

LUCYNA JANECKA*
GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI**

Odpady denne z kotłów fluidalnych – charakterystyka fizykochemiczna, ocena zagrożenia dla środowiska i możliwości zagospodarowania w produkcji klinkieru portlandzkiego

Słowa kluczowe: kotły fluidalne, odpady denne, zagospodarowanie UPS, produkcja klinkieru portlandzkiego.

Wprowadzenie kotłów fluidalnych spowodowało pojawienie się nowych odpadów o odmiennym, w stosunku do odpadów z kotłów konwencjonalnych, składzie i właściwościach. W wyniku spalania paliw w kotłach fluidalnych powstają produkty uboczne takie jak: popioły lotne, odpady denne, niespalony węgiel i nieprzereagowany sorbent. Ze względu na niższą temperaturę spalania oraz zastosowanie wapieni do neutralizacji tlenków siarki w złożu fluidalnym, popioły lotne i odpady denne z palenisk fluidalnych znacznie różnią się od powstających w paleniskach pyłowych i warstwowych.

W publikacji przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną odpadów dennych, oceniono ich potencjalne zagrożenia dla środowiska naturalnego oraz wstępnie oceniono możliwości zagospodarowania w produkcji klinkieru portlandzkiego.

1. Wprowadzenie

W przemyśle energetycznym (w elektrowniach i elektrociepłowniach) oprócz kotłów konwencjonalnych coraz popularniejsze stają się kotły fluidalne. W kotłach tych spala się głównie kopalne paliwo stałe (węgiel) oraz coraz częściej – węgiel wspólnie z biomasą, a odpady powstające w wyniku procesu spalania znacznie różnią się składem i właściwościami od tych, jakie pochodzą z kotłów

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

konwencjonalnych. W UPS (ubocznych produktach spalania) z kotłów fluidalnych wyróżnić można takie produkty jak: popioły lotne i odpady denne, które obok typowego popiołu zawierają niespalony węgiel i nieprzereagowany sorbent oraz produkty odsiarczania (anhydryt) [1–3]. Ze względu na niższą temperaturę spalania niż w kotłach konwencjonalnych oraz zastosowanie wapieni do neutralizacji tlenków siarki w złożu fluidalnym, popioły lotne i odpady denne z palenisk fluidalnych znacznie różnią się od popiołów powstających w paleniskach pyłowych i warstwowych:

- składem części mineralnej;
- zawartością i właściwościami koksiku;
- zawartością nieprzereagowanego wapienia;
- zawartością tlenku wapnia;
- zawartością siarczanu wapnia;
- składem ziarnowym;
- morfologią ziaren;
- reaktywnością chemiczną (właściwościami hydraulicznymi i pucolanowymi).

Badania składu fazowego XRD wykazują, że głównymi składnikami faz krystalicznych popiołu dennego są kwarc, anhydryt oraz CaO i kalcyt [1, 4]. Jako domieszki występują: hematyt, relikty skaleni, a także Ca_2SiO_4 . W popiele dennym stwierdzono duże ilości semikrystalicznych produktów dehydratacji i dehydroksylacji skały płonnej oznaczonych w opisie dyfraktogramu jako illit/mika.

Wielu badaczy szuka użytecznego wykorzystania ubocznych produktów spalania szczególnie przy budowie dróg oraz w kopalnictwie [5–9]. Popioły i żużle próbuje się wykorzystać do formowania korpusów dróg, stabilizacji gruntu, a także ulepszenia warstwy spodniej i podbudowy.

Kopalnie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego wykorzystują odpady denne i lotne popioły z pyłowych i fluidalnych kotłów jako komponent podsadzki hydraulicznej. Należy zauważyć, że obecnie, spośród ubocznych produktów spalania w kotłach fluidalnych, zainteresowanie badaczy skupia się szczególnie na możliwościach wykorzystania popiołów lotnych w przemyśle materiałów budowlanych, a także w rolnictwie oraz drogownictwie i górnictwie. W dużo mniejszym stopniu zwracają uwagę możliwości przemysłowego wykorzystania odpadów dennych z kotłów fluidalnych. Stąd celowość podjętych badań.

2. Charakterystyka odpadu

Odpad denny z kotła fluidalnego, w którym następuje współspalanie biomasy razem z węglem, pochodzi z jednej z elektrowni południowej Polski. Odpad został pobrany i dostarczony przez służby elektrowni. Wyniki badań przedstawionych w niniejszej publikacji odnoszą się do dostarczonej próby odpadu.

2.1. Opis makroskopowy próby

Badany odpad jest materiałem kawałkowym grubo- i średnioziarnistym, żółto-szarym, z widocznymi czarnymi wtrąceniami niedopalonego węgla; kształt ziaren jest nieregularny. Na rycinie 1 przedstawiono fotografię pierwotnego odpadu dennego.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Kształt i wielkość ziaren pierwotnego odpadu dennego

2.2. Skład ziarnowy odpadu

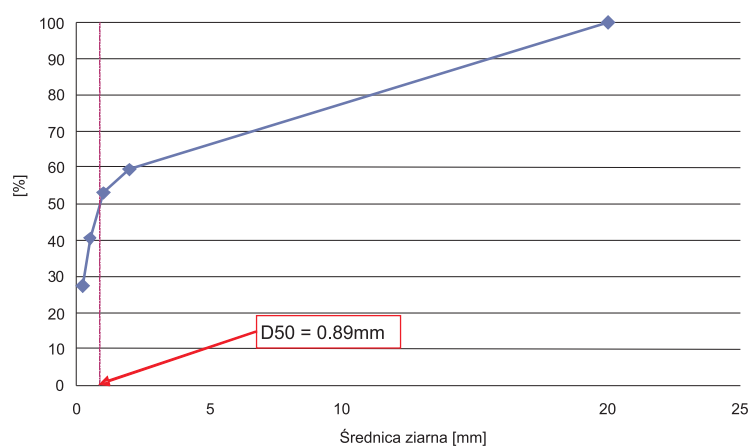
Badania składu ziarnowego wykonano metodą analizy sitowej. Wyniki badań podano w tabeli 1, natomiast na rycinie 2 przedstawiono wykres kumulacyjny uziarnienia z zaznaczeniem mediany (D50), która dla badanej próby wynosi 0,89 mm.

Tabela 1

Skład ziarnowy pierwotnego odpadu dennego (Pr.1.)

| Fracja | Udział [%] |
|---------------------------|------------|
| $x > 2$ mm | 40,6 |
| 2 mm $> x > 1,02$ mm | 6,37 |
| $1,02$ mm $> x > 0,5$ mm | 12,34 |
| $1,02$ mm $> x > 0,25$ mm | 13,23 |
| $x < 0,25$ | 27,46 |

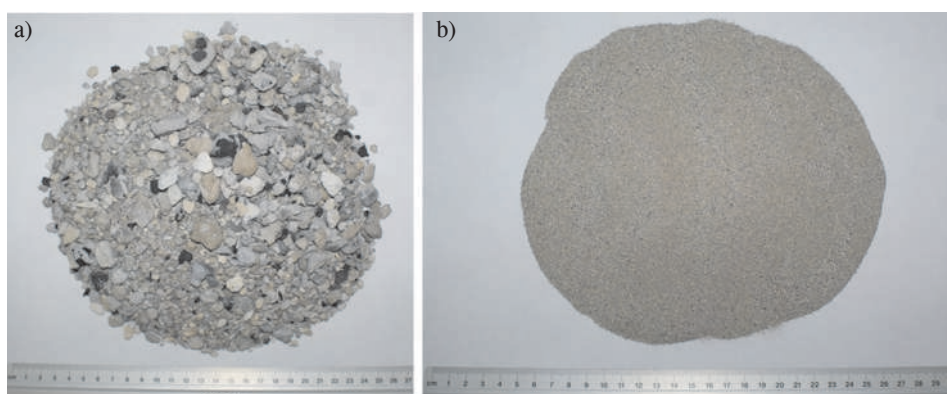
Źródło: Opracowanie własne.



Źródło: Badania własne.

Ryc. 2. Wykres kumulacyjny uziarnienia pierwotnego odpadu dennego (Pr.1.)

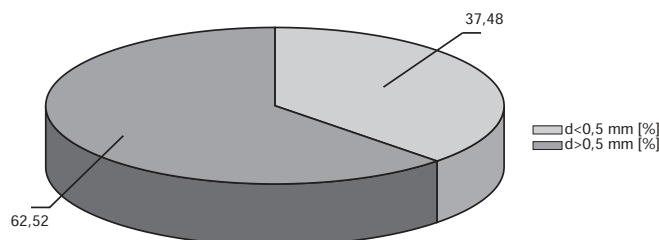
Do dalszych badań odpad pierwotny został rozfrakcjonowany na dwie frakcje ziarnowe: poniżej i powyżej 0,5 mm. Zdjęcia rozfrakcjonowanego odpadu pokazano na rycinie 3.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Kształt i wielkość ziaren odpadu, a) frakcja $d > 0,5$ mm, b) frakcja $d < 0,5$ mm

Udział procentowy obydwu frakcji przedstawiono na rycinie 4.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4 Udział procentowy obydwu frakcji: < 0,5 mm i >0,5 mm

2.3. Charakterystyka chemiczna odpadu

W celu wstępnej oceny możliwości zagospodarowania odpadu dennego z kotłów fluidalnych przeprowadzono badania zawartości tlenków: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O oraz metali ciężkich: Cu, Zn, Pb, Co, Cr, Cd, Tl, Ni, Mn w odpadzie (w suchej masie) i w wyciągu wodnym.

2.3.1. Badania składu chemicznego w zakresie zawartości podstawowych tlenków

Do badań składu chemicznego odpadu wykorzystano metodę klasycznej analizy chemicznej według PN-EN 196-2:2006.

Wyniki badań składu chemicznego przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Skład chemiczny odpadu dennego

| Skład chemiczny [% mas.] | Opis prób | | |
|--------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Pr.1 - pierwotna | Pr.2 - frakcja < 0,5 mm | Pr.3 - frakcja > 0,5 mm |
| Str. praż. | 1,58 | 1,04 | 1,68 |
| SiO_2 | 44,91 | 36,28 | 48,95 |
| Fe_2O_3 | 3,85 | 3,83 | 5,66 |
| Al_2O_3 | 28,21 | 21,86 | 30,57 |
| CaO | 7,67 | 18,4 | 1,01 |
| MgO | 2,32 | 2,11 | 1,09 |
| SO_3 | 4,04 | 11,24 | 0,31 |
| Na_2O | 0,59 | 0,79 | 0,49 |
| K_2O | 1,44 | 1,25 | 1,54 |
| CaO_w | 2,84 | 6,64 | 0,56 |

Źródło: Badania własne.

2.3.2. Badania zawartości metali ciężkich

Zawartość metali ciężkich oznaczano metodą spektrometrii emisyjnej ICP. Badania wykonano w suchej masie oraz w wyciągu wodnym, w trzech próbach; w próbce pierwotnej, oznaczonej jako Pr.1, oraz w próbach rozfrakcjonowanych Pr.2 (frakcja < 0,5 mm) i Pr. 3 (frakcja > 0,5 mm). Ich wyniki podano w tabeli 3. Mając na uwadze potencjalne zagrożenia dla środowiska naturalnego, których źródłem mogą być badane odpady denne, w tabeli 3 zamieszczono również wymywalność oraz dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ujęte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU 2006, nr 137, poz. 984).

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w suchej masie, wyciągu wodnym, stopień wymywalności oraz dopuszczalna zawartość w ściekach

| Parametr | Odpad denne pierwotny | | | Odpad denne frakcja d < 0,5 | | | Odpad denne frakcja d > 0,5 | | | Dopuszczalna zawartość w ściekach** [mg/L] |
|----------|---|-----------------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|-----------------|---|-----------------------------------|-----------------|---|
| | zawartość całkowita w suchej masie [mg/kg s.m.] | zawartość w wyciągu wodnym [mg/L] | wymywalność [%] | zawartość całkowita w suchej masie [mg/kg s.m.] | zawartość w wyciągu wodnym [mg/L] | wymywalność [%] | zawartość całkowita w suchej masie [mg/kg s.m.] | zawartość w wyciągu wodnym [mg/L] | wymywalność [%] | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Sb | <5 | <0,5 | – | <5 | <0,50 | – | <5 | <0,50 | – | 0,3 |
| Ba | 226 | 3,28 | 1,5 | 165 | 5,68 | 3,4 | 353 | 0,90 | 0,3 | 2 |
| Be | 1,15 | <0,010 | 0,9 | 0,526 | <0,010 | 1,9 | 2,02 | <0,010 | 0,5 | 1 |
| Cr | 48,3 | 0,12 | 0,2 | 43,9 | 0,13 | 0,3 | 61,4 | <0,03 | 0,0 | 0,5 |
| Zn | 50,6 | <0,05 | 0,1 | 53,2 | <0,05 | 0,1 | 56 | <0,05 | 0,1 | 2 |
| Cd | 1,03 | <0,005 | 0,5 | 1,57 | <0,005 | 0,3 | 0,502 | <0,005 | 1,0 | 0,05 |
| Co | <0,2 | <0,020 | – | <0,2 | <0,020 | – | <0,2 | <0,020 | – | 1 |
| Mn | 280 | <0,010 | 0,0 | 253 | <0,010 | 0,0 | 350 | <0,010 | 0,0 | – |
| Cu | 19,3 | <0,04 | 0,2 | 15,8 | <0,04 | – | 26,3 | <0,04 | 0,2 | 0,5 |
| Mo | 1,71 | 1,18 | 69,0 | 2,88 | 1,42 | 49,3 | 0,53 | 0,63 | 118,9* | 1 |
| Ni | 40,4 | <0,04 | 0,1 | 35,7 | <0,04 | 0,1 | 53 | <0,04 | 0,1 | 0,5 |
| Pb | 15,8 | <0,10 | 0,6 | 13,4 | <0,10 | 0,7 | 23,6 | <0,10 | 0,4 | 0,5 |
| Sr | 255 | 41,8 | 16,4 | 261 | 65,6 | 25,1 | 239 | 12 | 5,0 | – |

cd. tab. 3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------|-------|--------|-----|-------|--------|-----|-------|--------|-----|------|
| Tl | <5 | 0,70 | - | <5 | 1,24 | - | <5 | <0,50 | - | 1 |
| V | 106 | 1,83 | 1,7 | 134 | 0,060 | 0,0 | 79,3 | 2,49 | 3,1 | 2 |
| Hg | <0,05 | <0,005 | - | <0,05 | <0,005 | - | <0,05 | <0,005 | - | 0,06 |
| Cr(VI) | <0,10 | <0,01 | - | <0,1 | <0,01 | - | <0,10 | <0,01 | - | 0,1 |
| Chlorki | | 5,26 | | | 6,53 | | | 5,79 | | 1000 |
| Siar- czany | | 3206 | | | 4790 | | | 816,6 | | 500 |

* Wartość powyżej 100% ze względu na wysoki błąd oznaczenia.

** Według Rozporządzenia (DzU 2006, nr 137, poz. 984).

Ź r ó d ł o: Badania własne.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań odpadu dennego nie stwierdzono, z wyjątkiem baru, molibdenu oraz wanadu, przekroczeń dopuszczalnych zawartości metali ciężkich w wyciągu wodnym według obowiązującego Rozporządzenia. W przypadku baru i molibdenu przekroczenia dotyczą odpadu pierwotnego i jego najdrobniejszej frakcji. W przypadku wanadu sytuacja jest odwrotna, czyli przekroczenia odnoszą się jedynie do frakcji > 0,5 mm.

Stopień wymywalności z badanych odpadów i ich frakcji w przypadku większości metali jest niski i poza molibdenem, strontem, wanadem i barem nie przekraczał 1%. Najbardziej rozpuszczalną formą charakteryzuje się molibden. Jednakże metal ten jest traktowany jako mikroelement i powszechnie uważa się, że nie stwarza bezpośredniego zagrożenia dla środowiska.

Podwyższona, w stosunku do innych metali, była również rozpuszczalna forma strontu, która waha się w poszczególnych frakcjach w zakresie 1,2 ÷ 6,56 mg/L. Pomimo że nie normuje tego Rozporządzenie, związki strontu rozpuszczalne w wodzie mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz środowiska. Pierwiastek ten może występować w formie radioaktywnej i głównie pod tym kątem ocenia się jego toksyczność. W przypadku prób różnych zastosowań tego odpadu należy zweryfikować jego szkodliwość w tym zakresie poprzez badanie promieniotwórczości naturalnej odpadu.

Niepokojąca może się wydawać zawartość siarczanów w odpadzie dennym, których stężenie w wyciągu wodnym przekracza znacznie dopuszczalną wartość. Po wprowadzeniu odpadu do środowiska istnieje poważne zagrożenie zanieczyszczenia siarczanami gleb i wód podziemnych.

W ocenie wpływu odpadów na środowisko odniesiono się również do zagadnienia związanego z możliwością składowania odpadów ujętych w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (DzU 2005, nr 186, poz. 1553).

Zgodnie z tym Rozporządzeniem badane odpady denne, z uwagi na podwyższoną zawartość siarczanów i molibdenu, nie powinny być składowane na składowiskach odpadów obojętnych i komunalnych.

3. Ocena możliwości wykorzystania odpadu jako składnika zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego

W przemyśle cementowym istnieją bardzo duże możliwości wykorzystania odpadów przemysłowych jako składników mieszanin surowcowych i cementów. Badania prowadzone między innymi w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych wykazują wysoką przydatność różnych odpadów przemysłowych (łupki powęglowe, popioły lotne, żużle wielkopieczowe) stosowanych w miejsce deficytowych surowców naturalnych o niskiej zawartości CaO (tzw. surowców niskich).

Przedstawione w artykule wyniki badań właściwości odpadu dennego z instalacji kotła fluidalnego wskazują, że jednym z kierunków ich wykorzystania może być zastosowanie go jako składnika zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Na potwierdzenie tej tezy przeprowadzono serię obliczeń zestawów surowcowych z wykorzystaniem analizowanego odpadu dennego.

Zestaw surowcowy do produkcji klinkieru portlandzkiego składa się z dwóch surowców podstawowych, tzw. surowca „wysokiego”: wapienia o zawartości CaO ok. $49 \pm 2\%$ i surowca „niskiego”: o niskiej zawartości CaO, zawierającego, w zależności od rodzaju (gliny, margle, żużle, łupki ilaste), od kilkunastu do ponad 50% SiO_2 .

W zależności od składu chemicznego surowców podstawowych do zestawu wprowadza się niewielkie ilości (0,5–3%) dodatków korekcyjnych. Stosowane surowce powinny zapewnić uzyskanie odpowiednich relacji między CaO, SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , umożliwiających powstanie podstawowych minerałów klinkierowych: alitu $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$, belitu $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$, glinianu trójwapieniowego $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz brownmillerytu $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$. Dopuszcza się ograniczoną zawartość składników niepożądanych, niewpływających negatywnie na proces wypalania w piecu obrotowym oraz jakość klinkieru [11].

Obecnie w Polsce nie ma określonych limitów dopuszczalnej ilości metali ciężkich w klinkierze portlandzkim (z wyjątkiem zawartości chromu (VI), do którego usuwania stosuje się tzw. odchromiacze). Inaczej jest w europejskim przemyśle cementowym. Na przykład w Szwajcarii postawiono bardzo ostre wymagania co do zawartości metali ciężkich w klinkierze i cemencie, które sprecyzowano w Pozytywnej Liście Odpadów [12]. W tabeli 3 przedstawiono ilości niektórych zanieczyszczeń w odpadach dopuszczonych do stosowania w przemyśle cemen-

towym według przepisów obowiązujących w Szwajcarii w zestawieniu z dopuszczalną zawartością metali ciężkich w klinkierach portlandzkich według CBR Belgia i wyników badań klinkierów polskich [10].

T a b e l a 3

Dopuszczalne ilości niektórych zanieczyszczeń w odpadach dopuszczonych do stosowania w przemyśle cementowym według przepisów obowiązujących w Szwajcarii i w Belgii w oparciu o [10, 12].

| Rodzaj zanieczyszczenia [mg/kg s.m.] | | Pozytywna Lista Odpadów – Szwajcaria. Wartość dopuszczalna [mg/kg s.m.] | | Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w klinkierach portlandzkich według CBR Belgia | Zawartość metali ciężkich w polskich klinkierach portlandzkich według [10] |
|--------------------------------------|----------|---|-------------------------------|--|--|
| | | odpad jako składnik klinkieru | odpad jako dodatek do cementu | | |
| Arsen | As | 20 | 30 | 270 | n.o. |
| Antymon | Sb | 1 | 5 | 3300 | n.o. |
| Bar | Ba | 600 | 1000 | 5000 | 100–200 |
| Beryl | Be | 3 | 3 | 91 | n.o. |
| Chrom | Cr | 100 | 200 | 100 | 50–130 |
| Cyna | Sn | 50 | 30 | – | n.o. |
| Cynk | Zn | 400 | 400 | 10000 | 100–1800 |
| Kadm | Cd | 0,8 | 1 | 7,8 | n.o. |
| Kobalt | Co | 30 | 100 | 100 | 4–9 |
| Miedź | Cu | 100 | 200 | 1000 | 8–60 |
| Nikiel | Ni | 100 | 200 | 130 | 18–36 |
| Ołów | Pb | 50 | 75 | 370 | 5–370 |
| Rtęć | Hg | 0,5 | 0,5 | 1,6 | n.o. |
| Tal | Tl | 1 | 2 | 0,000018 | n.o. |
| Wanad | V | 200 | 300 | 660 | 14–27 |
| PCB/PCT | 50 | 50 | 50 | | n.o. |
| PCDDs/PCDFs | 10 ng/kg | 10 ng/kg | 10 ng/kg | | n.o. |

* n.o. – nie oznaczono.

Według badań zawartość metali ciężkich w odpadzie nie jest wysoka – poniżej zakresu dopuszczalnej zawartości zgodnie z zacytowaną Pozytywną Listą Odpadów. Kształtuje się na poziomie zawartości metali ciężkich w niskich surowcach stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego. Jedynie w przypadku Ba, Cr, Mn i V ilość ta jest nieco wyższa, natomiast znacznie niższa niż w surowcach korekcyjnych żelazonośnych [10].

Ze względów ekonomicznych jako składnik zestawu surowcowego może być brany pod uwagę przede wszystkim odpad pierwotny. Na podstawie danych literaturowych [11] oraz doświadczeń z praktyki przemysłowej, aby otrzymać

klinkier do produkcji cementu marki 35,5 i 42,5, do obliczeń przyjęto następujące założenia technologiczne:

• założone wartości modułów:

– MN $0,90 \div 0,94$,

– MK $2,2 \div 2,4$,

– MG $1,4 \div 2,7$,

gdzie:

moduł nasycenia MN Kinda:

$$MN = \frac{\text{CaO} - (\text{CaO}_w + 1,65 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7 \times \text{SO}_3)}{2,8 \times (\text{SiO}_2 - \text{SiO}_{2w})}$$

moduł krzemianowy:

$$MK = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

moduł LSF (*Lime Saturation Faktor*):

$$LSF = \frac{\text{CaO}}{2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

moduł glinowy:

$$MG = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Obliczenia wykonano dla kilku rodzajów surowców podstawowych i korekcyjnych stosowanych w trzech zakładach cementowych.

Opierając się na wynikach obliczeń, stwierdzono, że odpad w ilości $2,5 \div 4,5\%$, w zależności od rodzaju surowców podstawowych, może być składnikiem zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Dodatek odpadu w takich ilościach pozwala na uzyskanie zadowalających parametrów chemicznych mieszanki surowcowej do produkcji klinkieru dla cementów marki 32,5 i 42,5. Parametry obliczonych klinkierów portlandzkich charakteryzowały się następującymi właściwościami: LSF – $96,5 \div 98,8$; MN – $0,91 \div 0,94$; MK – $2 \div 2,3$; MG – $2,4 \div 2,7$. Dodatek odpadu powyżej $4,5\%$, ze względu na jego skład chemiczny, a w szczególności wysoką zawartość Al_2O_3 skutkowałby wzrostem MG i obniżeniem MK poniżej wartości zadanej i koniecznością korekcji surowcem krzemonośnym o zawartości SiO_2 powyżej 90% , w ilości $3 \div 4\%$, co z punktu widzenia spiekalności zestawu oraz wpływu na proces wypalania i trwałość wymurówki może być niekorzystne.

4. Podsumowanie

Badania odpadów dennych z kotłów fluidalnych miały charakter wstępny i służyły rozpoznaniu możliwości praktycznego jego wykorzystania. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań składu chemicznego (zawartości podstawowych tlenków oraz zawartości metali ciężkich) można stwierdzić, że badane odpady denne mają skład zbliżony do wykorzystywanych w przemyśle podobnych surowców o wysokiej zawartości SiO_2 , jednakże charakteryzują się stosunkowo

wysoką zawartością Al_2O_3 , co może powodować np. ograniczenie zastosowania tego odpadu w technologii cementu.

Zawartość metali ciężkich w odpadzie nie jest na tyle wysoka, aby dyskwalifikowała jego zastosowanie w produkcji materiałów budowlanych. Badania zawartości metali ciężkich w wyciągu wodnym wykazały przekroczenia wartości granicznych według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. (DzU nr 137, poz. 984), a także Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. (DzU 2005, nr 186, poz. 1553) boru, molibdenu i wanadu, jak również nienormowanego strontu. Z tego względu badany odpad nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w inżynierii lądowej.

Odpady denne, ze względu na znaczne przekroczenia dopuszczalnej ilości siarczanów w wyciągu wodnym, mogą być składowane jedynie na przygotowanych do tego składowiskach, a wprowadzenie ich w sposób bezpośredni do środowiska (np. w inżynierii drogowej) może stanowić poważne zagrożenie skutkujące zasoleniem wód i gruntów – istotnie wpływać na kształtowanie warunków wegetacji pobliskiej roślinności [13]. Może prowadzić to do naruszenia równowagi kationowej i utrudnienia pobierania składników pokarmowych przez rośliny, powodując ich zły wzrost bądź wręcz ich zanik. Skażenie siarczanami wód podziemnych i płynących może dyskwalifikować ich wykorzystanie do celów spożywczych i nawodnień roślinnych.

Wyniki badań własności fizykochemicznych odnośnie zawartości podstawowych tlenków i metali ciężkich oraz przeprowadzone obliczenia wstępnie potwierdzają, że badane odpady denne z instalacji kotła fluidalnego mogą być brane pod uwagę jako składniki zestawu surowcowego w produkcji klinkieru portlandzkiego. Obliczenia wykazały, że, poprzez wprowadzenie do zestawu surowcowego 2,5 ÷ 4,5% wagowych odpadu, w trzech wytypowanych cementowniach można uzyskać założone parametry technologiczne, pozwalające na produkcję klinkieru do cementów podstawowych marki 32,5 i 42,5. Zakładając maksymalny udział surowca odpadowego 4,5%, zawartość składników szkodliwych wprowadzanych z odpadem nie powinna wpłynąć niekorzystnie na proces technologiczny oraz jakość klinkieru.

Orientacyjne ilości badanych odpadów, które można byłoby zagospodarować w wytypowanych cementowniach do produkcji klinkieru portlandzkiego, przedstawiają się następująco:

- cementownia 1: 14,5 tys Mg/rok,
- cementownia 2: 230 tys Mg/rok,
- cementownia 3: 36 tys Mg/rok.

Trzeba zaznaczyć, że ze względu na wysoką zawartość Al_2O_3 odpad ten nie może być stosowany przy produkcji klinkierów wysokich marek o MK powyżej 2,40.

Należy także podkreślić, że z uwagi na inne niż skład chemiczny kryteria technologiczne, takie jak reaktywność zestawu, spiekalność, oddziaływanie na wymurówkę, praktyczne wykorzystanie surowca odpadowego w warunkach konkretnej cementowni wymaga przeprowadzenia wyprzedzających badań i obliczeń, jak również wykonania próby przemysłowej, co pozwoliłoby jednoznacznie zakwalifikować ten surowiec odpadowy do zestawów surowcowych.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że przedstawiona ocena ma charakter wstępny i dotyczy jedynie analizowanych prób odpadów. Założono, że próby są reprezentatywne dla badanych zasobów. Przemysłowe wykorzystanie surowców odpadowych zwykle wymaga przeprowadzenia w każdym indywidualnym przypadku stosownych badań uzupełniających.

Niniejsza publikacja jest efektem realizacji badań w ramach projektu badawczego NCBiR nr ZPB/61/65832/IT2/10.

Literatura

- [1] Piotrowski J., Uliasz-Bocheńczyk A., *Możliwości gospodarczego wykorzystania odpadów z kotłów fluidalnych*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, t. 24, z. 2/1.
- [2] Trybuś T., *Fluidalne spalanie paliw jako metoda ograniczania emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu*, „Ochrona Środowiska” 1995, nr 2, s. 15–18.
- [3] Brylicki W., *Charakterystyka fizykochemiczna odpadów powstających w procesie odsiarczania w kotłach fluidalnych*, [w:] *Materiały II Konferencji „Sorbenty do odsiarczania spalin”*, OPOLWAP SA, Tarnów Opolski 1995.
- [4] Iwanek P., Jelonek I., Mirkowski Z., *Wstępne badania popiołów z kotła fluidalnego w aspekcie ich zagospodarowania*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, t. 24, z. 4/4.
- [5] Kukielka J., *Wykorzystanie popiołów lotnych do budowy dróg*, „Ekoinżynieria” 1998, nr 4, s. 8–11.
- [6] Borowski G., *Możliwości wykorzystania odpadów z energetyki do budowy dróg*, „Inżynieria Ekologiczna” 2010, nr 22, s. 52–62.
- [7] Osiecka E., *Materiały budowlane. Spoiwa mineralne – kruszywa*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
- [8] Kępyś W., *Próba odzysku popiołów lotnych i żużli z instalacji termicznego przekształcania odpadów jako kruszywa sztucznego*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, t. 24, z. 3/3.
- [9] Jackson N.M., Schultz S., Sander P., Schopp L., *Beneficial use of CFG Ash In pavement construction applications*, „Fuel” 2009, No 88, s. 1210–1215.
- [10] Kalarus D., *Źródło metali ciężkich w klinkierze portlandzkim*, [w:] *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*. Red. nauk. J. Duda, K. Szramek, Opole 2010.
- [11] Kurdowski W., *Poradnik technologa przemysłu cementowego*, Arkady, Warszawa 1981.

- [12] P a j ą k T., *Współspalanie odpadów w piecach cementowych a problem powstawania i emisji dioksyn*, [w:] *V Seminarium „Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym”*, Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna w Krakowie, Kamień Śląski 1999, s. 33–41.
- [13] S i u t a J., *Inżynieria ekologiczna w mojej działalności*, Warszawa 2002.

LUCYNA JANECKA
GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI

BOTTOM WASTE FROM FLUIDIZED-BED BOILERS
– PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS, ENVIRONMENTAL RISK ASSESMENT AND DEVELOPMENT POSSIBILITIES
IN THE PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT CLINKER

Keywords: fluidized-bed boilers, bottom wastes, development CCP (UPS), Portland cement clinker production.

The use of fluidised-bed boilers caused the appearance of new wastes of different composition and properties in relation to wastes from conventional boilers. As a result of fuel combustion in fluidized-bed boilers arises by-products, such as: fly ashes, bottom wastes, unburned carbon and unreacted sorbent. Due to the lower combustion temperature and the use of limestone for sulphur oxides neutralization in fluidized bed, fly ashes and bottom wastes from fluidized bed differs significantly from those rising in dust and layered furnaces. In this publication a bottom wastes physico-chemical characteristics, potential risk for natural environment was evaluated and development possibilities in the production of Portland cement clinker were initially evaluated.