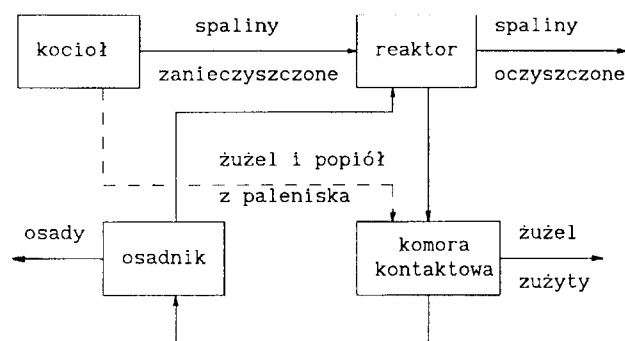


Jacek Wiśniewski, Katarzyna Majewska-Nowak

Ocena możliwości utylizacji odpadów powstających w procesie mokrego odsiarczania spalin

Podstawowymi źródłami emisji dwutlenku siarki są energetyka i ciepłownictwo oraz przemysły metalurgiczny i chemiczny. Odsiarczanie spalin polega najczęściej na przekształceniu SO_2 w substancje łatwe do usunięcia z układu oczyszczania. W tym celu stosowane są procesy sorpcyjne połączone z katalitycznym utlenianiem związków siarki.

Spośród metod odsiarczania spalin szerokie zastosowanie znalazły metody mokre, polegające na absorpcji zanieczyszczeń gazowych (w tym SO_2) przez ciecz, a następnie – w wyniku kontaktu cieczy z zasadowymi związkami wapnia – na wytrącaniu osadów siarczynowych lub siarczanowych. Oryginalność metody, której odpady są przedmiotem niniejszej pracy, polega na wykorzystaniu odpadów paleniskowych (tj. żużla i popiołu) jako źródła związków zasadowych [1]. Schemat tej metody przedstawiono na rysunku 1 [2].



Rys. 1. Schemat mokrej-żużlowej technologii odsiarczania spalin

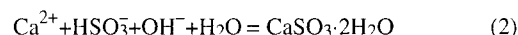
W reaktorze (skruberze) następuje wypłukanie zanieczyszczeń stałych (popioły lotne) oraz absorpcja zanieczyszczeń gazowych (SO_2 , NO_x) przez ciecz. W wyniku kontaktu cieczy absorpcyjnej z żużlem w komorze kontaktowej ługowane są z żużla głównie związki wapnia. Reagują one z siarczynami i siarczanami dając trudno rozpuszczalne osady $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Osady te zatrzymywane są częściowo na powierzchni żużla, natomiast pozostałe osady usuwane są z cieczy w trakcie jej klarowania w osadniku. Jak wynika ze schematu (rys.1), w mokrej-żużlowej metodzie odsiarczania spalin powstają dwa rodzaje odpadów stałych, tj. żużel z komory kontaktowej oraz osad z osadnika. W niniejszej pracy przeanalizowano uciążliwość odpadów w trakcie ich składowania oraz możliwość przemysłowego wykorzystania żużla odpadowego.

Charakterystyka odpadów

Pierwszym z odpadów powstających w procesie oczyszczania cieczy poabsorpcyjnej jest żużel z komory kontaktowej. Podczas przepływu cieczy przez warstwę żużla następuje rozpuszczanie zasadowych składników żużla (głównie związków wapnia), zgodnie z reakcją:

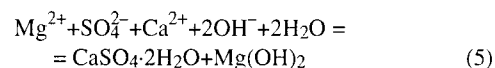
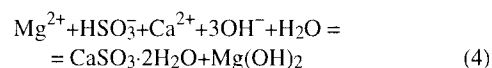


Powstały wodorotlenek neutralizuje kwas obecny w cieczy poabsorpcyjnej z jednoczesnym wytrącaniem trudno rozpuszczalnych soli wapnia:



Powyższe reakcje zachodzą zależnie od odczynu środowiska i stężenia poszczególnych składników.

Istotnym składnikiem zasadowym żużla, ze względu na możliwość wytrącania osadów, są również związki magnezu, które zostają rozpuszczone przez ciecz poabsorpcyjną i następnie reagują według schematu:



Osady powstające w wyniku reakcji (2)+(5) są zatrzymywane częściowo na powierzchni żużla, przy czym skład żużla po komorze kontaktowej ulega istotnym zmianom, co obrazują dane zawarte w tabeli 1.

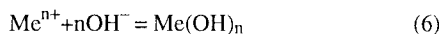
Analizując zmiany składu żużla po kontakcie z cieczą poabsorpcyjną można zauważyć nie tylko znaczący wzrost zawartości wapnia (z 10 do 20 gCa/kg) oraz magnezu (z 8,0 do 9,8 gMg/kg), lecz również niektórych metali ciężkich: cynku (z 0,08 do 0,75 gZn/kg) i ołowiu (z 0,02 do 0,1 gPb/kg) oraz żelaza (z 19,3 do 31,0 gFe/kg). Zjawisko to jest efektem sorpcji uwodnionych tlenków metali występujących w cieczy poabsorpcyjnej w postaci zawiesin i koloidów oraz wytrącania wodorotlenków metali z cieczy poabsorpcyjnej (pH=7,6), zgodnie z reakcją:

Tabela 1. Zawartość wybranych składników żużli z paleniska i komory kontaktowej

Parametr	Jednostka	Żużel	
		z paleniska po namoczeniu	z komory kontaktowej
pH	—	10,7	9,8
Cynk	mgZn/kg	80	750
Miedź	mgCu/kg	80	80
Ołów	mgPb/kg	20	100
Chrom	mgCr/kg	30	30
Nikiel	mgNi/kg	50	60
Kadm	mgCd/kg	nw.	10
Żelazo og.	mgFe/kg	19.300	31.000
Magnez	mgMg/kg	8.000	9.800
Sód	mgNa/kg	1.600	1.600
Potas	mgK/kg	3.200	2.600
Wapń	mgCa/kg	10.000	20.000
Siarczany	mgSO ₄ ²⁻ /kg	—	32.100

Tabela 3. Skład wyciągów wodnych z żużla i osadów

Parametr	Jednostka	Wyciąg wodny	
		z żużla	z osadów
pH	—	9,8	9,8
Cynk	gZn/m ³	0,1	0,1
Miedź	gCu/m ³	nw.	nw.
Ołów	gPb/m ³	0,12	0,03
Chrom	gCr/m ³	nw.	nw.
Nikiel	gNi/m ³	0,2	0,1
Kadm	gCd/m ³	nw.	nw.
Żelazo og.	gFe/m ³	0,2	0,2
Magnez	gMg/m ³	4,0	2,8
Sód	gNa/m ³	15,5	26,0
Potas	gK/m ³	5,5	8,0
Wapń	gCa/m ³	450	490
Siarczany	gSO ₄ ²⁻ /m ³	—	1.220



i następnie zatrzymywania powstałych osadów na powierzchni żużla.

Drugim odpadem powstającym w procesie oczyszczania cieczy poabsorpcyjnej są osady wydzielane w osadniku według reakcji (2)+(6). Część osadów zatrzymywana jest wcześniej na powierzchni żużla, jednakże większość usuwana jest z cieczy poabsorpcyjnej w osadniku. Skład tych osadów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość wybranych składników osadów

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	—	10,2
Cynk	mgZn/kg	3.730
Miedź	mgCu/kg	100
Ołów	mgPb/kg	730
Chrom	mgCr/kg	10
Nikiel	mgNi/kg	120
Kadm	mgCd/kg	10
Żelazo og.	mgFe/kg	13.300
Magnez	mgMg/kg	17.100
Sód	mgNa/kg	3.500
Potas	mgK/kg	2.000
Wapń	mgCa/kg	133.300
Siarczany	mgSO ₄ ²⁻ /kg	179.600

Dominującymi składnikami osadów są siarczan wapnia i wodorotlenek magnezu oraz wodorotlenki żelaza i cynku. Brak siarczynów w osadach wskazuje, że proces ich utleniania przebiega sprawnie w urządzeniach poprzedzających osadnik. Należy przyjąć, że zasadniczy proces katalitycznego utleniania siarczynów zachodzi w skruberze, w kwasowym środowisku cieczy poabsorpcyjnej [3].

Wpływ odpadów na środowisko

W celu określenia wpływu składowanych odpadów na środowisko sporządzono wyciągi wodne z żużla pochodzącego z komory kontaktowej oraz z osadów pobranych z osadnika. Wyniki tych oznaczeń zestawiono w tabeli 3.

Z przedstawionych danych wynika, że żelazo i metale ciężkie (których zawartość w żużlu znacząco wzrasta po kontakcie z cieczą absorpcyjną) są ługowane z odpadów do wody w znikomym stopniu. Można w związku z tym przyjąć, że procesy desorpcji zanieczyszczeń z powierzchni żużla oraz rozpuszczania szkodliwych składników osadów są bardzo ograniczone, co potwierdzają dane zawarte w tabeli 4 (stopień przenikania metali ciężkich z odpadów do wody wynosił od zera dla chromu i miedzi do 3,3 % dla niklu).

Tabela 4. Stopień przenikania metali z żużla i osadów do wody

Metal	Przenikanie	
	z żużla, %	z osadu, %
Żelazo	0,01	0,01
Cynk	0,1	0,03
Ołów	1,2	0,04
Nikiel	3,3	0,8
Chrom	0	0
Miedź	0	0

Dla pełnej oceny uciążliwości odpadów celowe jest porównanie wskaźników zanieczyszczeń w wyciągach wodnych z odpadów z dopuszczalnymi wartościami tych wskaźników w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi. Z danych zestawionych w tabeli 5 wynika, że jedynie w przypadku dwóch wskaźników, tj. pH i siarczanów, przekroczone są ich wartości dopuszczalne, co wskazuje na niewielką uciążliwość badanych odcieków, a zarazem na konieczność ich rozcieńczenia przed odprowadzeniem do wód powierzchniowych. Zgodnie z obowiązującymi przepisami [8], omawiane odpady zaliczane są do III klasy uciążliwości,

Tabela 5. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w wyciągach wodnych z odpadów oraz wartości dopuszczalne tych wskaźników w ściekach wprowadzanych do wod i do ziemi

Parametr	Jednostka	Wyciąg wodny		Wartości dopuszczalne [4]
		z żużla	z osadu	
pH	—	9,8	9,8	6,5÷9,0
Cynk	gZn/m ³	0,1	0,1	2,0
Miedź	gCu/m ³	nw.	nw.	0,5
Ołów	gPb/m ³	0,12	0,03	0,5
Chrom	gCr/m ³	nw.	nw.	0,2
Nikiel	gNi/m ³	0,2	0,1	2,0
Kadm	gCd/m ³	nw.	nw.	0,1
Rtęć	gHg/m ³	0,0008	—	0,02
Żelazo og.	gFe/m ³	0,2	0,2	10
Twardość og.	gCaCO ₃ /m ³	1.142	1.237	3.500
Sód	gNa/m ³	15,5	26,0	800
Potas	gK/m ³	5,5	8,0	80
Siarczany	gSO ₄ ²⁻ /m ³	—	1.220	500

Tabela 6. zawartość metali ciężkich w odpadach oraz ich zawartość dopuszczalna w glebach

Metal	Jednostka	Żużel z komory kontaktowej	Osad z osadnika	Wartości dopuszczalne w glebach [5]	
				lekich	ciężkich
Cynk	mgZn/kg	750	3.730	200	300
Miedź	mgCu/kg	80	100	50	100
Ołów	mgPb/kg	100	730	50	100
Chrom	mgCr/kg	30	10	100	300
Nikiel	mgNi/kg	60	120	30	100
Kadm	mgCd/kg	10	10	3	3
Rtęć	mgHg/kg	0,14	—	1	2

przy czym możliwe jest ich składowanie na wysypiskach komunalnych.

Pomimo, iż stwierdzono obecność związków fosforu i potasu w żużlu i osadach, to jednak ze względu na występowanie w nich metali ciężkich odpady te należy uznać za nieprzydatne do celów rolniczych, co ilustrują dane zamieszczone w tabeli 6.

Możliwości przemysłowego wykorzystania odpadów

Zagospodarowanie odpadów paleniskowych, tj. głównie żużli i popiołów lotnych, jest w Polsce dość rozpowszechnione. Odpady te wykorzystywane są np. do produkcji ceramiki budowlanej, cementu, betonu, materiałów izolacyjnych, a także są stosowane w drogownictwie i kolejnictwie. Z żużla paleniskowego wytwarza się przede wszystkim kruszywa budowlane i drogowe. Z kruszywa uzyskanego z żużla paleniskowego produkuje się tzw. betony żużlowe, które z kolei stosowane są do produkcji elementów ściennych i ścian monolitycznych. Na bazie kruszywa z żużla wykonuje się również żużlobetonowe pustaki ścienne (tylko do budowy ścian niskich budynków lub wypełnień konstrukcji

szkieletowych). Betony żużlowe i pustaki mogą stanowić potencjalny obszar zastosowania odpadowego żużla, pod warunkiem uzyskania z niego kruszywa odpowiadającego normom budowlanym [6]. Jednym z istotnych wymogów stawianych żużlom jest zawartość siarki, która nie powinna przekraczać 3 %. Ponieważ zawartość siarki w żużlu z komory kontaktowej wynosi około 1 %, stąd też można uznać, że parametr ten nie stanowi przeszkody w przypadku wykorzystania żużla jako kruszywa budowlanego.

Istotny wymóg dotyczy również promieniotwórczości naturalnej kruszywa budowlanego [7]. Sumaryczna aktywność naturalnych pierwiastków promieniotwórczych (f_1) powinna spełniać warunek $f_1 < 1$, natomiast stężenie radu (f_2) nie może przekraczać 185 Bq/kg. Przeprowadzone analizy wykazały, że sumaryczna aktywność żużla wynosi $f_1 = 0,64$, a stężenie radu $f_2 = 100,85$ Bq/kg. Wynika stąd, że promieniotwórczość naturalna żużla odpadowego nie jest czynnikiem ograniczającym jego wykorzystanie do produkcji materiałów budowlanych.

Wnioski

1. Podstawowym odpadem stałym, powstającym w procesie oczyszczania cieczy poabsorpcyjnej z mokrego odsiarczania spalin, jest żużel z komory kontaktowej. W wyniku kontaktu z cieczą poabsorpcyjną, na jego powierzchni gromadzą się osady, w których dominują: siarczan wapnia, wodorotlenek magnezu oraz wodorotlenek żelaza (III). Osady o podobnym składzie jakościowym wydzielają się również w osadniku.

2. Składowanie powstałych odpadów nie stanowi zagrożenia dla środowiska ze względu na znikomy stopień rozpuszczania i desorpcji składników żużla i osadów.

3. Omawiane odpady nie powinny być wykorzystywane w rolnictwie ze względu na zbyt wysoką zawartość metali ciężkich.

4. Istnieje realna możliwość wykorzystania odpadowego żużla jako kruszywa budowlanego. Zawartość siarki w żużlu oraz jego promieniotwórczość naturalna nie przekracza norm budowlanych.

LITERATURA

1. M. GŁOMBA: Urządzenie do mokrego oczyszczania gazów z zanieczyszczeń stałych i gazowych. Patent polski nr 154043.
2. K. MAJEWSKA-NOWAK, J. WIŚNIEWSKI: Uciążliwość i możliwość wykorzystania odpadów powstałych w procesie mokrego odsiarczania spalin. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., nr U-2, Wrocław 1993.
3. I. TRZEPICZYŃSKA, M. A. GOSTOMCZYK: Badanie katalitycznego wpływu Fe^{3+} na stopień utlenienia siarczynu wapniowego. Ochrona Powietrza, nr 6(23), 1986, ss. 153-160.
4. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5.11.1991 r. Dz.U. nr 116, poz. 503.
5. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 7.07.1986 r. M.P. nr 23 z 31.07.1986 r., poz. 170.
6. PN-86/B-23006 – Kruszywa do betonu lekkiego.
7. PN-86/B-06712 – Kruszywa mineralne do betonu.
8. Rozporządzenie Rady Ministrów z 26.01.1993 r. Dz.U. nr 9, poz. 44.

ON THE UTILIZATION OF SOLID WASTES FROM WET DESULPHURIZATION OF FLUE GASES

The environmental nuisance of landfilling, as well as the potentiality for utilizing the waste products (fly and bottom ash, sludges) from wet desulphurization, was analyzed. It was found that landfilling created no hazards to the environment, whereas the agricultural use of the waste

products raised serious objections because of the high content of heavy metals. However, the utilization of fly ash as a building material (aggregate) seems to be promising.