

EWA STRZAŁKOWSKA*

Charakterystyka mineralno-geochemiczna popiołów i żużli powstałych ze spalania węgla na przykładzie Elektrowni Łaziska

Słowa kluczowe

Popiół lotny, żużel, pierwiastki śladowe, skład fazowy, skład granulometryczny

Streszczenie

W ramach artykułu przedstawiono rezultaty badań popiołów i żużli powstałych ze spalania węgla w Elektrowni Łaziska. Oznaczono skład fazowy i granulometryczny badanych odpadów. Zbadano także koncentrację wybranych pierwiastków toksycznych, tj. As, Cd, Zn, Pb, Cr. Uzyskane wyniki badań pozwolą w dalszym etapie określić zależności pomiędzy składem mineralno-geochemicznym popiołów i żużli a zawartością i rodzajem składników organicznych i nieorganicznych w węglu.

Wprowadzenie

W wyniku spalania węgla w elektrowniach tworzą się znaczne ilości odpadów paleniskowych. Ogółem w roku 2000 wytworzono 19,3 mln ton odpadów, z czego 4,6 mln ton stanowią popioły, 2,5 mln ton żużle, reszta zaś to mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych oraz inne odpady stałe z wapniowych metod odsiarczania spalin (Rocznik Statystyczny 2001). Tak znaczące ilości odpadów paleniskowych stwarzają jeden z ważniejszych problemów związanych z ochroną środowiska naturalnego. Ponad 95% popiołów wychwytyują elektrofiltry lub inne urządzenia odpylające, a następnie wykorzystywane są na potrzeby górnictwa (Kanafek, Fojcik 1998; Klimas 1994; Palarski, Plewa 1999; Ratajczak 1999), a także produkcji materiałów budowlanych (Bastian, Brylska i in.

* Mgr inż., Wydział Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, Gliwice.

2002; Jarema-Suchorowska 1996; Pachowski 1976). Popioły, które ze względu na swe właściwości nie mogą być wykorzystane do celów gospodarczych, deponowane są na składowiskach, powodując degradację krajobrazu oraz zanieczyszczając wody gruntowe, glebę i powietrze. W celu rozwiązania tego problemu od wielu lat prowadzone są badania mające na celu określenie szkodliwego wpływu odpadów elektrownianych na środowisko (Adamek, Kobus 1996; Grabowska, Sowa 1996; Grochowicz, Korytkowski 1997; Jarema-Suchorowska, Łaszczczyk; Kucowski, Laudyn, Przekwas 1994; Lorenz 1999; Palarski, Plewa, Babczyński 2002; Pozzi i in. 2000; Smołka-Danielowska 2000; Wilk 1999).

Szkodliwy wpływ odpadów paleniskowych na środowisko zależy m.in. od ich składu mineralno-chemicznego i granulometrycznego oraz ich właściwości filtracyjnych i morfologii ziaren (Kucowski, Laudyn, Przekwas 1994).

Odpady paleniskowe, powstające w wyniku spalania węgla, stanowią pod względem chemicznym mieszaninę wieloskładnikową. Ich podstawowymi składnikami są głównie glinokrzemiany oraz tlenki: żelaza wapnia, magnezu i potasu. Pozostałe pierwiastki, takie jak: sód, fosfor, siarka, tytan występują w ilościach od 0,1 do 2,0% (Adamek, Kobus 1996; Kucowski, Laudyn, Przekwas 1994; Manz 1999).

Głównymi składnikami decydującymi o sile zagrożenia środowiska wodnego w rejonie składowisk są w popiołach lotnych jony chlorkowe i siarczanowe (Grabowska, Sowa 1996; Smołka-Danielowska 2000; Szczepańska, Krawczyk 1993). Istotną z punktu widzenia zagrożenia wód podziemnych jest także zawartość w odpadach pierwiastków śladowych i promieniotwórczych, powszechnie uważanych za mutagenne, a więc bezpośrednio zagrażające ludziom (Clarke, Sloss 1996; Staisz i in. 1999; Swain, Goodarzi 1995; Zajusz-Zubek 1999).

Zachowanie poszczególnych pierwiastków śladowych w procesie spalania węgla zależy od form ich występowania w węglu, powinowactwa do organicznej lub mineralnej substancji oraz warunków spalania. Zaobserwowano, że w najwyższych stężeniach w strumieniu zanieczyszczeń opuszczającym palenisko znajdują się takie metale, jak: As, Sb, Ni, Se i Zn. Ich szkodliwość jest tym większa, im bardziej wchodzi one w skład najmniejszych cząstek, które łatwo przechodzą przez urządzenia odpylające (Pacyna 1979).

Obserwacje mikroskopowe popiołów wykazały obecność w nich przede wszystkim fazy amorficznej (trudnej do identyfikacji) oraz faz krystalicznych (mullit, kwarc, magnetyt, hematyt, tlenki wapnia i magnezu) (Grabowska, Sowa 1996; Kapuściński, Probiez, Adamczyk 1995; Łączny 1983; Ratajczak, Piestrzyński 2000; Smołka-Danielowska 2000).

Faza amorficzna jest dominującym składnikiem popiołów lotnych (Grabowska, Sowa 1996; Kapuściński, Probiez, Adamczyk 1995; Sykorova i in. 1998). Biorąc pod uwagę ochronę środowiska, jej ilościowy udział ma duże znaczenie, gdyż znacznie łatwiej rozpuszcza się ona w wodzie niż substancja krystaliczna (Smołka-Danielowska 2000).

Ze względu na ochronę atmosfery bardzo duże znaczenie ma wielkość i morfologia cząstek popiołów. Szczególnie niekorzystny jest udział drobnych (20–300 nm), kulistych, wewnątrz pustych ziarenek (tzw. mikrofer), które ze względu na niewielkie rozmiary mogą być porywane przez wiatr, transportowane na znaczne odległości i deponowane. Uziarnienie odpadów ma zasadnicze znaczenie przy ustalaniu wpływu składowiska na środowisko. Największe znaczenie przypisuje się frakcji ilowej, od której zależą własności filtracyjne i pyłące popiołów (Hławiczka

1997; Kucowski, Laudyn, Przekwas 1994; Wilczyńska-Michalik, Michalik 1996; Smółka-Danielowska 2000).

Jak wynika z przytoczonej wyżej literatury, problem oddziaływania odpadów paleniskowych na środowisko jest wciąż aktualny i istotny. Zagadnienie to doczekało się bogatej literatury, jednakże skomplikowany skład mineralno-chemiczny odpadów, a także zmienne właściwości fizyczne wymagają bardziej wnikliwych badań.

1. Metodyka badań

Celem niniejszej pracy, jak to już zasygnalizowano we wprowadzeniu, było poznanie właściwości mineralno-geochemicznych i granulometrycznych żużli i popiołów. Dla osiągnięcia tego celu zastosowano następujące metody badań:

- mikroskopowe przy wykorzystaniu mikroskopu polaryzacyjnego do badań w świetle przechodzącym i odbitym firmy ZEISS,
- rentgenograficzne z użyciem dyfraktometru IRIS-DRON, z goniometrem typu HZG 4, przy użyciu lampy miedziowej,
- termogravimetryczne przy wykorzystaniu derywatografu firmy MOM Budapeszt,
- chemiczne, polegające na oznaczeniu wybranych pierwiastków śladowych przy zastosowaniu atomowej spektroskopii emisyjnej, indukowanej strumieniem plazmy (ICP-AES),
- granulometryczne:
 - popiołów metodą laserową przy użyciu aparatu ANALYSETTE 22 firmy FRITSCH oraz
 - żużli przy użyciu kompletu sit.

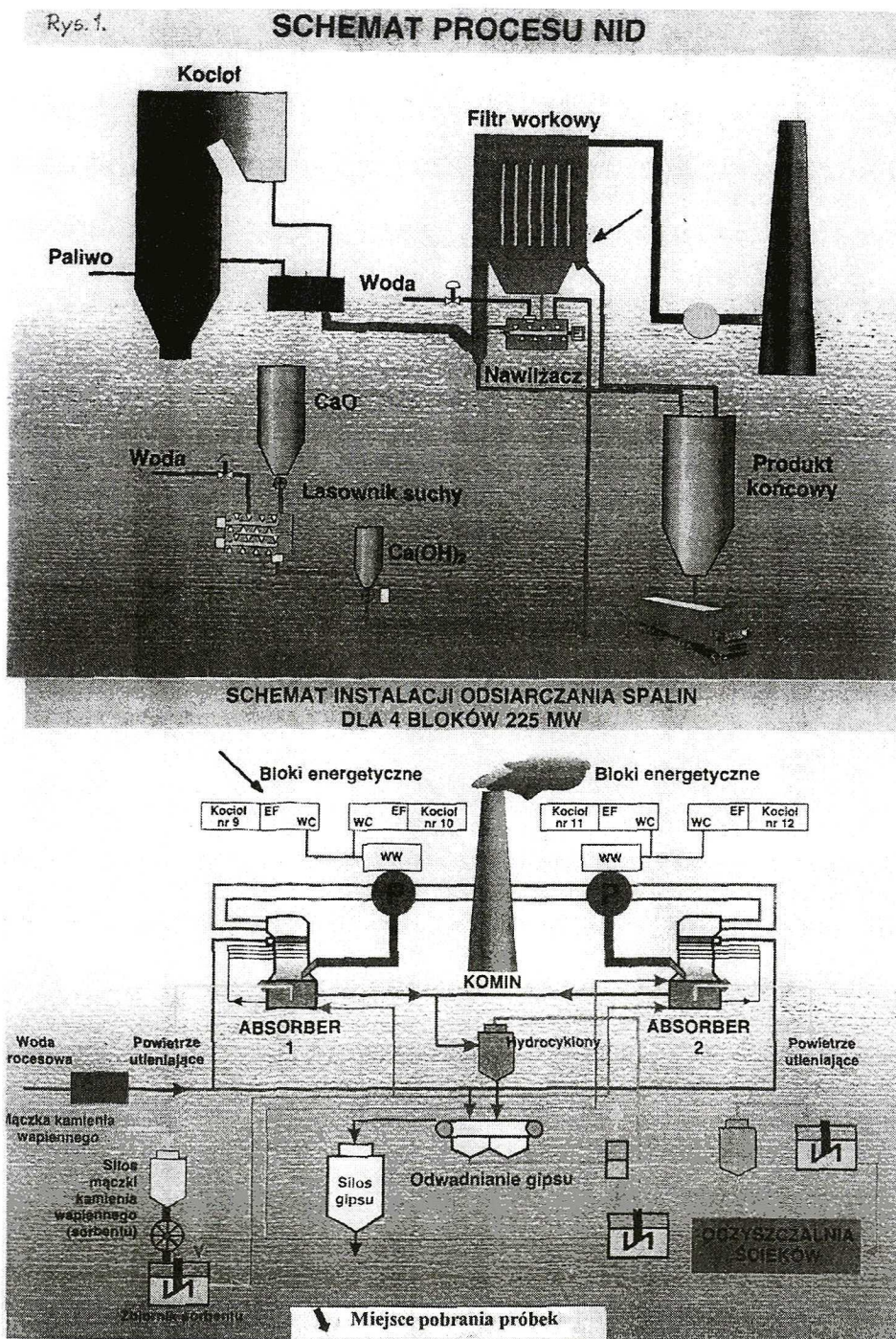
Przedmiot badań stanowiły popioły lotne i żużle z elektrowni Łaziska. Powstały one ze spalania węgla kamiennych pochodzących z kopalń Katowickiego Holdingu Węglowego, Nadwiślańskiej Spółki Węglowej i Rybnickiej Spółki Węglowej.

Próbki popiołów i żużli pobierano raz w tygodniu od czerwca 1999 r. do marca 2000 r. Próbki popiołów zostały odseparowane w elektrofiltrach przy technologii odsiarczania na mokro i w filtrach workowych przy półsuchej metodzie odsiarczania. Próbki żużli pobierano z leja żużlowego. Miejsca pobierania próbek zaznaczono na rysunku 1, przedstawiającym schemat technologiczny Elektrowni Łaziska (materiały reklamowe).

Pobrane próbki przygotowano do badań zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-90/04502.

W pracy zastosowano następujące symbole:

- P-1, P-2, P-3, P-4 — popioły z produktami odsiarczania pochodzące z półsuchej instalacji odsiarczania spalin NID, filtry workowe, blok 125 MW;
- P-1', P-2', P-3', P-4' — popioły bez produktów odsiarczania pochodzące z elektrofiltrów, blok 225 MW;
- Ż-2, Ż-3, Ż-4 — żużle z produktami odsiarczania pochodzące z półsuchej instalacji odsiarczania spalin „NID”, filtry workowe, blok 125 MW;
- Ż-2', Ż-3', Ż-4' — żużle bez produktów odsiarczania pochodzące z elektrofiltrów, blok 225 MW.



Rys. 1. Schemat technologiczny Elektrowni Łaziska

Fig. 1. Technological scheme of the "Łaziska" power station

2. Wyniki przeprowadzonych badań

2.1. Badania mikroskopowe

Na podstawie badań mikroskopowych ustalono, że popioły lotne i żużle zawierają składniki mineralne krystaliczne i niekrystaliczne oraz składniki organiczne. Obydwie odmiany odpadów paleniskowych posiadają podobny skład fazowy. Dominującymi ich składnikami są kryptokrystaliczne agregaty o zmiennych kształtach i rozmiarach. Ich głównym składnikiem jest prawdopodobnie mullit (fot. 1), ale wymagałoby to potwierdzenia badaniami w mikroobszarze.



Fot. 1. Kryptokrystaliczne agregaty z pręcikami mullitu. Światło przech., NX, pow. 400×, próbka P-2

Phot. 1. Cryptocrystalline aggregates with mullite needles. Transmission microscopy, NX, magn. 400×, sample P-2

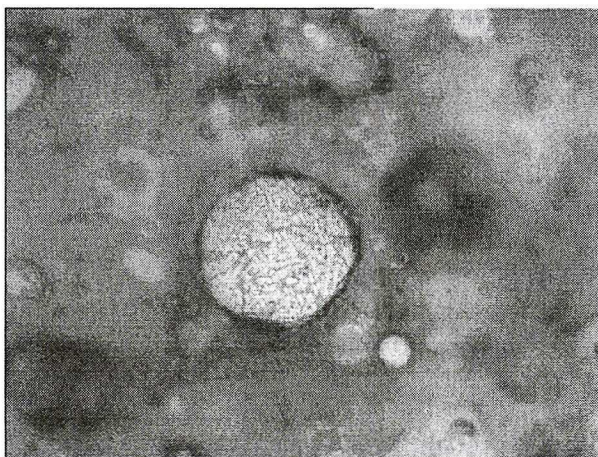


Fot. 2. Kuliste agregaty magnetytowe. Światło odbite, pow. 200×, próbka P-1

Phot. 2. Spherical magnetite aggregates. Reflected light, magn. 200×, sample P-1

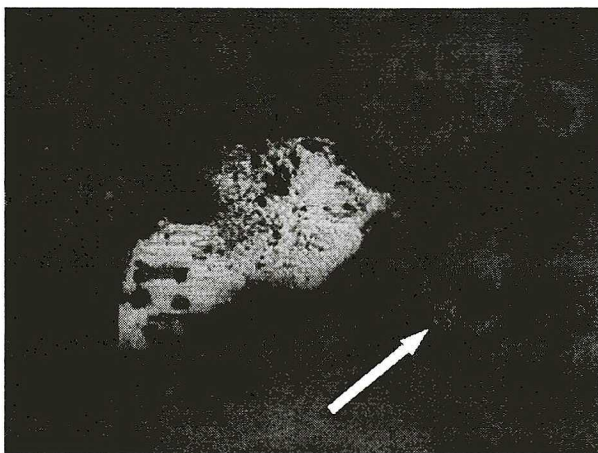
Stwierdzono także obecność ziaren kwarcu, których wielkość nie przekracza kilku dziesiątych milimetra. Mają one zróżnicowany kształt od ostrokrawędzistych po formy owalne.

Często obserwowano kuliste agregaty, których podstawowym składnikiem jest magnetyt (fot. 2). W agregatach tych spinel ten tworzy uporządkowane kryształy szkieletowe (fot. 3). Wielkość pojedynczych ziaren magnetytu nie przekracza kilku mikrometrów. Często obserwowano też wzrostki magnetytu w szklwie. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność hematytu, głównie w postaci zrostów z magnetytem. Niektóre ziarna hematytu wykazują czerwone refleksy wewnętrzne (fot. 4).



Fot. 3. Szkieletowa budowa agregatów spinelowych. Światło odbite, pow. 200×, próbka P-1'

Phot. 3. Skeletal structure of spinel aggregates. Reflected light, magn. 200×, sample P-1'

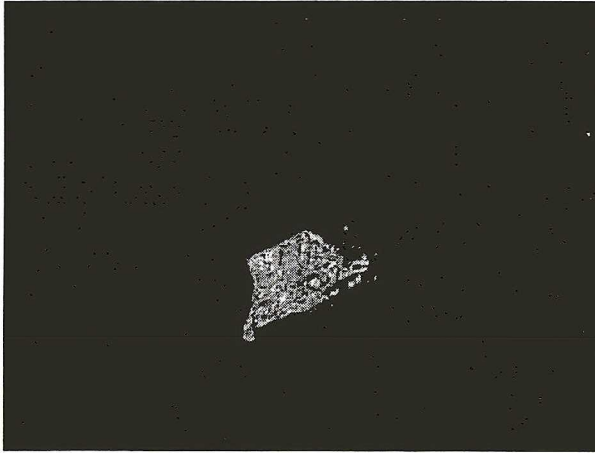


Fot. 4. Ziarno szkliva z hematytem. Światło odbite, pow. 200×, próbka Ż-2

Phot. 4. Glaze grain with hematite. Reflected light, magn. 200×, sample Ż-2

Ważną grupę w popiołach z produktami odsiarczania stanowią minerały, których powstanie jest związane z tym procesem. Są to przede wszystkim kalcyt, anhydryt (fot. 5) i gips (fot. 6), które tworzą najczęściej ostrokrawędziste formy.

Fazę niekryształiczną reprezentują agregaty utworów kulistych i nieregularnych o różnych barwach własnych. Identyfikacja tej fazy jest jednak bardzo trudna. Szkliste, bezbarwne ziarna kuliste można zaliczyć do melilitu (fot. 7). Szkliwo barwy żółtawej należy prawdopodobnie do układu CaO-FeO-SiO_2 (Łączny 1983) (fot. 8).



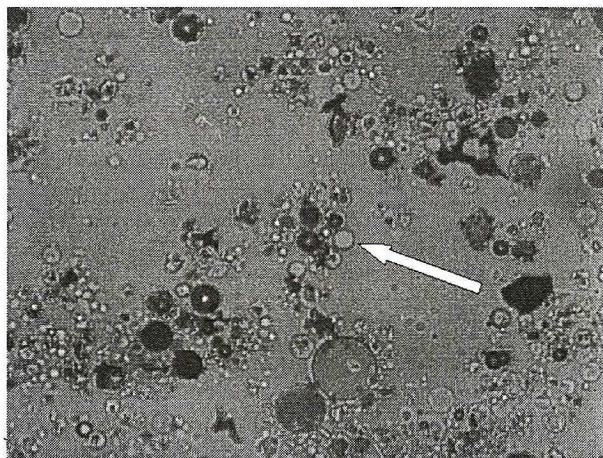
Fot. 5. Anhydryt. Światło przech., NX, pow. 200×, próbka P-1

Phot. 5. Anhydrite. Transmission microscopy, NX, magn. 200×, sample P-1



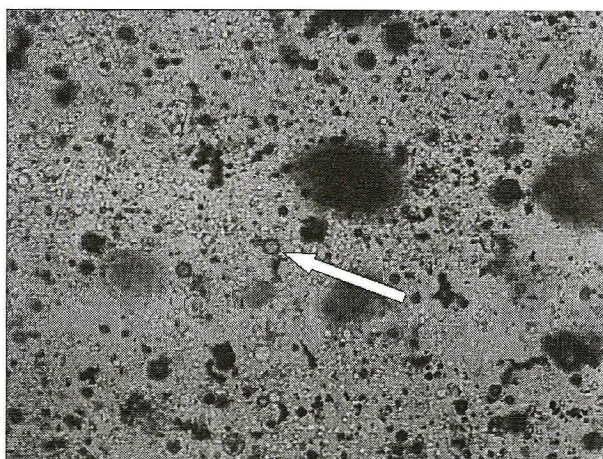
Fot. 6. Gips. Światło przech., NX, pow. 400×, próbka P-2

Phot. 6. Gypsum. Transmission microscopy, NX, magn. 400×, sample P-2



Fot. 7. Kuliste skupienia szkliwa. Światło przech., pow. 200×, próbka P-4

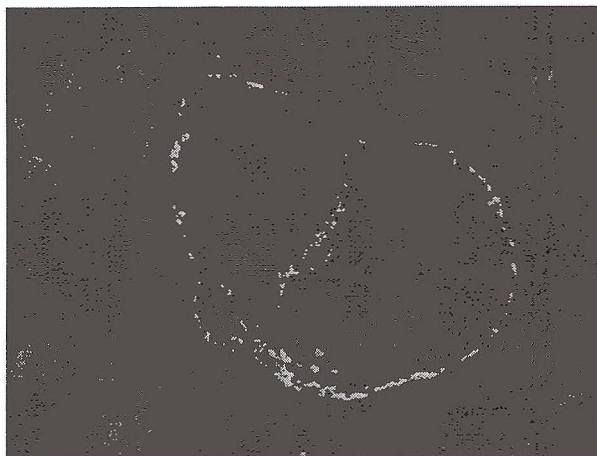
Phot. 7 Spherical concentration of glaze. Transmission microscopy, 1N, magn. 200×, sample P-4



Fot. 8. Kuliste skupienia szkliwa. Światło przech., 1N, pow. 200×, próbka P-1'

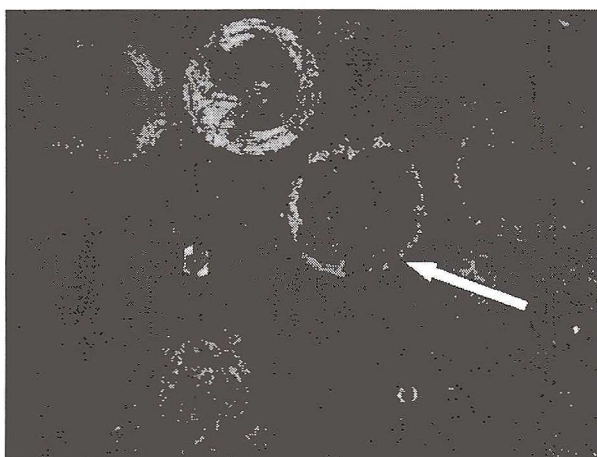
Phot. 8. Spherical concentration of glaze. Transmission microscopy, 1N, magn. 200×, sample P-1'

Znaczny udział w składzie badanych odpadów mają także cząsteczki niespalonego węgla, które, w zależności od porowatości, przyjmują różne formy morfologiczne (wg M. Misz 2001). Najczęstszą obserwowaną formą był detrytus w postaci małych ziarenek o wielkości kilku mikrometrów, zupełnie pozbawiony porowatości. Równie często obserwowano substancję organiczną w formie inertynitu (fot. 11 i 12). Sporadycznie obserwowano cenosfery grubościankowe charakteryzujące się obecnością jednej centralnie położonej pory (fot. 10) lub cienkościankowe z dwiema porami (fot. 9) (Misz 2001). Wielkość obserwowanych form dochodziła do kilkuset mikrometrów.



Fot. 9. Podwójna cenosfera substancji organicznej. Światło odbite, pow. 200×, próbka Ż-2

Phot. 9. Double cenosphere of organic matter. Reflected light, magn. 200×, sample Ż-2



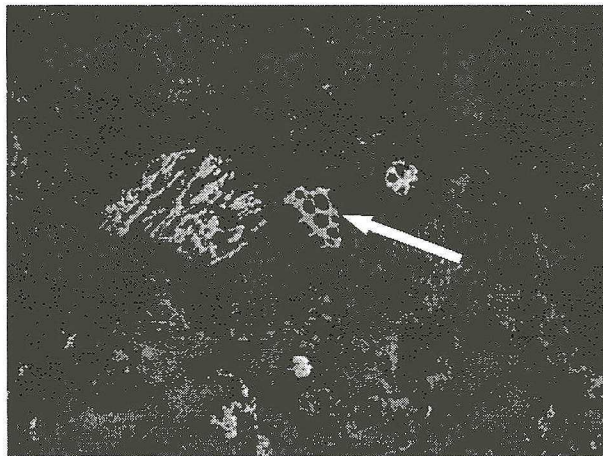
Fot. 10. Substancja organiczna w formie cenosfery grubościankowej. Światło odbite, pow. 200×, próbka Ż-3'

Phot. 10. Organic matter in the form of a thick-walled cenosphere. Reflected light, magn. 200×, sample Ż-3'

2.2. Badania rentgenograficzne

Badania rentgenograficzne posłużyły do identyfikacji składu fazowego popiołów i żużli. Zidentyfikowane linie dyfrakcyjne zamieszczono w tabeli 1.

Stwierdzono obecność mullitu, kwarcu oraz frakcji magnetycznej, reprezentowanej głównie przez hematyt i magnetyt. Obecne są także piki anhydrytu, gipsu, rzadziej kalcytu.



Fot. 11. Substancja organiczna w formie inertynitu. Światło odbite, pow. 200×, próbka Ż-3'

Phot. 11. Organic matter in the form of inertinite. Reflected light, magn. 200×, sample Ż-3'



Fot. 12. Substancja organiczna w formie inertynitu. Światło odbite, pow. 200×, próbka P-1'

Phot. 12 Organic matter in the form of inertinite. Reflected light, magn. 200×, sample P-1'

Jak jednak wiadomo, wykrywalność rentgenograficzna różnych faz może się zmieniać w szerokim zakresie: od bardzo wysokiej (np. dla kwarcu) po wybitnie niską (np. dla substancji amorficznej). W przypadku tej ostatniej bardziej właściwe wydają się być wyniki analizy mikroskopowej. O udziale mineralnej substancji amorficznej może świadczyć kształt rentgenogramu z zaznaczającym się charakterystycznym wygięciem (Grabowska, Sowa 1996).

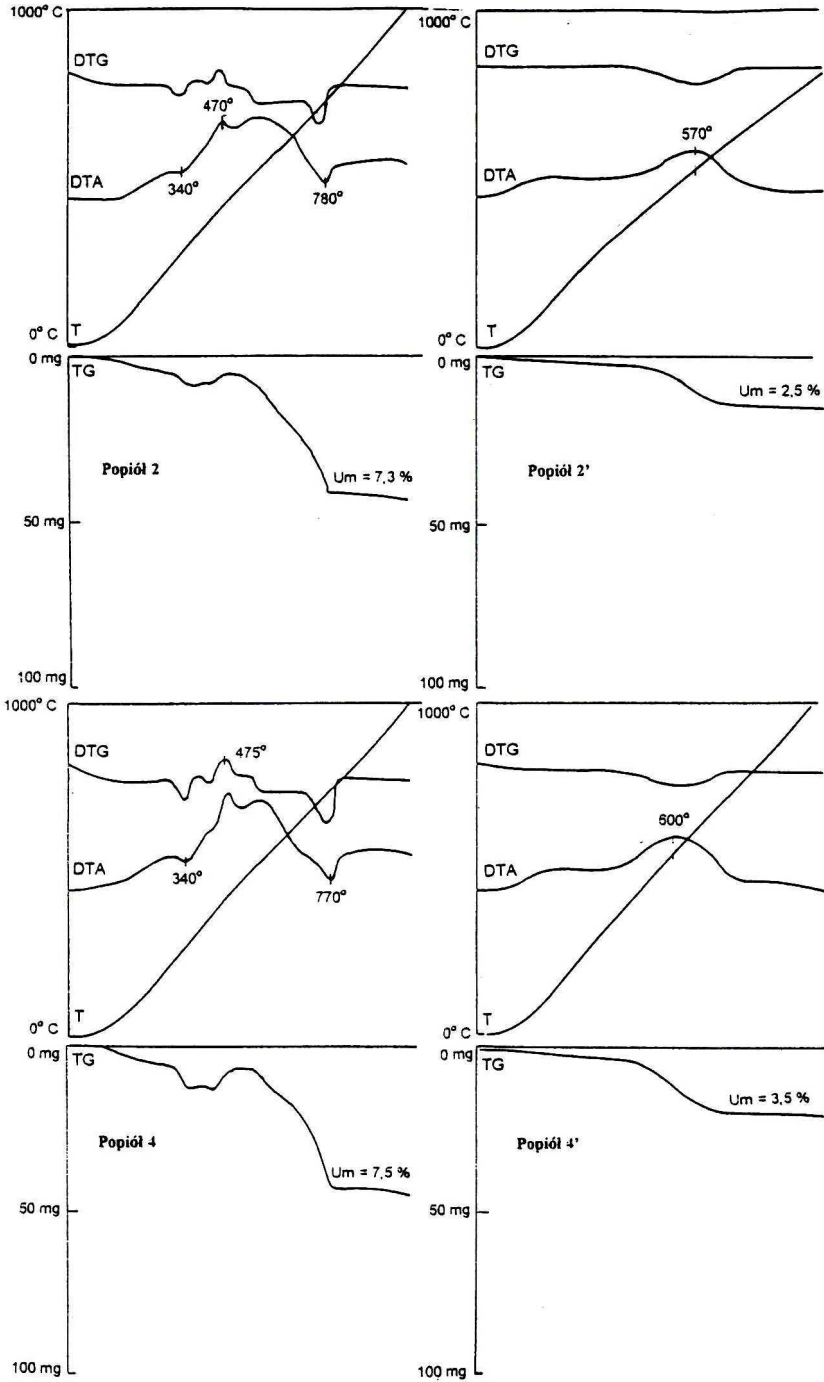
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ż-2	3,33	10	3,39 2,22	10 6	—	—	2,69 1,79	6 5	2,2	6	—	—	2,69 2,22	10 3
Ż-3	1,52	9	5,36 3,37 3,42 2,54	5 10 9 5	—	—	—	—	2,21 1,89	6 7	2,11	7	2,72 2,2	10 3
Ż-4	2,29 1,55	5 9	5,36 3,38 2,69	5 10 4	—	—	2,69 1,44	6 4	2,21 1,65 1,52	6 8 4	2,96 2,54	7 10	2,69 1,44	10 4
Ż-2'	3,33 1,52 1,37	10 9 8	5,36 3,38 2,54 2,21	5 10 5 6	—	—	2,69 1,43	6 4	2,21 1,52	6 4	2,96 2,54 1,71	7 10 6	2,69	10
Ż-3'	3,36 2,46 2,28	10 5 5	3,36 2,2	10 6	—	—	—	—	2,2 1,89	6 7	—	—	2,2	3
Ż-4'	4,26 3,34 2,28 1,52	5 10 5 9	3,38 2,69	10 4	—	—	—	—	1,52	4	—	—	2,69	10

2.3. Badania termogravimetryczne

Badania termogravimetryczne przeprowadzono dla 14 próbek odpadów. Ze względu jednak na podobny przebieg krzywych, w artykule zamieszczono tylko przykładowe derywatogramy (rys. 2 i 3).

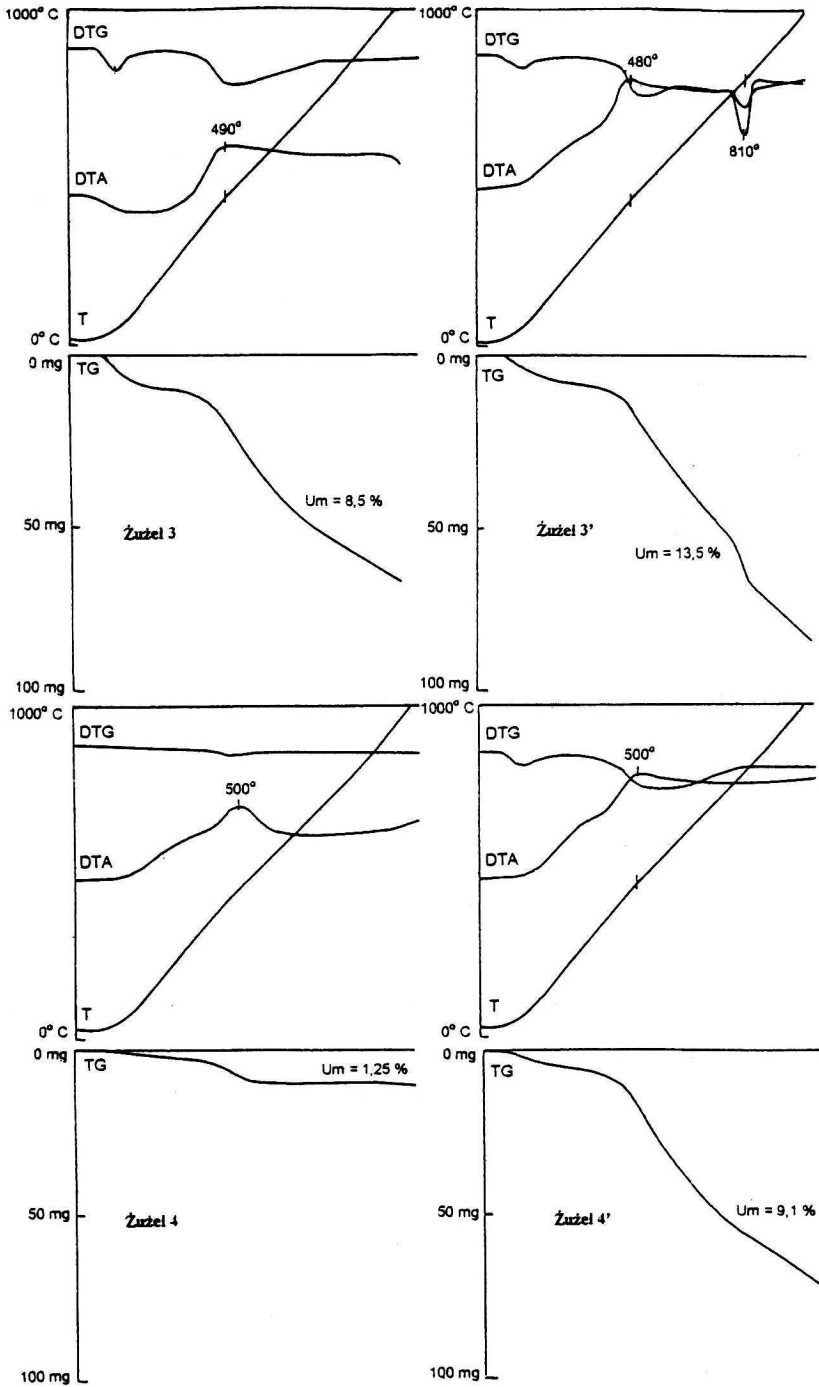
Analizę prowadzono w zakresie temperatur 0—1000°C, przy czułości TG-100mg, DTA-1/10, DTG-1/5.

Ogólna suma strat prażenia dla popiołów bez produktów odsiarczania wahała się w przedziale 2—3,5% (P-1', P-2', P-3', P-4'), a z produktami odsiarczania 7,3—7,8% (P-1, P-2, P-3, P-4). Większe straty prażenia popiołów z instalacji odsiarczania są efektem obecności kalcytu. Dowodem na to jest rejestrowany na krzywej DTG, w temperaturze około 780°C, asymetryczny



Rys. 2. Derywatogramy badanych popiołów

Fig. 2. Thermal analysis of ashes



Rys. 3. Derywatogramy badanych żuzli

Fig. 3. Thermal analysis of slags

efekt ubytku masy oraz identyczna co do kształtu endoterma na krzywej DTA. Ponadto krzywa TG kończy się charakterystycznym dla węglanów załamaniem pod kątem bliskim prostemu (P-2, P-4) (rys. 2).

Efekt egzotermiczny w temperaturze 480°C na krzywej DTA może wynikać z obecności siarczków żelaza. Na krzywej TG zauważalna jest początkowo strata masy, odpowiadająca dysocjacji z wydzieleniem siarki, a następnie jej przyrost odpowiadający przyłączeniu tlenu z atmosfery pieca (żelazo utlenia się do Fe_2O_3) (P-2, P-4).

Istotnym ilościowo składnikiem badanych próbek jest substancja organiczna, o czym świadczą rozległy efekt egzotermiczny, obserwowany na wszystkich derywogramach.

Straty prażenia dla żużli wahały się w szerokim zakresie od 1,25 do 13,5% (rys. 3). Tak znaczące różnice spowodowane są prawdopodobnie zmienną zawartością substancji organicznej. Znajduje to odzwierciedlenie w barwie badanych próbek. Próbkę o małym ubytku masy charakteryzują się barwą jasnoszarą, natomiast te w których stwierdzono największy ubytek masy są ciemnoszare.

Obserwowany na derywogramach żużli efekt ubytku masy w temperaturze około 100°C odzwierciedla dehydrację próbki (Ż-3, Ż-3', Ż-4').

2.4. Badania geochemiczne

Przedmiotem badań były pierwiastki uznawane za szczególnie toksyczne, a także te, które występują w największych ilościach, tj.: As, Cd, Pb, Zn, Cr.

W celu oznaczenia stopnia koncentracji wymienionych pierwiastków określono ich zawartość zarówno w węglu wyjściowym, jak i w produktach spalania (tab. 2).

Najwyższą wartość średnich stężeń zanotowano zarówno w węglu, jak i próbkach żużli oraz popiołu dla Zn i Pb, najmniejsze stężenie obserwowano natomiast dla Cd i As.

Analizując rysunki 4, 5 i 6 zauważa się, że zawartość pierwiastka w węglu wpływa decydująco na wielkość jego stężenia w produktach spalania. Dla wszystkich pierwiastków

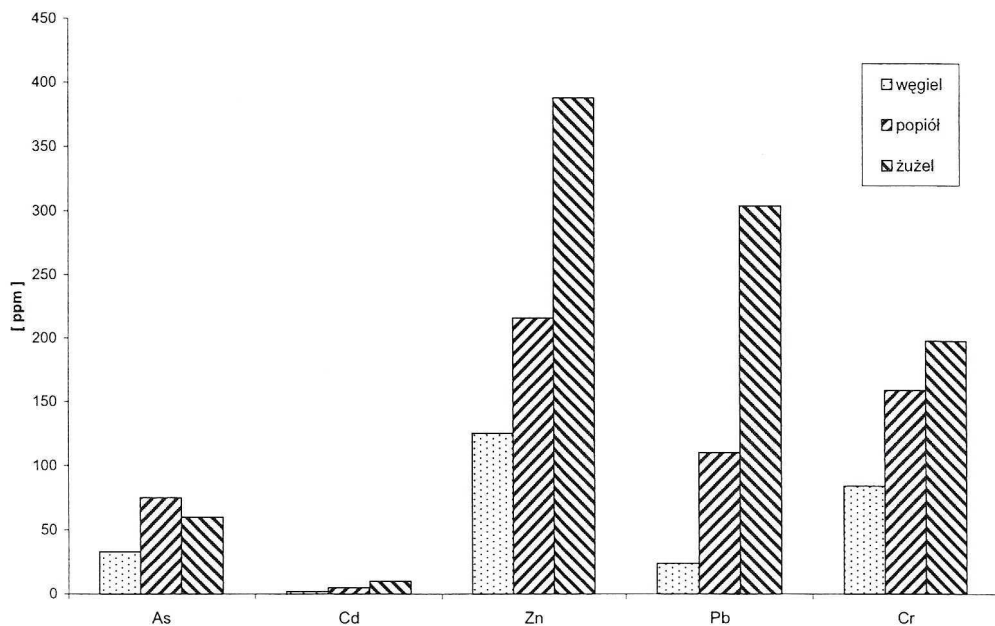
TABELA2

Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w węglu i stałych produktach spalania [ppm]

TABLE 2

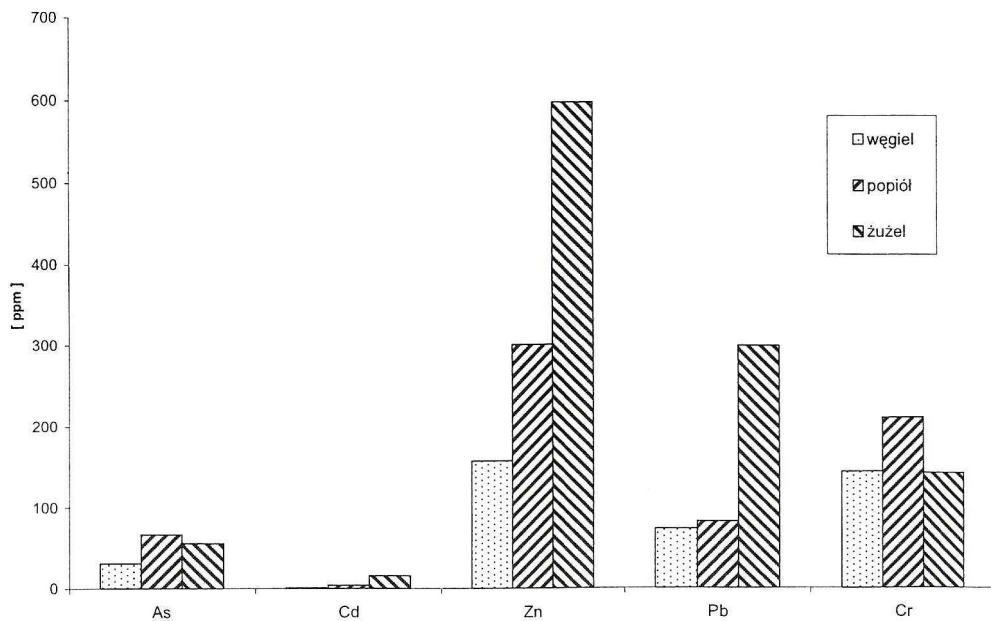
Selected toxic elements content in the coal and solid combustion products [ppm]

Pierwiastek	Próbka 2			Próbka 3			Próbka 4		
	węgiel	popiół	żużel	węgiel	popiół	żużel	węgiel	popiół	żużel
As	33	75	60	31	67	56	30	71	45
Zn	125	216	388	158	300	598	252	624	415
Pb	24	110	304	73	82	299	168	577	262
Cd	2	5	10	1	4	16	3	8	15
Cr	84	159	198	143	210	141	117	135	150



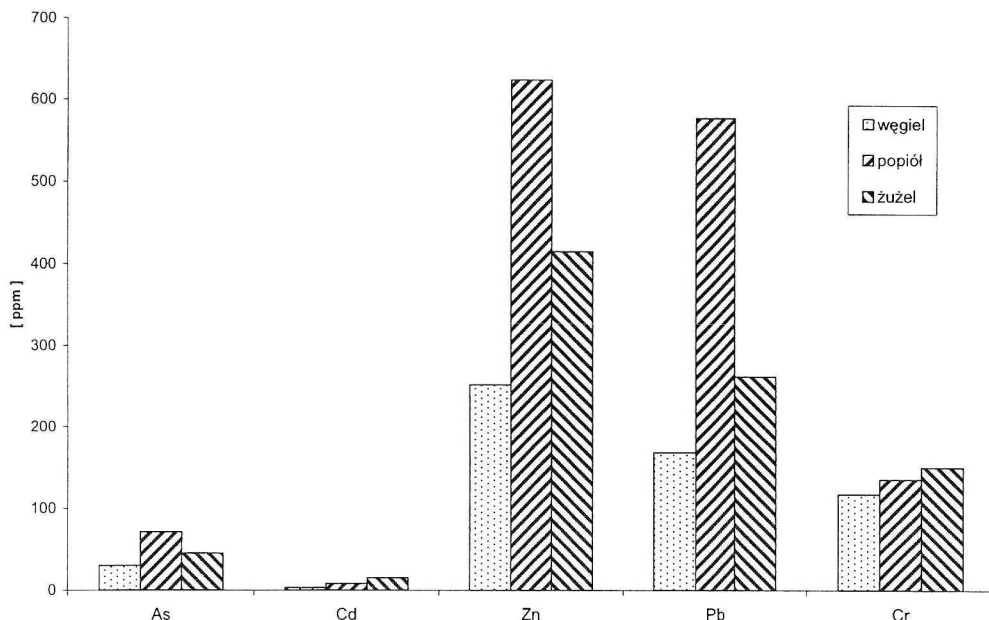
Rys. 4. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w węglu i stałych produktach spalania (próbka 2)

Fig. 4. Selected toxic elements content in the coal and solid combustion products (sample 2)



Rys. 5. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w węglu i stałych produktach spalania (próbka 3)

Fig. 5. Selected toxic elements content in the coal and solid combustion products (sample 3)



Rys. 6. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w węglu i stałych produktach spalania (próbka 4)

Fig. 6. Selected toxic elements content in the coal and solid combustion products (sample 4)

zauważono wzrost ich stężenia w odpadach w porównaniu z węglem, co można wiązać z ich większym powinowactwem do substancji mineralnej.

Warty odnotowania we wszystkich badanych próbkach jest wzrost stężenia As w kierunku od węgla przez żużel do popiołu lotnego. Cd, którego stężenie w węglu nie przekraczało 3 ppm, wykazał natomiast największą koncentrację w żużlu. Udział pozostałych pierwiastków, tj. Zn, Pb i Cr, był zmienny w stałych produktach spalania, przy czym zauważa się, że wzrost stężenia Zn pociąga za sobą wzrost stężenia Pb (rys. 4, 5 i 6). Potwierdza to znaną z literatury tezę o współwystępowaniu tych dwóch mikroelementów, tj. Zn-Pb (Jasieńko 1995).

2.5. Badania granulometryczne

Badanie składu granulometrycznego przeprowadzono dla obu rodzajów odpadów paleniskowych, tj. żużli i popiołów.

Żużle

Analizę granulometryczną żużli prowadzono metodą sitową przy wykorzystaniu kompletu sit o wymiarach oczek: 5—2—1—0,5—0,2—0,08—0,063—0,05—0,04 mm. Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 3.

Dominującą klasą ziarnową w żużlach Ż-2, Ż-3, Ż-4', była klasa 0,2—0,08mm, natomiast żużle Ż-2', Ż-3' i Ż-4 charakteryzowały się większym udziałem klas grubszych 0,5—0,2 mm. Ich udział wahał się w przedziale od 22 do 31%. Klasa poniżej 0,063 mm stanowiła zaledwie 4,5% w próbce Ż-2', osiągając wartość maksymalną 8,8% w próbce Ż-4.

TABELA 3

Wyniki analizy granulometrycznej badanych żużli

TABLE 3

The results of granulometry of the investigated slags

Klasa ziarnowa [mm]	Wychód klasy [%]						Wychód sumaryczny [%]					
	Ż-2	Ż-2'	Ż-3	Ż-3'	Ż-4	Ż-4'	Ż-2	Ż-2'	Ż-3	Ż-3'	Ż-4	Ż-4'
>5	0,7	5,3	1,1	3,2	12,9	8,7	0,7	5,3	1,1	3,2	12,9	8,7
5—2	4,3	10,0	10,8	7,1	4,7	10,7	5,0	15,3	12,0	10,3	17,6	19,4
2—1	10,2	13,4	21,5	10,8	9,4	13,7	15,2	28,7	33,5	21,1	27,0	33,1
1—0,5	13,1	10,8	14,1	8,3	14,3	10,6	28,3	39,5	47,6	29,4	41,3	43,7
0,5—0,2	26,3	28,0	20,5	31,5	23,2	22,5	54,6	67,6	68,1	60,9	64,6	66,2
0,2—0,08	31,7	24,4	22,0	31,1	22,4	24,7	86,4	92,0	90,1	92,0	86,9	90,9
0,08—0,063	6,0	3,6	4,2	3,1	4,2	3,4	92,3	95,6	94,3	95,1	91,1	94,3
0,063—0,05	2,4	1,2	1,7	1,6	3,0	1,3	94,7	96,8	96,0	96,7	94,1	95,6
0,05—0,04	1,6	0,9	1,0	0,8	1,9	1,5	96,3	97,6	96,9	97,5	96,1	97,1
<0,04	3,7	2,4	3,1	2,5	3,9	2,9	100	100	100	100	100	100
Razem	100	100	100	100	100	100	—					

Według normy BN-79/6722-09 żuźle te pod względem uziarnienia należą do żużli średnich. Analizując rozkład uziarnienia w obu rodzajach odpadów zauważa się jednak, że drobniejszym uziarnieniem charakteryzowały się próbki pochodzące z instalacji odsiarczania spalin.

TABELA 4

Rozkład uziarnienia badanych popiołów

TABLE 4

Granulometry of the investigated ashes

Nazwa próbki	Wielkość ziaren [m]				
	10%	20%	50%	70%	90%
Popiół 1	<1,77	<6,16	<34,16	<56,82	<85,33
Popiół 1'	<4,39	<11,21	<52,62	<81,01	<130,64
Popiół 2	<1,80	<6,31	<36,55	<60,99	<84,92
Popiół 2'	<1,26	<3,93	<23,33	<52,80	<90,14
Popiół 3	<1,74	<6,59	<37,56	<54,00	<92,72
Popiół 3'	<1,71	<6,54	<39,00	<61,83	<102,94

Popioły

Analizę granulometryczną popiołów przeprowadzono metodą laserową przy użyciu aparatu ANALYSETTE 22 firmy FRITSCH. Było to podyktowane zbyt małym uziarnieniem próbek, przy którym standardowa metoda sitowa obarczona może być dużym błędem. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

Przeprowadzone badania wykazały generalnie duże podobieństwo składu granulometrycznego badanych próbek. Jedynie próbka P-1' różni się od pozostałych wykazując nieco grubsze uziarnienie, ale i tak popioły te zgodnie z normą BN-79/6722-09 zaliczyć należy pod względem uziarnienia do popiołów drobnych.

Podsumowanie

1. Dominującym składnikiem badanych odpadów była substancja amorficzna, występująca najczęściej w formie ziaren kulistych o zróżnicowanym zabarwieniu. Faza mineralna obserwowana we wszystkich badanych próbkach reprezentowana była głównie przez mullit, kwarc oraz frakcję magnetyczną, tj. magnetyt i hematyt.

2. We wszystkich badanych odpadach, zwłaszcza z instalacji odsiarczania spalin, obserwowano następujące minerały: anhydryt gips, kalcyt, których udział był efektem stosowanej technologii odsiarczania.

3. Wysokie wartości strat prażenia (powyżej 7%) dla większości próbek świadczą nie tylko o obecności faz ulegających dysocjacji termicznej w procesie ogrzewania (kalcyt, anhydryt), ale także o obecności substancji organicznej. Tak duża zawartość niespalonej substancji węglowej pogarsza możliwości wykorzystania odpadów jako surowca wtórnego.

4. Większy udział niespalonej substancji węglowej w żużlach w porównaniu z popiołami można wytłumaczyć tym, że większe formy morfologiczne materii organicznej (których stwierdzono więcej) opadają do żużla, lekkie i małe formy są natomiast unoszone ze spalinami.

5. Badania termogravimetryczne i rentgenograficzne potwierdziły w zasadzie obecność obserwowanych mikroskopowo faz, wyjątek stanowił kalcyt. Brak charakterystycznych dla tego minerału refleksów na dyfraktogramach może wskazywać na małe rozmiary krystalitów, nie rejestrowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

6. Zgodnie z normą BN-79/6722-09 badane żużle należy zaliczyć pod względem uziarnienia do sortymentów średnich, a popioły do drobnych. Tak duży udział drobnych frakcji wiąże się z większą powierzchnią właściwą ziaren, a to sugeruje większą aktywność chemiczną wymienionych odpadów (Grabowska, Sowa 1996).

7. Porównanie stężeń badanych pierwiastków toksycznych w węglu i odpadach świadczy o ich związaniu, w przeważającej części, z substancją nieorganiczną węgla.

8. Zwiększenie koncentracji badanych pierwiastków toksycznych w odpadach wskazuje na konieczność prowadzenia dalszych badań nad bezpieczną utylizacją odpadów elektrownianych oraz nad zastosowaniem urządzeń odpylających o wyższej sprawności oczyszczania.

Dyrekcji oraz pracownikom Laboratorium chemicznego Elektrowni Łaziska SA dziękuję za umożliwienie wykonania niniejszej pracy.

LITERATURA

- Adamek E., Kobus A., 1996 — Wpływ składowisk odpadów elektrownianych na środowisko, sposoby ochrony. *Energetyka* 10, s. 557—562.
- Bastian S., 1980 — Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym. Warszawa, Arkady.
- Brylska E. i in., 2002 — Wykorzystanie odpadów w przemyśle materiałów budowlanych. *Karbo* nr 3 s. 95—100.
- Clarke L.B., Sloss L.L., 1996 — Trace elements — emission from coal combustion and gasification, *Coal Research* 49, London.
- Główny Urząd Statystyczny, 1998 — Rocznik statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa.
- Grabowska K., Sowa M., 1996 — Badania popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik w aspekcie ekologicznym. *Zeszyty Naukowe Pol. Śl. s. Górnictwo* z. 230. Gliwice, s. 109—119.
- Grochowicz E., Korytkowski J., 1997 — Ochrona przed odpadami. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne.
- Hławiczka S., 1997 — Metale ciężkie w powietrzu — problem nie tylko Polski. *Aura* 1, s. 10—12.
- Jarema-Suchorowska S., Łaszczyk T. — Doświadczenia firmy Energopomiar w unieszkodliwianiu odpadów przemysłowych. *Ekologia i Technika* nr 4, s. 23—27.
- Jarema-Suchorowska S., 1996; Możliwości wykorzystania odpadów paleniskowych w budownictwie drogowym. *Energetyka* nr 10 s. 562—565.
- Jasieńko S., 1995 — Chemia i fizyka węgla. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Kanafek J., Fojcik E., 1998 — Wykorzystanie popiołów lotnych w górnictwie — aspekty techniczne. *Ochrona środowiska prawo i polityka* nr 1 (11), s. 23—32.
- Kapuściński T., Probiez M., Adamczyk Z., 1995 — Budowa fazowa i własności użytkowe popiołu lotnego z odsiarczania spalin z Elektrowni „Rybnik” w świetle badań petrograficznych. *Przegląd Górniczy* nr 3, s. 21—23.
- Klimas W., 1994 — Uzyskanie z popiołów i produktów poreakcyjnych po odsiarczeniu spalin węglowych materiałów o charakterze wiążącym dla potrzeb górnictwa podziemnego. Praca doktorska, Gliwice.
- Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., 1994 — Energetyka a ochrona środowiska. Warszawa, Wyd. Naukowo-Techniczne.
- Lorenz U., 1999 — Metoda oceny wartości węgla kamiennego energetycznego uwzględniająca skutki jego spalania dla środowiska przyrodniczego. *Studia, Rozprawy, Monografie* nr 64, Kraków. Wyd. IGSMiE PAN.
- Łaszczyk T., 1996 — Popioły i żużle elektrowniane, własności i podstawowe kierunki utylizacji. *Energetyka* nr 8, s. 496—500.
- Łączny M., 1983 — Model emisji zanieczyszczeń ze składowisk odpadów energetycznych do wód podziemnych. Instytut Kształtowania Środowiska — Warszawa, Oddział w Katowicach „Centrum Ochrony Środowiska” Warszawa—Katowice.
- Manz O., 1999 — Coal fly ash — a retrospective and future look. *Fuel* 78, Elsevier, s. 133—136.
- Materiały reklamowe — Elektrownia Łaziska S.A. Środowisko i my. Wyd. E-media.
- Misz M., 2001 — Materia organiczna w żużlach powstałych ze spalania węgla w wybranych paleniskach domowych. IV Konferencja „Zagadnienia ekologiczne w geologii i petrografii węgla”. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* 249, Gliwice.
- Pachowski J., 1976 — Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym. Warszawa, Wyd. Komunikacji i Łączności.
- Pacyna J., 1979 — Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami, Wrocław, Wyd. Politechniki Wrocławskiej.
- Palarski J., Plewa F., 1999 — Możliwości lokowania odpadów w wyrobiskach poeksploatacyjnych. *Materiały Konferencji: Odpady przemysłowe i komunalne województwa Śląskiego — powstawanie oraz możliwości ich zagospodarowania*. Katowice.
- Palarski J., Plewa F., Babczyński W., 2002 — Modelowanie migracji zanieczyszczeń z podziemnych składowisk odpadów. *Monografia*, Gliwice, Wyd. Politechniki Śląskiej.
- Pozzi M. i in., 2000 — Examination of fly—ashes stored in workings of “Wujek” coal mine in aspect of their influence on environment. 7th International Mine Water Association Congress, Ustroń.
- Piestrzyński A., Ratajczak T., 2000 — Skład fazowy frakcji magnetycznej popiołów lotnych pochodzących ze spalania polskich węgla kamiennych i brunatnych. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne—Prace Specjalne* z. 16, s. 149—168.

- Ratajczak T., 1999 — Projekt finansowany przez KBN: Masy popiołowo-mineralne i ich wykorzystanie w górnictwie węglowym. *Przegląd Geologiczny* vol. 47, nr 11, s. 977
- Ratajczak T., Pietrzyński A., 2000 — Wzbogacenie magnetyczne popiołów lotnych jako metoda odzyskiwania i możliwości identyfikacji niektórych ich składników. *Zeszyty Naukowe Pol. Śl. s. Górnictwo z. 245*, Gliwice, s. 143—157.
- Smołka-Danielowska D., 2000 — Skład fazowy popiołów lotnych powstałych w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego i jego wpływ na środowisko. *Zeszyty Naukowe Pol. Śl. s. Górnictwo z. 246*, Gliwice, s. 479—487.
- Staisz J., Pasoń-Koniecznyńska A., Koniecznyński J., 1999 — Bilans pierwiastków śladowych emitowanych w procesie spalania węgla kamiennego. IV Konferencja Naukowo Techniczna. *Spalanie węgla. Ustroń-Zawodzie 24—26*.
- Swain D.J., Goodarzi F., 1995 — *Environmental aspects of trace elements in coal*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Szczepańska J., Krawczyk J., 1993 — Zanieczyszczenie środowiska wodnego siarczanami tworzącymi się na składowiskach odpadów górnictwa węgla kamiennego. *Gos. Sur. Min., t. 9, z. 3*, s. 529—544.
- Sykorova I. i in., 1998 — Composition and morphology of fly ash from fluidized bed combustion of brown coal. *Fuel and Energy Abstracts* vol. 39, Issue 1, pp. 45.
- Wilczyńska-Michalik W., Michalik M., 1996 — Charakterystyka morfologiczna i chemiczna produktów spalania paliw stałych. *Aura 5*. s. 4—5.
- Wilk R., 1999 — Energetyka a ochrona środowiska. IV Konferencja Naukowo Techniczna. *Spalanie węgla. Ustroń-Zawodzie 24—26*. s. 77—87.
- Zajusz-Zubek E., 1999 — Zachowanie się pierwiastków śladowych w procesie koksowania węgla. *Praca doktorska*, Gliwice.

EWA STRZAŁKOWSKA

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ASHES AND SLAGS DERIVED FROM COAL COMBUSTION ON THE EXAMPLE OF THE "ŁAZISKA" POWER STATION

Key words

Fly ash, slag, trace elements, phase composition, grain composition

Abstract

The paper shows the results of investigations of ashes and slags derived from coal combustion in the "Łaziska" power station. Phase and grain composition of investigated wastes were determined. There was examined also a concentration of selected toxic trace elements: As, Cd, Zn, Pb, Cr. The results of the investigation will be useful for determining the relationships between mineralogical and geochemical composition of ashes and slags and contents of organic and inorganic matter in the coal.