

## ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA ODPADU Z INSTALACJI ODSIARCZANIA SPALIN METODĄ PÓLSUCHĄ Z ELEKTROCIEPŁOWNI PRZEMYSŁOWEJ W JANIKOWIE

Marta Plaskacz-Dziuba<sup>1</sup>, Roman Buczkowski<sup>1</sup>, Bartłomiej Igliński<sup>1</sup>,  
Marcin Cichosz<sup>1</sup>, Piotr Dziuba<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zakład Chemicznych Procesów Proekologicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, e-mail: martapl@doktorant.umk.pl; rbucz@chem.umk.pl; iglinski@chem.umk.pl; chemik@chem.umk.pl

<sup>2</sup> Pracownia Genomiki Funkcjonalnej, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, e-mail: pdziuba@doktorant.umk.pl

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki analizy odpadów z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą ang. Novel Intergrated Desulphurisation (NID). Przeprowadzono kompleksową analizę fizykochemiczną, m.in. wykonano analizy zawartości jonów  $\text{SO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (w przeliczeniu na  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), wilgoci,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{R}_2\text{O}_3$  oraz analizy SEM-EDX. Zaprojektowano oryginalną metodę oznaczania siarczanów(IV) przy użyciu titratora potencjometrycznego. Wyznaczono, iż głównym składnikiem obu badanych odpadów był  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a jego zawartość wynosiła dla NID 1 –  $41,24 \pm 0,63\%$ , dla NID 2 –  $45,53 \pm 0,33\%$ . Zawartość  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , którą wyznaczono metodą wagową, wynosiła dla NID 1 –  $8,92 \pm 0,12\%$ , dla NID 2 –  $8,27 \pm 0,08\%$ . Zawartość wilgoci badanych próbek wynosiła około 4%, zawartość  $\text{SiO}_2$  w granicach 8–10%, a zawartość  $\text{R}_2\text{O}_3$  około 1%. Wykazano również, że badane materiały nie są homogeniczne. Na obrazach z elektronowego mikroskopu skaningowego widoczne były nieregularnie występujące aglomeraty o średnicy od 30 do 100  $\mu\text{m}$ . Analizy EDX wykazały, iż pierwiastkami wchodzącymi w skład odpadów NID są tlen, siarka, wapń, chlor, krzem, glin, miedź oraz węgiel.

**Słowa kluczowe:** odsiarczanie spalin metodą półsuchą, instalacja NID, pośrednie miareczkowanie jodometryczne, siarczan(IV) wapnia.

### PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE WASTE FROM INSTALLATION OF SEMI-DRY FLUE GAS DESULFURIZATION OF INDUSTRIAL CHP PLANT IN JANIKOWO

#### ABSTRACT

The paper presents results of the analysis of waste from semi-dry flue gas desulphurisation installation called Integrated Novel Desulphurisation (NID). A comprehensive analysis of the physicochemical properties was conducted, including analyzes of the content of ions  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  (relating to  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), moisture,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{R}_2\text{O}_3$  and SEM-EDX analysis. The original method for the determination of sulphates (IV) using a potentiometric



titrator was designed. Determined that the main component of both studied wastes was  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and its content is for NID 1 –  $41,24 \pm 0,63\%$ , for NID 2 –  $45,53 \pm 0,33\%$ . The content of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which was determined by gravimetric method amounted for the NID 1 –  $8,92 \pm 0,12\%$ , for the NID 2 –  $8,27 \pm 0,08\%$ . The moisture content for both tested materials was about 4%, the content of  $\text{SiO}_2$  was in the range of 8–10%, and  $\text{R}_2\text{O}_3$  content was about 1%. It was also shown that the test material is not homogenous. Images from scanning electron microscope showed that in the waste occurred irregularly agglomerates with a diameter between 30 and 100 microns. EDX analysis revealed that elements constituted NID wastes are oxygen, sulfur, calcium, chlorine, silicon, aluminum, copper and carbon.

**Keywords:** semi-dry flue gas desulphurisation, Novel Integrated Desulphurisation installation, indirect iodometric titration, calcium sulphite.

## WPROWADZENIE

Dwutlenek siarki jest gazem zaliczanym do gazów cieplarnianych, a jego nadmierna emisja przyczynia się do m. in. występowania kwaśnych opadów, degradacji gleb, niszczenia zabytków i powstawania smogu. Odsiarczanie spalin jest zatem istotnym elementem chroniącym środowisko, a dopuszczalna wielkość emisji sprecyzowana jest poprzez prawo międzynarodowe [Lorenz 2005]. Metoda pólucha jest szeroko stosowana do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń z gazów spalinowych. Polega na rozpylaniu wodnej zawiesiny czynnika alkalicznego w strumieniu spalin. Podczas kontaktu sorbentu z gorącymi spalinami zachodzą reakcje wiązania tlenków siarki z sorbentem, połączone z równoczesnym odparowaniem wody. Produkt reakcji występuje w stanie suchym, a jego skład jest zmienny, w zależności od czynników takich jak: rodzaj stosowanego sorbentu, czas kontaktu sorbentu ze strumieniem spalin, skład i rodzaj stosowanego węgla, itp.. Odpad z póluchego odsiarczania spalin nie ma jeszcze zastosowania komercyjnego, ze względu na wysoką zawartość siarczanów(IV), które ulegają utlenieniu do siarczanów(VI) – zatem odpad ten jest materiałem o niestabilnym składzie [Turnock 2001].

Najczęściej odpad jest deponowany na wysypiskach odpadów lub na hałdach na terenach zakładów [Dyguś, Sienkiewicz 2014], co jednak jest rozwiązaniem niekorzystnym z punktu widzenia zarówno środowiska, jak i przedsiębiorców, którzy ponoszą koszty takich działań [Grzesiak, Grobela, Motała 2006]. Według Trzepieczyńskiej [1997] odpad z wysoką zawartością półwodnego siarczanu(IV) wapnia można wykorzystać do regulacji czasu wiązania cementu, do produkcji betonu komórkowego oraz jako składnik spoiw mieszanych, żużlowo-wapienno-siarczanowych. Odpady różnią się między sobą składem jakościowym i ilościowym, w zależności od miejsca i czasu pochodzenia. Z tego względu, pierwszym krokiem w kierunku badań nad zastosowaniem zużytego sorbentu z instalacji odsiarczania spalin metodą pólucha było wyznaczenie składu materiału oraz określenie najlepszej i najszybszej metody oznaczania siarczanów(IV) – głównego składnika odpadu. Pólucha metoda odsiarczania jest bardziej ekonomiczna w eksploatacji w stosunku do metody mokrej



ze względu na znacznie mniejsze zużycie wody. Skuteczność odsiarczania obu metod dochodzi nawet do 95%, jednak odpad z metody mokrej (syntetyczny  $\text{CaSO}_4$ ), który jest używany jako substytut naturalnego siarczanu(VI) wapnia znajduje nabywców. Problem zagospodarowania odpadu sprawia, że pomimo niższych kosztów budowy i eksploatacji linii technologicznej, metoda pólucha jest niechętnie wykorzystywana [Zaremba i in. 2008].

Dalsze badania umożliwią znalezienie sposobu zagospodarowania odpadu z instalacji póluchowego odsiarczania spalin z elektrociepłowni przemysłowej w Janikowie. Pierwszy krok w tym kierunku stanowi potwierdzenie efektywności metod analitycznych umożliwiających wykonanie analizy fizykochemicznej.

Głównym celem pracy było oznaczenie zawartości jonów  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , wilgoci,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{R}_2\text{O}_3$  oraz wyznaczenie jakościowego składu pierwiastkowego, a także topografii powierzchni próbek przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej z detektorem EDX.

## METODYKA BADAWCZA

### Próbki

Do analizy pobrano dwie próbki odpadu z instalacji odsiarczania spalin metodą póluchą Novel Integrated Desulphurisation (NID) – pod nazwami NID 1 oraz NID 2. Odpad NID 1 pobrano dnia 9 listopada 2013 r., o godz. 15<sup>00</sup>, a NID 2 – dnia 10 listopada 2013 r. o godz. 8<sup>00</sup>. Odpady pochodzą z Elektrociepłowni Zakładu Soda Polska Ciech – Zakład Produkcyjny Janikosoda w Janikowie. Odpady te są jednorodnym białym puszystym proszkiem (rys. 1), bez zlepieńców, bez pylistych frakcji, nie wydzielającym zapachu, częściowo rozpuszczalnym w wodzie (z odczynem alkalicznym,



**Rys. 1.** Odpad z instalacji odsiarczania spalin New Integrated Desulphurisation  
**Fig. 1.** Waste from flue gas desulphurisation installation New Integrated Desulphurisation



barwi fenoloftaleinę), częściowo rozpuszczalnym w rozcieńczonym kwasie solnym (z wydzielaniem dwutlenku siarki i zmianą zabarwienia roztworu z bezbarwnego na żółtawy). Odpad uzyskiwany w metodzie półsuchej składa się głównie z siarczanu(IV) wapnia –  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (15–75%), siarczanu(VI) wapnia –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2–30%), nieprzereagowanego tlenku wapnia i wodorotlenku wapnia –  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0–25%), kamienia wapiennego –  $\text{CaCO}_3$  (1–30%), chlorku wapnia –  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1–15%), wilgoci (1–10%) i innych (np. chlorków, siarczanów, krzemianów sodu, potasu, magnezu, żelaza, glinu) [Szokin, Kraszeninnikov 1975; Bukowski i in. 1978; Te Pang Hou 1942].

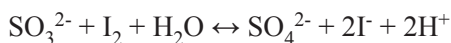
## Procedury analityczne

W niniejszej pracy oznaczono:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , wilgoć,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{R}_2\text{O}_3$  oraz wykonano analizy SEM-EDX z wykorzystaniem aparatu produkcji LEO Electron Microscopy Ltd, Anglia, model 1430 VP z 2001 roku ze spektrometrem rentgenowskim Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 produkcji Bruker AXS, Niemcy z 2008 roku. Wykonanie analizy fizykochemicznej oraz sprecyzowanie najbardziej optymalnych warunków przeprowadzenia metod analitycznych jest niezbędne do tego, by w dalszej kolejności prowadzić badania nad zastosowaniem odpadu z NID.

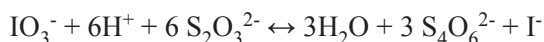
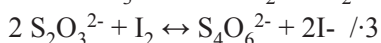
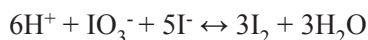
## Oznaczanie $\text{SO}_3^{2-}$

Jodometryczne oznaczanie siarczanów(IV) stanowi metodę szeroko wykorzystywaną [Hermanowicz W. i in. 1999]. W metodzie oznaczania siarczanów(IV) w wodach przemysłowych, przyjętej w Normach Brytyjskich [British Standards 2690: Part 2 1965], zaleca się zakwaszenie próbki badanej, dodanie nadmiaru mianowanego roztworu  $\text{KIO}_3$ -KI i odmiareczkowanie jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Ten sam sposób postępowania zalecany jest przez Society for Analytical Chemistry [Standardised and Recommended Methods of Analysis 1973].

Oznaczanie siarczanów(IV) pośrednią metodą jodometryczną polega na utlenieniu ich w kwaśnym środowisku roztworem jodu. Siarczany(IV) w roztworze kwaśnym redukują jod do jodków, a same utleniają się do siarczanów(VI) [Hermanowicz i in. 1999].



Miareczkowanie tiosiarczanu metodą jodometryczną [Minczewski, Marczenko 2001] polega na wykorzystaniu reakcji:

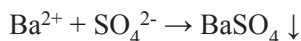




W badaniach zastosowano następującą procedurę oznaczenia siarczanów(IV). Do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wprowadzano 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego jodanu potasu (o stężeniu 2,0076 g/dm<sup>3</sup>), 2 g jodku potasu, 150 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 7 cm<sup>3</sup> 5 M kwasu solnego oraz wprowadzano ilościowo odważkę badanego materiału o masie około 50 mg. Roztwór w zlewce mieszano szklanym mieszadłem magnetycznym w ciągu dwóch minut. Do wykonania oznaczenia na titratorze zaprojektowano specjalną metodę analizy. W oznaczeniach jodometrycznych stosowano kombinowaną elektrodę platynową Metrohm, a wykonywano je na titratorze potencjometrycznym 736 GP Titrino, firmy Metrohm Ltd. [Short instruction for use...].

### Oznaczanie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Metoda polega na strącaniu jonów siarczanowych chlorkiem baru ze środowiska rozcieńczonego kwasu solnego, zgodnie z reakcją:



a także odsączeniu, przemyciu, wyprażeniu i zważeniu otrzymanego osadu w postaci BaSO<sub>4</sub>. W środowisku 0,1 M kwasu solnego rozpuszczalność BaSO<sub>4</sub> wynosi ok. 1 mg w 100 cm<sup>3</sup>. Obecność niewielkiego nadmiaru jonów Ba<sup>2+</sup> znacznie obniża rozpuszczalność BaSO<sub>4</sub>. Strącanie osadu w roztworze 0,05 – 0,1 M HCl wobec nadmiaru jonów baru prowadzi do całkowitego wydzielenia jonów siarczanowych z roztworu [Minczewski, Marczenko 2001].

Roztwór, z którego strąca się siarczany(VI), nie powinien zawierać innych anionów, które mogą tworzyć z jonami baru trudno rozpuszczalne związki, takie jak na przykład chromiany(VI) bądź szczawiany [Minczewski, Marczenko 2001].

W badaniach zastosowano następującą procedurę oznaczenia SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Do zlewki odmierzano taką ilość badanego roztworu, aby zawartość w nim siarczanów(VI) wynosiła 10–100 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w objętości 200 cm<sup>3</sup>. Badaną próbkę zakwaszano 4 cm<sup>3</sup> 5-cio molowego kwasu solnego oraz doprowadzono do wrzenia. Przygotowywano 10-cio procentowy roztwór chlorku baru w kolbie miarowej o objętości 100 cm<sup>3</sup>. W tym celu pobierano 10 g chlorku baru cz. d. a. (BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O o masie molowej 244,31 g/mol, producent: Polskie Odczynniki Chemiczne) oraz uzupełniano wodą destylowaną do kreski. Następnie, przy ciągłym mieszaniu dodawano kroplami 20–30 cm<sup>3</sup> (w zależności od ilości siarczanów(VI) w próbce) 10% roztworu chlorku baru.

Ciecz utrzymywano w temperaturze 80–90 °C przez około 4 godziny. Próbkę pozostawiano w temperaturze pokojowej do następnego dnia. Następnie odsączano osad przez twardy ilościowy sączek bezpopiołowy (o gęstości 84 g/m<sup>2</sup>, producent Munktell) i przemywano małymi porcjami gorącej wody destylowanej do zaniku reakcji na chlorki, czyli gdy w przesączu, po dodaniu kilku kropel AgNO<sub>3</sub> nie następowało zmętnienie roztworu. Sączek wraz z osadem przenoszono do porcelanowego tygla, uprzednio wyprażonego w 800 °C do stałej masy. Zawartość tygla spalano w możliwie niskiej temperaturze. Następnie tygiel wyprażano w temperaturze 800 °C do stałej masy.



Stężenie siarczanów(VI) w mg/dm<sup>3</sup> obliczano korzystając ze wzoru:

$$x = \frac{a \cdot 0.4114 \cdot 1000}{V}$$

gdzie:  $a$  – masa zważonego osadu siarczanu(VI) baru [mg],  
0,4114 – współczynnik przeliczeniowy z BaSO<sub>4</sub> na SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
 $V$  – objętość roztworu badanego użytego do oznaczania [cm<sup>3</sup>].

Objętość chlorku baru podana w procedurze powyżej została dobrana indywidualnie do badań nad odpadem NID, dlatego objętość BaCl<sub>2</sub> dodawana w trakcie analiz, różni się od ilości podawanej w danych literaturowych (nadmiar jonów barowych według danych literaturowych powinien wynosić 10–20%) [Minczewski, Marczenko 2001].

### Oznaczanie wilgoci

Do oznaczenia wilgoci, badane próbki o masie 5 g poddano suszeniu w temperaturze 105 °C do stałej masy.

### Oznaczanie SiO<sub>2</sub> oraz oznaczanie R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Odważano 1 g odpadu NID, następnie przenoszono do parownicy. Dodawano 30 cm<sup>3</sup> 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Całość odparowywano do sucha na łaźni wodnej. Kolejno dwukrotnie dodawano 5 cm<sup>3</sup> 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego, ponownie odparowywano do sucha. Suchą pozostałość w parownicy zalewano gorącą wodą, a także przesączano przez miękki sączek. Sączek suszono, spalono na płytce oraz prażono w piecu przez 2 godziny w temperaturze 1000 °C. Osad traktowano jako krzemionkę. Przesącz (ok. 250 cm<sup>3</sup>) pozostawiano do dalszych oznaczeń. Z przesączu pobierano po dwie próby o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Dodawano 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego(V), a następnie ogrzewano do wrzenia, aby utlenić Fe<sup>2+</sup> do Fe<sup>3+</sup>. Strącano na gorąco osad wodorotlenków za pomocą 5% roztworu amoniaku w obecności wskaźnika – czerwieni metylowej do zamiany barwy na żółtą. Po upływie 15 minut osad odsączano przez miękki sączek. Następnie sączek suszono, spalano i prażono w tyglu porcelanowym w temperaturze 900 °C [Minczewski, Marczenko 2001].

### Analiza SEM-EDX

Analizę SEM – EDX dwóch próbek odpadu z instalacji odsiarczania spalin wykonano za pomocą urządzenia produkcji LEO Electron Microscopy Ltd, Anglia, model 1430 VP z 2001 roku. Zbadano topografię powierzchni każdej z próbek NID 1 oraz NID 2. Ponadto, w celu bardziej szczegółowej charakterystyki próbek, wykorzystano detektor elektronów wtórnych, a powierzchnia skanowania za każdym



razem została oznaczona zieloną ramką. Próbki zbadano także za pomocą spektrometru rentgenowskiego Quantax200 z detektorem XFlash 4010 produkcji Bruker AXS, wyprodukowanego w Niemczech w 2008 roku, umożliwiającego określenie składu ilościowego.

## WYNIKI

### Potwierdzenie skuteczności metody jodometrycznej – oznaczanie siarczanu(IV) wapnia

Przeprowadzono analizę czystego, uprzednio zsyntetyzowanego [Supniewski J. 1958] i wysuszonego siarczanu(IV) wapnia metodą pośredniego miareczkowania jodometrycznego, w celu sprawdzenia czy metoda została odpowiednio zaprojektowana do oznaczania zawartości  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w badanym odpadzie. Wykonano pięć prób dla każdej badanej substancji. Otrzymane wyniki zawartości  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zestawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Zawartość procentowa  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w zsyntetyzowanym siarczanie(IV) wapnia  
**Table 1.** The percentage content of  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  synthesized calcium sulphite

L.p.	Zawartość $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]
Próba 1	98,78
Próba 2	99,11
Próba 3	99,06
Próba 4	99,33
Próba 5	99,16
Średnia	$99,09 \pm 0,20$

Średnia zawartość  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wynosiła  $99,09 \pm 0,20\%$ . Potwierdzono, iż metoda pośredniego miareczkowania jodometrycznego jest odpowiednia do oznaczania jonów siarczanowych(IV).

### Oznaczanie siarczanów(IV) wapnia w NID

Analizy wykonano w celu wyznaczenia zawartości procentowej  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w badanych próbach NID 1 i NID 2. Wykonano po trzy oznaczenia zawartości  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dla obu badanych prób. Otrzymane wyniki zawartości  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zestawiono w tabeli 2.

Zawartość  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w analizowanym odpadzie NID wynosi odpowiednio dla NID 1 –  $41,24 \pm 0,63$ , a dla NID 2 –  $45,53 \pm 0,33$ .



**Tabela 2.** Zawartość  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w odpadzie NID 1 oraz NID 2**Table 2.**  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  content in wastes NID 1 and NID 2

L.p.	Zawartość $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w NID 1 [%]	Zawartość $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w NID 2 [%]
Próba 1	41,88	45,51
Próba 2	40,62	45,87
Próba 3	41,22	45,21
Średnia	$41,24 \pm 0,63$	$45,53 \pm 0,33$

### Oznaczanie siarczanów(VI) wapnia w NID

Analizy wykonano w celu wyznaczenia zawartości procentowej  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w badanych próbach NID 1 i NID 2. Wyniki podano w przeliczeniu na zawartość procentową dwuwodnego siarczanu(VI) wapnia w odpadzie NID. Wykonano po trzy oznaczenia zawartości  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dla obu badanych prób. W tabeli 3 zestawiono otrzymane wyniki.

Zawartość  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w analizowanym odpadzie NID wynosi odpowiednio dla NID 1 –  $8,92 \pm 0,12\%$ , a dla NID 2 –  $8,27 \pm 0,08\%$

### Oznaczanie wilgoci w NID

Zważono około 5 g każdej badanej substancji. Suszono w  $105^\circ\text{C}$ , aż do uzyskania stałej masy. Po wysuszeniu substancja jaśnieje. Wykonano po trzy próby dla każdego odpadu. W tabeli 4 zestawiono wyniki oznaczeń.

Wilgoć badanych próbek wynosiła odpowiednio:  $4,03 \pm 0,04\%$  dla NID 1 oraz  $3,88 \pm 0,03\%$  dla NID 2.

### Oznaczanie $\text{SiO}_2$ oraz $\text{R}_2\text{O}_3$ w NID

Wykonano oznaczenia zawartości krzemionki oraz tlenków żelaza i glinu w badanych próbach NID 1 i NID 2. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 5.

Dla odpadu NID 1 zawartość  $\text{SiO}_2$  wynosi  $10,19\%$ , natomiast dla odpadu NID 2 –  $8,13\%$ . Łączny skład tlenków dla NID 1 jest równy  $0,89\%$ , z kolei dla NID 2 wynosi on  $0,72\%$ .

### Analiza SEM-EDX

Wykonano po trzy analizy SEM-EDX obu badanych próbek. Przykładowe analizy SEM oraz widma ze zidentyfikowanymi liniami poszczególnych pierwiastków zamieszczono na rysunkach 2 i 3.

Badanie odpadu NID 1 oraz NID 2 Skaningowym Mikroskopem Elektronowym przeprowadzono z użyciem detektora elektronów wtórnych SE (Secondary Electrons)



**Tabela 3.** Zawartość  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w odpadzie NID 1 oraz NID 2**Table 3.**  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  content in wastes NID 1 and NID 2

L.p.	Zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w NID 1 [%]	Zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w NID 2 [%]
Próba 1	8,82	8,36
Próba 2	9,06	8,21
Próba 3	8,89	8,25
Średnia	$8,92 \pm 0,12$	$8,27 \pm 0,08$

**Tabela 4.** Zawartość wilgoci w odpadzie NID 1 i NID 2**Table 4.** Moisture content in wastes NID 1 and NID 2

L.p.	Zawartość wilgoci w NID 1 [%]	Zawartość wilgoci w NID 2 [%]
Próba 1	4,04	3,91
Próba 2	3,99	3,85
Próba 3	4,06	3,87
Średnia	$4,03 \pm 0,04$	$3,88 \pm 0,03$

**Tabela 5.** Zawartość  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{R}_2\text{O}_3$  w NID 1 oraz NID 2**Table 5.**  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{R}_2\text{O}_3$  content in wastes NID 1 and NID 2

Lp.	Badany związek	Zawartość $\text{SiO}_2$ [%]	Zawartość $\text{R}_2\text{O}_3$ [%]
Próba 1	NID 1	10,19	0,89
Próba 2	NID 2	8,13	0,72

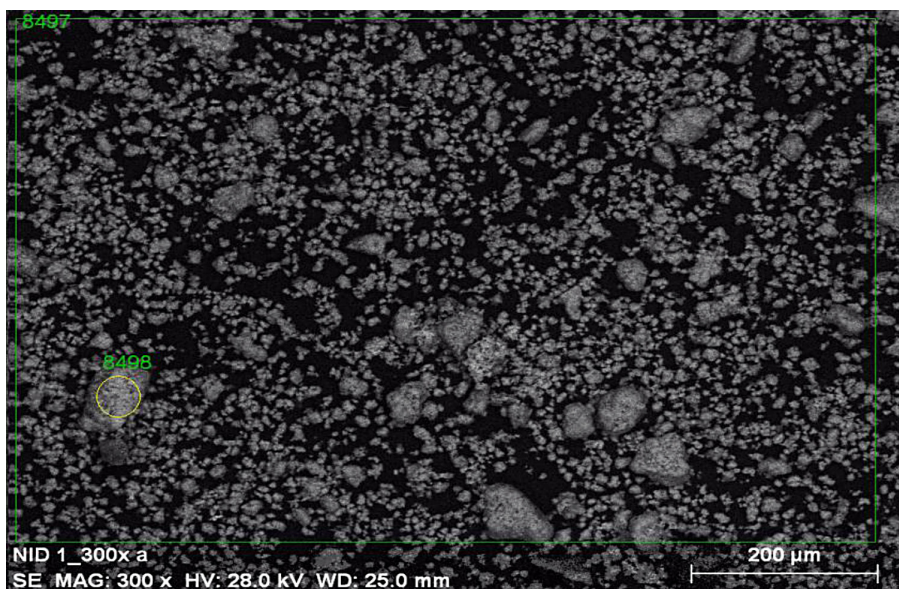
oraz spektrometru rentgenowskiego, przy 300-krotnym powiększeniu, z napięciem przyspieszającym (HV) 28,0 kV. Zastosowano elektroniczny przesuw obrazu 200  $\mu\text{m}$  z odległością roboczą (WD) 25,0 mm z rozdzielczością 1024×768 pixeli.

Na rysunku 2 przedstawiono obraz z mikroskopu elektronowego odpadu NID 1 analiza nr 1. Zieloną ramką oznaczono obszary, z powierzchni których wykonywana była analiza EDX. Dane uzyskane z punktów 8497 oraz 8498 (zaznaczonych na rys. 2) zostały umieszczone w tabeli 6. Zróżnicowana zawartość procentowa wykrytych pierwiastków zależy od punktu, na którym dokonywane było badanie. Na rysunku 3 przedstawiono widmo ze zidentyfikowanymi liniami poszczególnych pierwiastków odpadu NID 1 w analizie I.

Zawartość procentowa każdego z wyznaczonych w próbce 1 odpadu NID 1, pierwiastków jest różna w zależności od miejsca, w którym dokonywane było skanowanie powierzchni danego punktu. Wskazuje to na brak homogeniczności odpadu pochodzącego z pól suchej metody odsiarczani spalin NID 1.

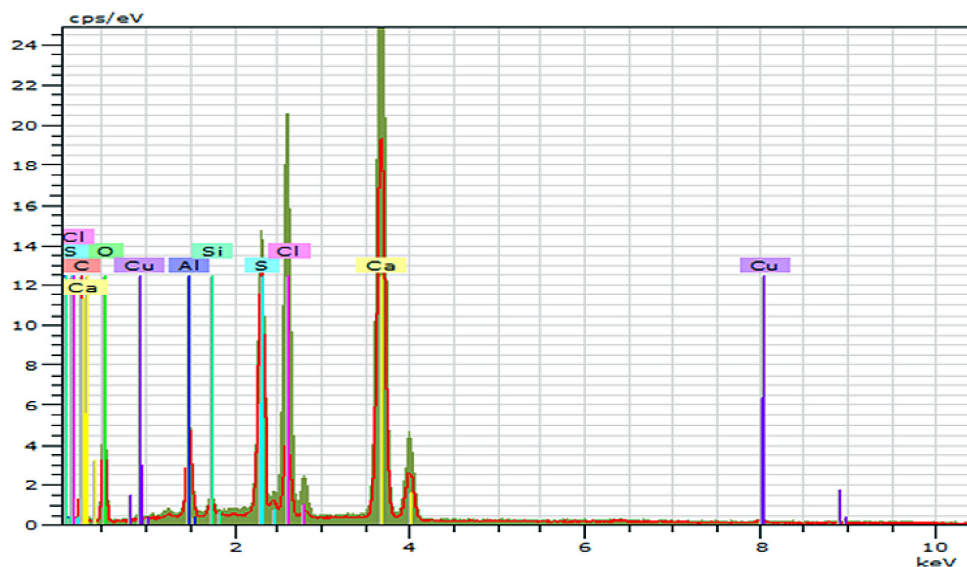
Na rysunku 4 przedstawiono obraz z mikroskopu elektronowego odpadu NID 2 analiza nr 1. Zieloną ramką oznaczono obszary, z powierzchni których wykonywana była analiza EDX.





Rys. 2. Obraz SEM EDX odpadu NID 1 (analiza I)

Fig. 2. Sem EDX image of NID 1 waste (analysis I)



Rys. 3. Widmo ze zidentyfikowanymi liniami poszczególnych pierwiastków odpadu NID 1 (analiza I)

Fig. 3. The spectrum of the identified lines of individual elements in waste NID 1 (analysis I)

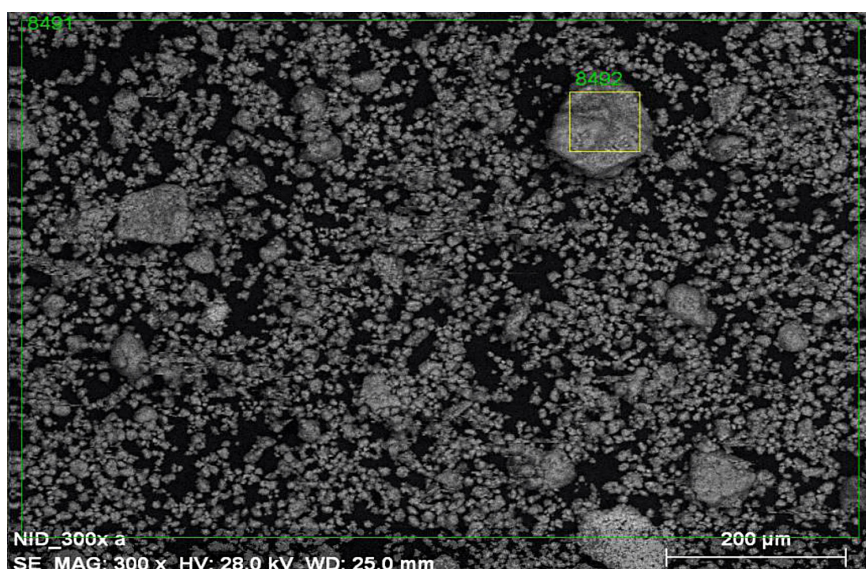


**Tabela 6.** Zawartość procentowa pierwiastków wchodzących w skład odpadu NID 1 (analiza I)  
**Table 6.** The percentage content of elements contained in waste NID 1 (analysis I)

Pierwiastek	Analiza nr 8497	Analiza nr 8498	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
C	9,36	3,91	6,63	3,85
O	58,15	53,29	55,72	3,44
Al	3,36	2,38	2,87	0,69
Si	0,44	0,42	0,43	0,02
S	7,15	5,56	6,35	1,12
Cl	2,74	9,74	6,24	4,95
Ca	18,30	24,27	21,29	4,22
Cu	0,51	0,43	0,47	0,06

Dane z punktów 8491 oraz 8492 (zaznaczonych na rys. 4) zostały umieszczone w tabeli 7. Zróżnicowana zawartość procentowa wykrytych pierwiastków zależy od punktu, na którym dokonywane było badanie. Na rysunku 5 przedstawiono widmo ze zidentyfikowanymi liniami poszczególnych pierwiastków odpadu NID 2 w analizie I.

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z detektorem SE oraz spektrometrem rentgenowskim EDX, posłużył do zidentyfikowania pierwiastków wchodzących w skład odpadu NID 1 oraz NID 2. Każda próba badana była trzykrotnie, za każdym razem w dwóch punktach, stąd różnice w składzie procentowym wykrytych pierwiastków.



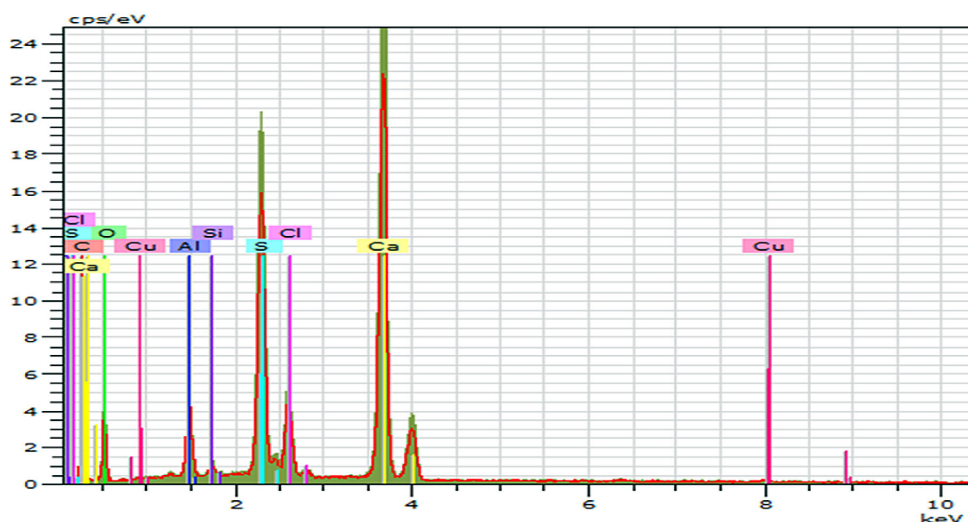
**Rys. 4.** Obraz SEM EDX odpadu NID 2 (analiza I)

**Fig. 4.** Sem EDX image of NID 1 waste (analysis I)



**Tabela 7.** Zawartość procentowa pierwiastków wchodzących w skład odpadu NID 2 (analiza I)  
**Table 7.** The percentage content of elements contained in waste NID 2 (analysis I)

Pierwiastek	Analiza nr 8491	Analiza nr 8492	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
C	6,07	3,16	4,62	2,05
O	57,21	55,83	56,52	0,98
Al	2,92	2,82	2,87	0,07
Si	0,46	0,53	0,50	0,05
S	8,17	9,64	8,91	1,04
Cl	2,86	3,16	3,01	0,21
Ca	21,83	24,46	23,15	1,86
Cu	0,49	0,39	0,44	0,07



**Rys. 5.** Widmo z liniami zidentyfikowanymi poszczególnych pierwiastków odpadu NID 2 (analiza I)

**Fig. 5.** The spectrum of the identified lines of individual elements in waste NID 2 (analysis I)

Zgodnie z wynikami z SEM EDX pierwiastkami wchodzącymi w skład odpadu NID 1 oraz NID 2 są: węgiel, tlen, glin, krzem, siarka, chlor, wapń oraz miedź. Duża zawartość węgla wynika z faktu, iż badany proszek został umieszczony na naklejce węglowej, naklejonej na stoliku w komorze mikroskopu.

SEM EDX jest metodą półilościową, która pozwala jedynie na potwierdzenie składu pierwiastkowego badanej próby na skanowanej powierzchni. Dzieje się tak ze względu na nakładanie się linii widmowych pierwiastków występujących w badanych materiałach. Z tego względu dokładny odczyt zawartości procentowych pierwiastków



jest niemożliwy przy użyciu tej metody. Wyniki badań próbek odpadów przedstawiono w tabelach 8 i 9.

Na podstawie danych w tabelach 8 i 9 można stwierdzić, iż pierwiastkami o największej zawartości są: tlen – ok. 60%, wapń – ok. 20% oraz siarka ok. 10%, tworzące siarczan(IV) wapnia. Wyniki potwierdziły, że uzyskany skład pierwiastkowy jest zgodny z podawanym w literaturze.

**Tabela 8.** Skład pierwiastkowy NID 1

**Table 8.** Composition of elements in NID 1

Pierwiastek	Analiza 1 [%]	Analiza 2 [%]	Analiza 3 [%]	Wartość średnia [%]	Odchylenie standardowe
C	6,63	4,72	5,30	5,55	3,27
O	55,72	57,26	58,13	57,04	2,15
Al	2,87	2,08	1,94	2,30	0,46
Si	0,43	0,48	0,33	0,41	0,08
S	6,35	8,38	8,18	7,64	1,04
Cl	6,24	2,72	2,97	3,98	1,89
Ca	21,29	23,97	22,72	22,66	3,79
Cu	0,47	0,39	0,43	0,43	0,05

**Tabela 9.** Skład pierwiastkowy NID 2

**Table 9.** Composition of elements in NID 2

Pierwiastek	Analiza 1 [%]	Analiza 2 [%]	Analiza 3 [%]	Wartość średnia [%]	Odchylenie standardowe
C	4,62	2,33	4,15	3,70	2,01
O	56,52	49,81	50,03	52,12	4,79
Al	2,87	3,07	5,28	3,74	0,13
Si	0,50	0,59	0,35	0,48	0,06
S	8,91	9,53	7,47	8,64	1,64
Cl	3,01	3,03	7,99	4,68	2,62
Ca	23,15	31,18	24,21	26,18	5,53
Cu	0,44	0,47	0,52	0,48	0,05

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzono analizę zawartości jonów siarczanowych(IV), siarczanych(VI), zawartości wilgoci, zawartości krzemionki oraz tlenków żelaza i glinu dla dwóch próbek odpadu z instalacji odsiarczania spalin NID w elektrociepłowni przemysłowej w Janikowie. Wyznaczono również topografię powierzchni za pomo-



**Tabela 10.** Zawartość oznaczanych składników w odpadzie NID 1 i NID 2**Table 10.** Content of determined components in wastes NID 1 and NID 2

Material	Zawartość $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [%]	Zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%]	Zawartość wilgoci [%]	Zawartość $\text{SiO}_2$ [%]	Zawartość $\text{R}_2\text{O}_3$ [%]
NID 1	41,24 ± 0,63	8,92 ± 0,12	4,03 ± 0,04	10,19	0,89
NID 2	45,53 ± 0,33	8,27 ± 0,08	3,88 ± 0,03	8,13	0,72

cą skaningowego mikroskopu elektronowego. Wykonane analizy EDX umożliwiły także określenie składu pierwiastkowego. Zawartość poszczególnych składników w badanych próbkach odpadu przedstawiono w tabeli 10.

Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że składnik, którego zawartość jest najwyższa w badanych odpadach to siarczan(IV) wapnia, a wynosi ona odpowiednio 41,24±0,63 dla NID 1 oraz 45,53±0,33 dla NID 2. Zawartość siarczany(VI) wapnia w badanych próbkach wynosi 8,92%±0,12 dla NID 1 oraz 8,27%±0,08 dla NID 2. Odpady charakteryzuje zawartość wilgoci około 4%, zawartość krzemionki na poziomie 8–10% oraz zawartość tlenków żelaza i glinu około jednego procenta. Analiza skaningowym mikroskopem elektronowym wykazała, że odpady NID 1 i NID 2 nie są materiałami homogenicznymi. Na obrazach z mikroskopu zauważono nieregularnie występujące aglomeraty o średnicy od 30 do 100 µm. W NID 1 aglomeraty są mniejsze w porównaniu do NID 2, ale występują częściej i mają nieregularny, lekko kulisty kształt. Analiza EDX umożliwiła zidentyfikowanie pierwiastków, z których składają się proszki oraz aglomeraty. Pierwiastkami wchodzącymi w ich skład są głównie tlen, siarka oraz wapń. Ponadto w obu badanych próbkach znajduje się chlor, krzem, glin, miedź oraz węgiel. Zawartość węgla w analizach EDX, obejmujących całą widoczną na obrazach powierzchnię jest większa, ponieważ badany proszek umieszczany był na naklejkach węglowych. Analiza SEM-EDX nie daje informacji o stopniu utlenienia siarki, dlatego nie można stwierdzić czy w skład aglomeratów wchodzi siarczan(IV), siarczany(VI) wapnia czy obie sole.

Opracowana metoda analityczna umożliwiła efektywne badania zawartości jonów siarczanowych(IV) w zsyntetyzowanym siarczanie(IV) wapnia. Średnia zawartość, w przeliczeniu na  $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wyniosła 99,09±0,20%. Analizy zawartości jonów siarczanowych(IV) były powtarzalne, zarówno dla  $\text{CaSO}_3$ , jak i dla NID 1 oraz NID 2. Badania potwierdziły, że metoda pośredniego miareczkowania jodometrycznego oraz zaprojektowana metoda do oznaczania jonów siarczanowych(IV) są odpowiednie również do oznaczeń jonów siarczanowych(IV) w badanych odpadach.

## Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach projektu „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów V edycja”, realizowanego w ramach Działania 8.2 Transfer wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



(PO KL) i finansowany jest ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej (EFS), budżetu państwa oraz budżetu województwa kujawsko-pomorskiego.

## PIŚMIENNICTWO

1. British Standards 2690: Part 2. 1965. London.
2. Bukowski A. i in., 1978. Soda i produkty towarzyszące. WNT, Warszawa.
3. Dyguś K.H., Sienkiewicz J., 2014. Roślinność na składowisku odpadów posodowych w Janikowie po 13 latach rekultywacji. *Inżynieria Ekologiczna* 36, 65–97.
4. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., 2006. Zmniejszenie negatywnych skutków deponowania w środowisku odpadów z instalacji odsiarczania spalin. *Progress in Plant Protection – Postępy w Ochronie Roślin* 46(2).
5. Hermanowicz W. i in., 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa.
6. Ion-Selective Electrodes, Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland.
7. Lorenz U., 2005. Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania. *Mat. Szkoły Eksploatacji Podziemnej. Sympozja i Konferencje nr 64*. Wyd. Instytut GSMiE PAN, Kraków, 97–112.
8. Metrosensor Electrodes. Electrodes for Ion Analysis, Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland.
9. Minczewski J., Marczenko Z., 2001. *Chemia analityczna. Chemiczne metody analizy ilościowej*. Tom 2. PWN, Warszawa.
10. Short instruction for use, 8.736.1023, Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland.
11. Supniewski J., 1958. *Preparatyka nieorganiczna*. PWN, Warszawa.
12. Szokin I.N., Kraszeninnikov S.A., 1975. *Tekhnologia sody*. Khimia, Moskwa.
13. Te Pang Hou, 1942. *Manufacture of Soda*. Reinhold Publishing Corporation, New York.
14. The Society for Analytical Chemistry, *Standardised and Recommended Methods of Analysis*. 1973. London, p. 463.
15. Trzepierzynska I., 1997. Charakterystyka i możliwość utylizacji odpadów z odsiarczania spalin, *Ochrona Środowiska* 1(64).
16. Turnock D, 2001. Environmental problems and policies in East Central Europe: A changing agenda, *GeoJournal* 54, 485–505.
17. Zaremba T., Hehlmann J., Mokrosz W., Stapiński G., Szwalikowska A., 2008. Otrzymywanie i właściwości spoiw siarczynowych i anhydrytowych z odpadów z półsuchej metody odsiarczania spalin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 24.