- [4] Francois D., Criado C., „Monitoring of leachate at a test road using treated fly ash from municipal solid waste incinerator”, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 543-549.
- [5] Wielgosiński G., „Termiczne przekształcanie odpadów komunalnych - wybrane zagadnienia”, *Wydawnictwo „Nowa Energia”, Racibórz* 2016.
- [6] Hycnar J., „Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych”, *Wyd. Górnicze*, 2006.
- [7] Johnson O. A., Napiah M., Kamaruddin I., „Potential uses of waste sludge in construction industry: A review”, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 2014, vol. 8, no. 4, 565-570.
- [8] Galos K., Ullasz-Bocheńczyk A., „Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2005, 21 (1), 23-42.
- [9] Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M., „Możliwości zagospodarowania popiołów po termicznym unieszkodliwieniu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych”, *Środkowo-pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*, 2009, 11 (69), 959-971.
- [10] Giergiczyński Z., „Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemiankowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych”, *Wyd. Politechniki Krakowskiej*, 2006, nr 325.
- [11] Baeza-Brotons F., Garces P., Paya J., Saval J. M., „Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks.”, *Journal of cleaner production*, 2014, no.82, 112-124.
- [12] Kosior-Kazberuk M., „Nowe dodatki minerałów do betonu”, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 2011, vol. 2, 47-55.
- [13] Merino I., Arevalo L. F., Romero F., „Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives”, *Waste Management*, 2007, vol. 27, no. 12, 1829-1844.
- [14] Tenza-Abril A. J., Saval J. M., Cuenca A., „Using sewage-sludge ash as filler in bituminous mixes”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014.
- [15] Bień J., Wystalska K., „Wpływ pozostałości o procesie spalania na wityfikację żużli wytworzonych podczas unieszkodliwiania odpadów medycznych”, *Proceedings of ECOpole*, 2011, vol.5, No. 1, 179-182.
- [16] Rajczyk K., Giergiczyński E., Szota M., „Ocena możliwości wykorzystywania w drogownictwie popiołów nowej generacji powstających ze spalania biomasy”, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 2013, 12, 72-87.
- [17] Kępyś W., Pomykała R., Pietrzyk J., „Właściwości popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych”, *Inżynieria Mineralna*, 2013, 1(31), 11-18.
- [18] Wielgosiński G., Wasiak D., Zawadzka A., „The use of sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste”, *ECOL. CHEM. ENG. S.* 2014, 21 (3), 413-423.
- [19] Świetlik R., Trojanowska M., „Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych”, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 2008, 9, 29-36.
- [20] Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C., „Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples”, *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, nr 4, 823-857.
- [21] Tessier A., Campbell P., Bisson M., „Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”, *Analytical Chemistry*, 1979, vol. 51, 844-851.
- [22] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. 2016, poz. 1395).
- [23] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2016, poz. 1187).