

Magdalena Woźniak, Maria Żygadło

## Ocena wpływu wybranych czynników klimatycznych na stabilność chemiczną odpadów paleniskowych na składowiskach mokrych

Wymywanie z odpadów deponowanych na składowiskach m.in. soli i pierwiastków śladowych oraz ich przenikanie do wód, jak również procesy erozji odpadów, w wyniku których wraz z upływem czasu mogą być ługowane do środowiska zmienne ilości substancji rozpuszczalnych, ma bardzo istotny wpływ na jakość środowiska gruntowo-wodnego. Ługowanie substancji rozpuszczalnych zachodzi zarówno na składowiskach popiołów suchych (wymywanie wodami opadowymi), jak i na składowiskach mokrych, gdzie popioły w fazie deponowania znajdują się w bezpośrednim kontakcie z wodą technologiczną. Jedynie dobra znajomość właściwości fizycznych i chemicznych odpadów, ich odporności na czynniki klimatyczne oraz procesy erozyjne umożliwia prawidłową ocenę, jakie zagrożenie stwarza składowisko odpadów dla środowiska naturalnego. Minimalizacji tego zagrożenia służy właściwa lokalizacja miejsc składowania odpadów oraz przyjęcie odpowiednich rozwiązań projektowych i technicznych.

Odpady paleniskowe powstają wciąż w dużych ilościach, uzależnionych od rodzaju paliwa oraz stopnia ich utylizacji [1]. W 2000 roku wytworzono w Polsce 4,6 mln ton popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz 9,1 mln ton mieszanek popiołowo-żużlowych z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych. Na koniec roku 2000 stan nagromadzenia tych odpadów w środowisku był na poziomie 46,4 mln ton popiołów lotnych i 244,3 mln ton mieszanek popiołowo-żużlowych [2], czego konsekwencją jest zajmowanie przez te odpady znacznych powierzchni terenu. Powstające odpady paleniskowe mogą być składowane na sucho bądź na mokro [3], przy czym obie metody mają zalety i wady. W wypadku deponowania popiołów w stanie suchym szkodliwość pylenia jest wielokrotnie wyższa od szkodliwości spowodowanej ługowaniem składników chemicznych, natomiast metoda mokra zwielokrotnia uciążliwość chemiczną popiołów lotnych [4]. Wpływ jaki wywierają odpady na środowisko wodne uwarunkowany jest wieloma czynnikami, między innymi ich właściwościami fizyczno-chemicznymi, warunkami hydrologicznymi, geologicznymi i klimatycznymi miejsc składowania, a także rodzajem konstrukcji samego składowiska. Zależy on również od metod użytkowania i zabezpieczenia rejonu składowania odpadów.

Obecnie w wielu krajowych elektrowniach i ciepłowniach odpady paleniskowe są składowane w stanie mokrym, a ich transport odbywa się metodą hydrauliczną. Cechą wspólną układów do hydraulicznego transportu popiołów są niskie stosunki masy ciał stałych do masy wody [4]. Powszechnie

uważa się, że prawie wszystkie popioły lotne powstające w paleniskach mają właściwości wiążące (pucolanowe), przy czym ich podatność na cementowanie zależy od zawartości tlenku wapnia, gdyż jest on uważany za główny czynnik odpowiedzialny za procesy zestalania [5]. Stąd też właściwości wiążące (pucolanowe) w dużej mierze zależne są od rodzaju popiołu lotnego.

Ładunek zanieczyszczeń emitowanych do środowiska naturalnego w metodzie tzw. transportu niskowodnego (metoda emulgatu) jest wielokrotnie niższy od ładunku tych zanieczyszczeń w wodach odprowadzanych ze składowisk mokrych. Obecny stan wiedzy w zakresie oddziaływania emulgatu na środowisko naturalne pozwala na pewne uogólnienia, a mianowicie emulgat powstały z popiołu lotnego ma wyraźne właściwości wiążące, nie ma podwyższonej radioaktywności ani toksyczności, nie stwierdzono również wydzielania się gazu z emulgatu [5].

Deponując popioły w środowisku naturalnym trzeba się liczyć z faktem, że na bryłę składowiska oddziaływać będą wody opadowe, wody podziemne oraz czynniki klimatyczne. Jest rzeczą oczywistą, że nie ma idealnego składowiska, które byłoby całkowicie obojętne dla środowiska. Zatem bardzo istotna jest znajomość mechanizmów transportu zanieczyszczeń oraz możliwości ich ilościowej oceny [5].

Z przeprowadzonych badań ługowania popiołów w warunkach laboratoryjnych można uzyskać maksymalną rozpuszczalność popiołu krzemianowego w granicach 0,4+3,0% suchej masy popiołu [3]. Cechą charakterystyczną filtratu z popiołów jest wysoka zawartość soli. W ich składzie występują głównie siarczany, wapń i magnez oraz w mniejszej ilości sól, potas i inne metale. Sole te są łatwo i szybko wypłukiwane, ale nie stanowią zagrożenia dla człowieka, jedynie ujemnie mogą wpływać na środowisko gruntowo-wodne w pobliżu składowiska odpadów. Wody nadosadowe w zbiornikach osadowych popiołu, a także wody, które przesączyły się przez suche składowisko popiołów, jak również wyciągi wodne z popiołów uzyskanych w badaniach laboratoryjnych, charakteryzują się wysoką twardością i zasadowością, wysokim pH oraz podwyższoną zawartością jonów siarczanowych. Wody te są całkowicie pozbawione zanieczyszczeń organicznych oraz substancji biogenych, a także innych substancji ujemnie wpływających na środowisko [3].

Literatura naukowa zawiera niewiele danych na temat wpływu warunków klimatycznych i procesów erozyjnych na stabilność struktury ziaren popiołów lotnych, a co za tym idzie na ich podatność na ługowanie składników chemicznych do środowiska gruntowo-wodnego [6].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu warunków klimatycznych na procesy ługowania zachodzące na składowiskach popiołów lotnych, a zwłaszcza określenie, który z czynników ma większy wpływ na wymywanie związków chemicznych: zamrażanie, promieniowanie UV, czy może oba te czynniki oddziałujące synergicznie.

## Przedmiot i metodyka badań

Badania przeprowadzono na popiołach lotnych z elektrociepłowni kieleckiej, pobranych z nowej instalacji z kotłem WP, bezpośrednio spod elektrofiltrów. Zmiany zachodzące w popiołach badano na próbkach w stanie mokrym.

Przed przystąpieniem do badań chemicznych przeprowadzono badania ich właściwości fizycznych, tzn. określono morfologię ziaren. Badania popiołów w mikroskopie skaningowym pozwalają na ocenę pokroju ziaren. Popioły pobrane spod elektrofiltru charakteryzowały regularne kształty, tj. wyraźnie wykształcone formy kuliste, stanowiące czerep wypełniony mniejszymi formami kulistymi (fot.1).

Wykonano również oznaczenia gęstości popiołów lotnych metodą Le'Chateliera (PN-75/C-04616). Przed oznaczeniem gęstości popioły zostały dokładnie roztarte i przesiane przez sito o oczkach 0,05 mm i 0,0075 mm oraz wysuszone do stałej masy. Gęstość popiołów lotnych wynosiła 2,076 g/cm<sup>3</sup>. Przeprowadzono również oznaczenie powierzchni właściwej na aparacie Blaine'a (PN-66/B-04100). W analizie tej wykorzystano podobieństwo cech fizycznych cementów i odpadów paleniskowych. Wyznaczona powierzchnia właściwa badanego materiału wynosiła 3591,38 cm<sup>2</sup>/g (tab.1).

Tabela 1. Charakterystyka fizyczna popiołów lotnych

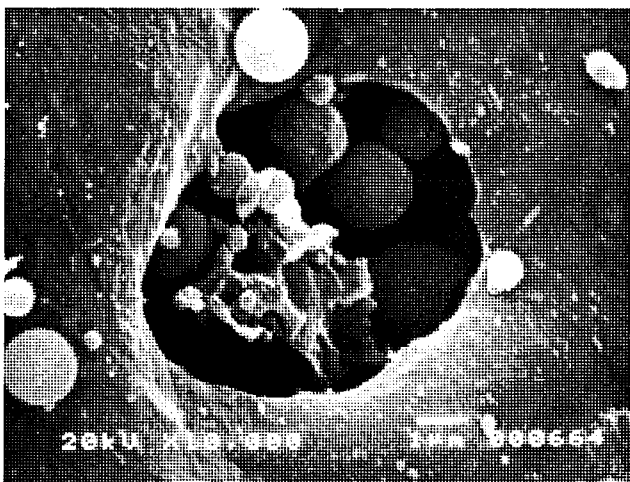
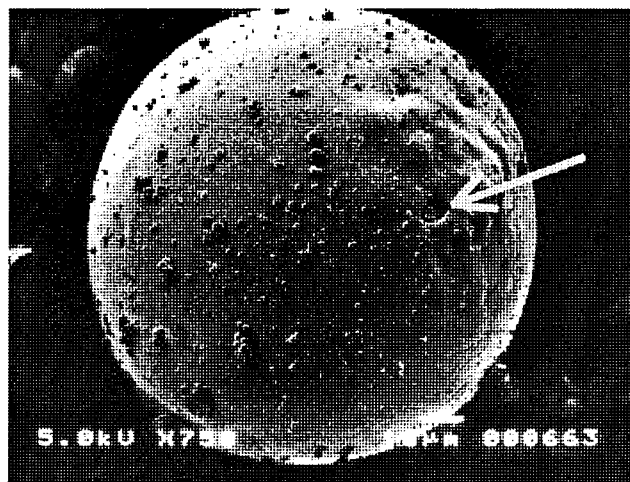
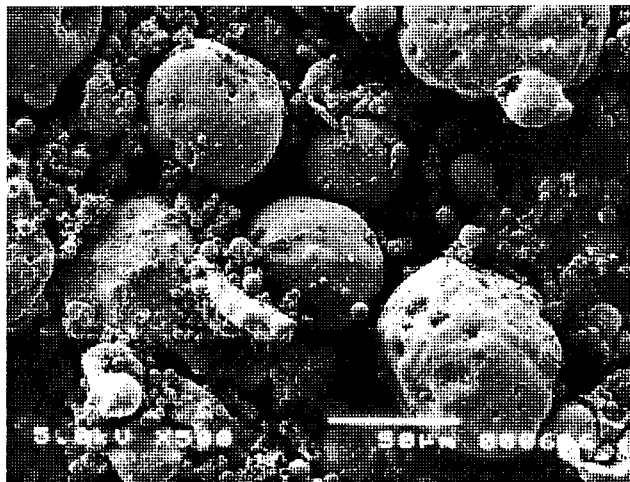
Parametr, jednostka	Wartość
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	2,076
Powierzchnia właściwa, cm <sup>2</sup> /g	3591,38
Wilgotność, %	0,36

W celu określenia wpływu czynników środowiskowych na proces erozji odpadów przygotowano stanowisko badawcze składające się z urządzeń do naświetlania promieniami UV, zamrażania i rozmrażania próbek. Zakres przeprowadzonych badań w warunkach laboratoryjnych obejmował ekspozycję popiołów na zmianę temperatury (temperatura pokojowa i temperatury ujemne), promieniowanie UV oraz przemienne oddziaływanie ujemnych temperatur i promieniowania UV.

Wyciągi wodne z popiołów lotnych poddano badaniom chemicznym, które przeprowadzono po liczbie cykli ekspozycji 10, 20, 30, 40, 50 i 60. W uzyskanych wyciągach wodnych oznaczono pH, konduktywność i zasadowość. Obserwowano równocześnie poziom ługowania chlorków i siarczanów z badanego materiału. W celu określenia stężeń metali w eluatach z popiołów lotnych przeprowadzono analizę ilościową metodą AAS. Wyniki badań uśredniono dla 3 próbek.

W badaniach zastosowano lampę typu LB 301.2 emitującą promieniowanie UV o długości fali 250+265 nm, a także zamrażarkę typu FOROT ddk 150\*. Na cykl badawczy trwający jedną dobę składały się następujące operacje:

- ◆ dla próbek naświetlanych (próbki N):
  - naświetlanie lampą UV przez 8 godz.,
  - przetrzymywanie w temperaturze pokojowej przez 16 godz.,



Fot. 1. Morfologia ziaren popiołów lotnych z instalacji EC Kielce (fotografie obrazów uzyskanych w mikroskopie skaningowym; dolna fotografia ilustruje w dużym powiększeniu widok kulistych form w otworze pojedynczego ziarna, zaznaczonym na fotografii wyżej strzałką)

- ◆ dla próbek zamrażanych (próbki Z):
  - zamrażanie w temperaturze  $-15^{\circ}\text{C}$  przez 14 godz.,
  - rozmrażanie w temperaturze pokojowej przez 10 godz.,
- ◆ dla próbek zamrażanych i naświetlanych (próbki N+Z):
  - naświetlanie promieniami UV przez 8 godz.,
  - zamrażanie w temperaturze  $-15^{\circ}\text{C}$  przez 14 godz.,
  - rozmrażanie w temperaturze pokojowej przez 2 godz.

Przygotowanie próbek do badań polegało na pobraniu odpowiedniej ilości uśrednionych próbek popiołów lotnych i umieszczeniu ich na plastikowych tacach. Popioły ułożono równomiernie na całej powierzchni tac w warstwie o grubości około 0,5 cm. Ponieważ wszystkie badania przeprowadzono na popiołach nawilżonych, próbki poddawane ekspozycji na wstępie nawilżono wodą destylowaną w stałym stosunku masowym popiołu do wody równym 2:1. Zawartość wody w popiołach w stanie powietrzno-suchym (PN-75/C-04616) wynosiła 0,36% (tab.1). Nawilżanie popiołów było uzasadnione symulacją destrukcyjnego wpływu krystalizacji wody w procesie zamrażania próbek.

Po każdorazowym cyklu ekspozycji (naświetlanie lub zamrażanie) kontrolowano proporcje popiół:woda, przy czym ubytki wody uzupełniono do założonej proporcji 2:1. Procedury postępowania były takie same w każdym z cykli ekspozycji popiołów na działanie promieniowania UV, ujemnych temperatur lub naprzemiennie obu tych czynników.

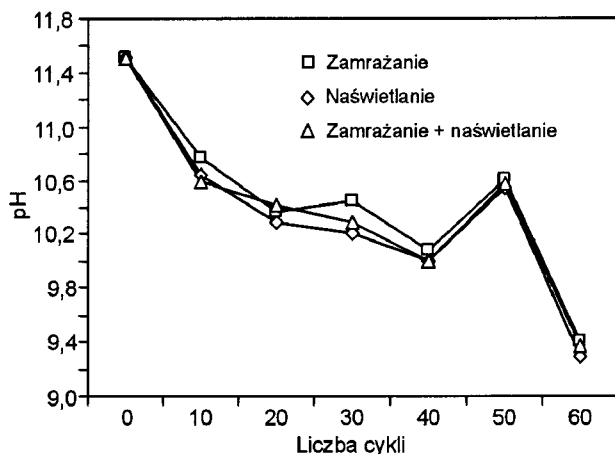
Ługowanie składników rozpuszczalnych z odpadów może być wykonane różnymi metodami, np. za pomocą testu wymywalności wg procedury EP (Stany Zjednoczone), testu wymywalności wg procedury TCLP (Stany Zjednoczone) lub oznaczenia wymywalności (BUS), opracowanego przez Urząd Ochrony Środowiska Szwajcarii [6,7]. W niniejszych badaniach eluaty z odpadów otrzymano zgodnie z metodyką wykonywania wyciągów wodnych przyjętą dla popiołów lotnych [7]. Po określeniu podstawowych parametrów fizycznych popiołów przystąpiono do badań chemicznych, które polegały na analizie wyciągów wodnych. Przygotowanie wyciągu wodnego polegało na dokładnym odważeniu próbki popiołu do kolbki stożkowej i zalaniu jej wodą destylowaną w stosunku 1:100 (w przeliczeniu na suchą masę). Próbki wytrząsano przez 8 godz., po czym każdą z próbek przesączono przez twardy sączek, a następnie tak uzyskany przesącz wykorzystano do dalszych badań.

W wyciągach wodnych oznaczono pH, przewodność właściwą, zasadowość oraz stężenia chlorków i siarczanów. Pomiar wszystkich parametrów przeprowadzono również w próbce zerowej, tj. w popiołach i ich wyciągach nie poddanych żadnym procesom symulującym oddziaływanie czynników klimatycznych. Oznaczenia przeprowadzono systematycznie dla próbek z każdej serii badań, tj. po zamrażaniu (Z), naświetlaniu (N) oraz naświetlaniu i zamrażaniu (N+Z), po przeprowadzeniu odpowiednio 10, 20, 30, 40, 50 i 60 cykli badawczych.

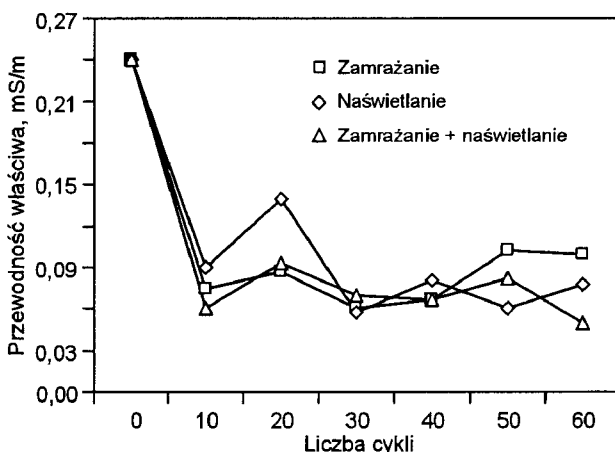
## Wyniki badań

Wyciągi wodne z popiołów na wstępie wszystkich cykli badawczych miały odczyn zasadowy ( $\text{pH}=11,5$ ). We wszystkich wypadkach ekspozycji popiołu na różne czynniki zewnętrzne, aż do 40 cyklu, zaobserwowano tendencję spadkową do wartości  $\text{pH}=9,9$ . Po 50. cyklu nastąpił wzrost  $\text{pH}$  wyciągów wodnych do około 10,8, a następnie we wszystkich próbkach nastąpił ponowny spadek  $\text{pH}$ , przy czym był to nadal odczyn zasadowy (rys.1).

Jednym z istotnych parametrów była przewodność właściwa wyciągów wodnych, która dla próbki zerowej wynosiła 0,24 mS/m. Wyciągi wodne z popiołów poddanych każdej serii badań po 10 cyklach wykazały gwałtowny spadek przewodności właściwej, po czym po 20. cyklu zaobserwowano już tylko jej nieznaczne wahania (rys.2).

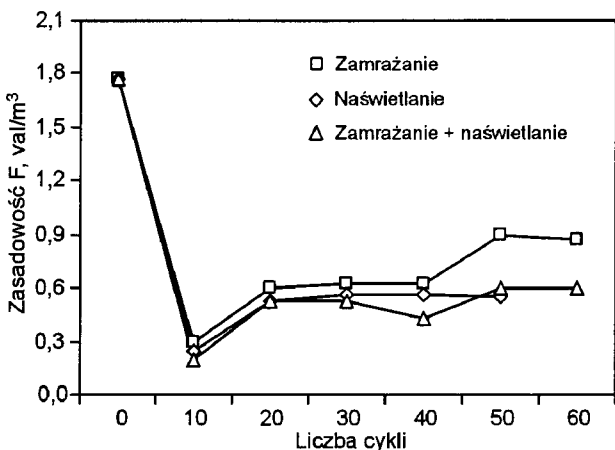


Rys. 1. Zmiany pH wyciągów wodnych z popiołów lotnych (dla próbki zerowej  $\text{pH}=11,5$ )



Rys. 2. Zmiany przewodności właściwej wyciągów wodnych z popiołów lotnych (przewodność właściwa próbki zerowej 0,24 mS/m)

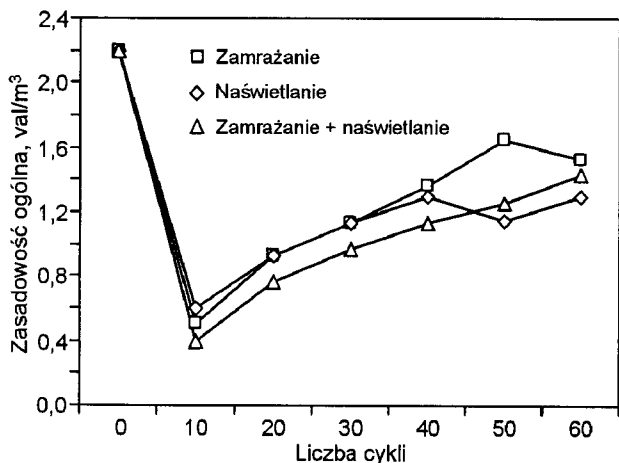
W uzyskanych wyciągach wodnych przeprowadzono także oznaczenia zasadowości (PN-91/C-04540/05). Ponieważ  $\text{pH}$  badanych roztworów wynosiło powyżej 8,3, wykonano oznaczenie zasadowości wobec fenoloftaleiny, a następnie zasadowości ogólnej wobec oranżu metylowego. W wypadku oznaczenia zasadowości F (rys.3), we wszystkich omawianych seriach badań (N, Z, N+Z) zaobserwowano po 10. cyklu spadek zasadowości F do około  $0,2 \text{ val/m}^3$  od wartości początkowej (próbka zerowa)  $1,8 \text{ val/m}^3$ . Następnie po 10. cyklu wystąpił nieznaczny wzrost zasadowości F do  $0,6 \text{ val/m}^3$ , a po 20. cyklu zaobserwowano jej stabilizację we wszystkich trzech równoległych próbkach z niewielką tendencją wzrostową do



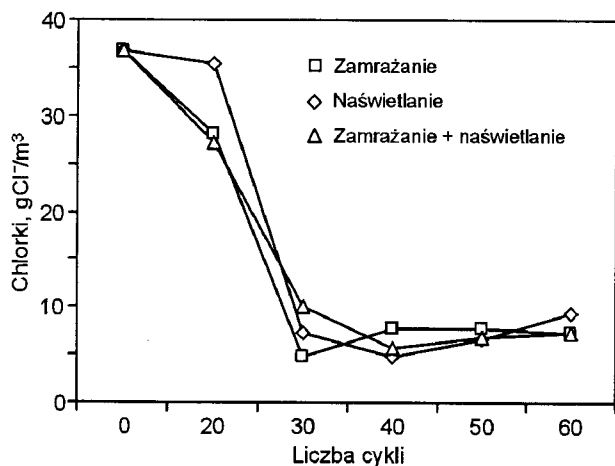
Rys. 3. Zmiany zasadowości F wyciągów wodnych z popiołów lotnych

0,9 val/m<sup>3</sup>. W wypadku oznaczania zasadowości ogólnej zaobserwowano podobne zjawisko jak w wypadku zasadowości F, bowiem na początku odnotowano znaczny spadek zasadowości ogólnej z 2,2 val/m<sup>3</sup> do około 0,4 val/m<sup>3</sup>, a następnie jej niewielką tendencją wzrostową (rys.4).

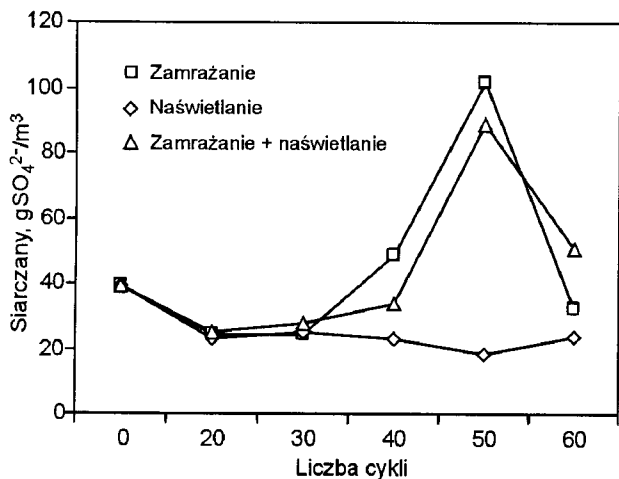
Stężenia wylugowanych chlorków w analizowanych wyciągach z popiołów miały we wszystkich seriach badań tendencje spadkowe. Poziomo stężenia chlorków w próbce zerowej wynosił 36 gCl<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>, przy czym ich stężenie gwałtownie



Rys. 4. Zmiany zasadowości ogólnej wyciągów wodnych z popiołów lotnych (zasadowość próbki zerowej 2,2 val/m<sup>3</sup>)



Rys. 5. Zmiany stężenia chlorków w wyciągach wodnych z popiołów lotnych (stężenie chlorków w próbce zerowej 36,9 gCl<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>)



Rys. 6. Zmiany stężenia siarczanów w wyciągach wodnych z popiołów lotnych (stężenie siarczanów w próbce zerowej 39,0 gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>)

zmałało po 10. cyklu badań, zarówno zamrażania jak i naświetlania (do 5 gCl<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>), natomiast po 30 cyklach stwierdzono stabilizację ługowania chlorków na poziomie 5+10 gCl<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. Chlorki w toku badań prawdopodobnie były wiązane do nierozpuszczalnych soli (rys.5).

W wypadku badania podatności popiołów na ługowanie siarczanów (PN-74/C04566-09) stwierdzono spadek ich stężenia w kolejnych cyklach badań. Jedynie po 50. cyklu (procesy zamrażania oraz równoczesnego zamrażania i naświetlania) widoczny był wzrost, po czym nastąpił ponowny spadek ich stężenia (rys.6).

W celu analizy składu wyciągów wodnych na obecność metali alkalicznych i ciężkich przeprowadzono pomiary metodą AAS. Stężenia badanych metali w roztworach po 60 cyklach badań oraz dla próbki zerowej podano w tabeli 2.

Tabela 2. Stężenia metali w wyciągach wodnych z popiołów lotnych po 60 cyklach badań

Metale g/m <sup>3</sup>	Próbka zerowa	Naświetlanie	Zamrażanie	Naświetlanie + zamrażanie
Potas	0,969	0,576	0,480	1,255
Sód	1,301	0,832	0,493	1,252
Żelazo	nw.	0,0051	nw.	0,015
Cynk	nw.	nw.	0,0	0,00
Miedź	nw.	nw.	nw.	nw.
Chrom	0,015	nw.	0,004	0,025
Mangan	nw.	nw.	0,002	nw.
Nikiel	0,023	0,013	0,031	0,029
Kadm	nw.	nw.	nw.	nw.
Ołów	0,04	0,02	0,02	0,00

## Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wyciągów wodnych z popiołów lotnych poddanych w warunkach laboratoryjnych czynnikom symulującym warunki naturalne, erozyjne i klimatyczne wynika, że wraz z upływem czasu oraz wraz ze zmianą warunków zewnętrznych (w cyklu rocznym), w odpadach paleniskowych składowanych w stanie mokrym na otwartej przestrzeni zaszły znaczne zmiany. Stwierdzono bardzo widoczne zmiany wszystkich analizowanych parametrów, szczególnie w pierwszych seriach ekspozycji na naświetlanie promieniami UV, zamrażanie i łączne oddziaływanie tych dwóch czynników klimatycznych. Wraz z upływem czasu zmiany te okazały się coraz mniejsze. Przede wszystkim zaobserwowano widoczny spadek pH roztworów wodnych, a także zmalała ich przewodność właściwa. Również pozostałe badane parametry uległy widocznym zmianom. Procesy ługowania intensywnie przebiegały w pierwszych cyklach ekspozycji (do 20), a następnie proces ustabilizował się.

Badanie popiołów po 60 cyklach badawczych stanowiło pewne odniesienie do okresu zimowego przebywania odpadów w warunkach naturalnych na składowisku. Liczbę zamrożeń można odnieść do liczby przejść przez temperaturę 0 °C, co w głównej mierze decyduje o destrukcji materiałów ziarnistych w wyniku krystalizacji wody. Badania potwierdziły stabilizację wyników powyżej 30. cyklu badań, co upoważniło do ich prezentacji w zakresie do 60 cykli badawczych.

Zaobserwowane zmiany dowodzą znacznego ługowania różnych substancji z popiołów lotnych, które przechodzą do roztworów wodnych i mogą dostawać się do środowiska naturalnego, tj. do wód i gleb. Zmiana podatności różnych

składników na ługowanie sugeruje zmianę struktury materiału badawczego. Można przypuszczać, że istotną rolę odgrywały tu reakcje pucolanowe skutkujące utworzeniem bardziej odpornych na wodę struktur uwodnionych krzemianów wapnia [8]. Potwierdzenie tej hipotezy możliwe będzie po wnikliwej analizie wyników badań strukturalnych popiołów.

Uzyskane wyniki umożliwiają wnioskowanie, jak dalece zmieniać się mogą właściwości nawilżonych odpadów paleniskowych w funkcji czasu, zmian temperatury (zamrażania) oraz nasłonecznienia miejsc ich składowania. Poznanie tych procesów pozwoli na dokładniejszą prognozę zmiany jakości wód i gleb narażonych na emisje pochodzące z mokrych składowisk odpadów paleniskowych.

#### LITERATURA

1. D. LAUDYN: Energetyka a ochrona środowiska. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
2. Ochrona Środowiska 2001. Informacje i opracowania statystyczne. GUS, Warszawa 2001, s. 345.
3. B. BROŚ: Wpływ popiołów lotnych z węgla kamiennego na środowisko wodne. Aura – Ochrona Środowiska, 1992, nr 10.
4. J. ROKITA, S. TOMASZEWSKI: Transport i składowanie elektrownianych odpadów paleniskowych w postaci zawiesiny wodnej o dużej koncentracji fazy stałej. Energetyka, 1985, nr 11, ss. 436–440.
5. J. M. ŁĄCZNY, L. DĄBROWSKA, P. KUBICKI: Składowanie gęstych wodnych zawiesin popiołów lotnych (emulgatu). Częstochowa 1995.
6. T. STEFANOWICZ, S. NAPIERALSKA-ZAGODA, N. OSIŃSKA, S. SZWANKOWSKI: Test wymywalności zanieczyszczeń jako kryterium oceny szkodliwości składowanych odpadów przemysłowych. Archiwum Ochrony Środowiska, 1994, nr 1–2, ss. 177–194.
7. J. M. ŁĄCZNY: Rozpuszczalność popiołów lotnych w wodzie. Energetyka, 1979, nr 12, ss. 485–486.
8. E. B. SCHEETZ, D. M. ROY, M. W. GRUTZECK: Giga-scale disposal: a real frontier for ceramic research. Material Research Innovations, 1999, Vol. 3, No. 1, pp. 55–65.

### Assessing the Influence of Climate Factors on the Chemical Stability of Fly Ash Deposited on Wet Landfills

*Laboratory investigations were carried out with real fly ash (coming from the heat and power generating plant of Kielce), which was deposited on a wet landfill. Erosion processes induced by atmospheric precipitation destroyed the granular structure of the deposited material, thus increasing its proneness to leaching. The investigations included the following steps: exposure of the fly ash to freezing temperatures, exposure to UV radiation, and exposure to both freezing temperatures and UV radiation at the same time. Water extracts from the fly ash were*

*analyzed for the variability of pH, conductivity and alkalinity with time. Consideration was also given to the levels of chloride and sulphate leaching. The strongest influence of the climate factors and time on the chemical stability of the fly ash was observed in the eluates from the samples which had been exposed to 10–20 cycles. A better understanding of the phenomena involved can be of considerable help when interpreting the data obtained from the monitoring of fly-ash landfills.*