

Irena Trzepierzńska

Charakterystyka i możliwości utylizacji odpadów z odsiarczania spalin

Przemysł paliwowo-energetyczny zajmuje pierwsze miejsce w kraju nie tylko pod względem wielkości emisji dwutlenku siarki do atmosfery, ale także pod względem ilości nagromadzonych i produkowanych w ciągu roku odpadów. Dotyczy to także energetyki przemysłowej i komunalnej. Duża ilość odpadów wiąże się z koniecznością budowy i utrzymania składowisk stanowiących istotny problem ekologiczny i społeczny. W związku z intensyfikacją wdrażania metod odsiarczania spalin, problem odpadów ostatnio znacznie się pogłębił. Potrzeba minimalizowania ilości odpadów powoduje konieczność podejmowania prac badawczych na temat możliwości ich wykorzystania. Zarówno utylizacja odpadów, jak też ich bezpieczne składowanie zależą od właściwości fizyczno-chemicznych, a więc od warunków ich powstawania.

Metody odsiarczania spalin

Spośród wielu opracowanych dotychczas metod odsiarczania spalin tylko niektóre znalazły zastosowanie przemysłowe. Należą do nich metody wapniowe, polegające na trwałym związaniu usuniętego z gazów dwutlenku siarki za pomocą takich związków wapnia jak węglan (CaCO_3), wodorotlenek (Ca(OH)_2) i tlenek (CaO) lub też innych substancji alkalicznych zawierających związki wapnia.

Ze względu na sposób dozowania sorbentu i odbioru produktu odsiarczania spalin metody wapniowe można podzielić na suche, półsuche i mokre. Do metod wapniowych należy zaliczyć także odsiarczanie spalin w kotłach fluidalnych. W metodach suchych SO_2 kontaktuje się z suchym absorbentem wapniowym, w wyniku czego uzyskuje się produkt odsiarczania również w stanie suchym. W metodach półsuchych, w których reakcja wiązania SO_2 zachodzi w wyniku kontaktu z absorbentem w zawiesinie, produkt odsiarczania odbierany jest w stanie suchym dzięki odpowiednio dobranym warunkom temperaturowym w węźle odsiarczania. W metodach mokrych, w których sorbent jest doprowadzany w postaci zawiesiny, uzyskany produkt odsiarczania ma postać zawiesiny lub szlamu. Odsiarczanie w palenisku fluidalnym można zaliczyć do metod suchych, jakkolwiek sposób prowadzenia tego procesu znacznie różni się od konwencjonalnych metod suchych.

Powyższy podział wapniowych metod odsiarczania spalin obrazuje, jak różnorodny może być sposób prowadzenia procesu odsiarczania, a zarazem jak różne pod względem fizycz-

no-chemicznym będą powstające odpady i zależny od tego sposób ich utylizacji.

Odsiarczanie spalin w Polsce

Od wielu lat prowadzone są w Polsce prace badawcze dotyczące opracowania krajowych rozwiązań instalacji odsiarczających gazy spalinowe. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie przemysłu odsiarczaniem spalin w związku z działaniami na rzecz ochrony środowiska podjętymi przez Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa. Z polskich rozwiązań najczęściej stosowane są, w małych obiektach energetyki przemysłowej i komunalnej, metody wapniowe mokre oraz zmodyfikowana metoda dwu-alkaliczna (DAM) [1]. W mniejszym stopniu wykorzystywane są metody sucha i półsucha. Wszystkie wdrożone metody bazują na związkach wapnia stosowanych jako sorbenty lub jako czynnik regeneracyjny. Praktycznie nie ma jak dotąd polskiego rozwiązania pozwalającego na uzyskanie odpadu gipsowego, który mógłby być substytutem gipsu naturalnego. W literaturze opisuje się [2,3] sposób konwersji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, polegający na autoklawizacji na mokro odpadu z odsiarczania spalin. Tzw. gips alfa ma zastosowanie w wielu dziedzinach techniki jako składnik specjalnych spoiw ceramicznych, medycznych i odlewniczych. Główne kierunki stosowania gipsu syntetycznego są takie same jak w przypadku gipsu naturalnego.

Kryteria bezpiecznego składowania odpadów

Definicje i klasyfikacja odpadów wykazują znaczne różnice w poszczególnych krajach europejskich, a zwłaszcza w krajach Europy Wschodniej i Zachodniej. Polskie prawo o odpadach wyróżnia trzy podziały odpadów, służące odmiennym celom [4]. Podział odpadów wg stopnia szczególnego zagrożenia oraz podział na rodzaje i grupy opłat uwzględniają odpady przemysłowe (z działalności gospodarczej) i ich klasyfikację w aspekcie szkodliwości dla środowiska. W Dzienniku Ustaw nr 9 z 8 lutego 1993 r. podano wartość opłat za składowanie odpadów wg kategorii ich uciążliwości dla środowiska. Tym samym dokonano niejako ich klasyfikacji. Aby scharakteryzować zagrożenie środowiska ze strony poszczególnych odpadów należy dokonać analizy uwzględniającej następujące czynniki:

- udział masowy szkodliwego związku w odpadach,
- rozpuszczalność odpadów w wodzie,
- skład fizyczno-chemiczny wyciągów wodnych z odpadów i inne.

Niniejsze opracowanie miało na celu określenie charakterystyki jakościowej oraz możliwości bezpiecznego składowania, względnie wykorzystania, odpadów z istniejących instalacji do odsiarczania spalin.

Badania laboratoryjne

Zakres badań odpadów obejmował:

- określenie wilgotności i strat prażenia,
- badania składu chemicznego i mineralogicznego,
- analizę fizyczno-chemiczną wyciągów wodnych oraz porównanie wyznaczonych wskaźników zanieczyszczeń z wartościami dopuszczalnymi,
- porównanie składu odpadów i ich wyciągów wodnych z różnych instalacji do odsiarczania spalin,
- określenie kierunków utylizacji odpadów, możliwych do zrealizowania w warunkach krajowych.

Celem przeprowadzenia analizy chemicznej wysuszone odpady mineralizowano w mieszaninie kwasów azotowego i nadchlorowego. Stężenia metali oznaczono metodą fotometrii płomieniowej lub absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej. Wolny tlenek wapnia oznaczono potencjometrycznie w roztworze glikolowym. Siarkę siarczanową oznaczono wagowo i wyrażono jako SO_3 , natomiast siarkę siarczynową oznaczono jodometrycznie. Uwodnienie odpadów oraz straty prażenia określono na podstawie ubytku masy w temperaturach 100 °C oraz 1000 °C. Skład fazowy odpadów określono na podstawie derywatogramów z ubytku masy osadu (uprzednio wysuszonego) w zakresie temperatur od 20 °C do 900 °C.

Do badań wytypowano odpady powstające w instalacjach do odsiarczania spalin pracujących wg następujących metod:

- zmodyfikowanej dwualkalicznej (DAM) w PEC „Chrzanów” oraz w ZCh „Jelchem” w Jeleniej Górze,
- suchej (RRA), niemieckiej firmy Phoenix, w EC „Zabobrze” w Jeleniej Górze,
- suchej (WAWO) w ZEC „Wrocław” we Wrocławiu,
- odsiarczania w kotle fluidalnym w EC w Lubaniu Śl.

W metodach tych stosowane są następujące sorbenty:

- DAM: roztwory NaOH (absorpcja) oraz Ca(OH)_2 (regeneracja) [5],
- RRA: stały Ca(OH)_2 wprowadzany do strumienia spalin przed elektrofiltrem,
- WAWO: stały Ca(OH)_2 wprowadzany do kotła, aktywacja w reaktorze roztworem alkalicznym [5].

Charakterystyka fizyczno-chemiczna odpadów

W tabeli 1 zamieszczono wyniki analiz przeprowadzonych w celu oceny jakościowej poszczególnych odpadów i ich porównania. Wyniki analiz odpadów z PEC „Chrzanów” [6] podano dla porównania z wynikami analiz odpadów z ZCh „Jelchem”. Obydwa odpady pochodziły z instalacji odsiarczających spalinę metodą DAM. Z zestawienia składu chemicznego odpadów wynika, że odpady powstające w mokrych metodach odsiarczania spalin różniły się od uzyskiwanych w metodach suchych przede wszystkim zawartością siarczanów. Zawartość SO_3^{2-} w poszczególnych odpadach była mniej więcej zbliżona, z wyjątkiem odpadów z PEC „Chrzanów”, w których była ona nadszyczenie duża (9,4%).

Było to związane z małą reaktywnością sorbentu w warunkach prowadzenia procesu odsiarczania spalin metodą suchą. Aktywizacja sorbentu, w wyniku kontaktu z wilgotnymi spalinami lub na skutek zraszania spalin cieczą alkaliczną, nie powodowała zwiększenia efektywności tworzenia związków siarki. W odpadach z kotła fluidalnego, przy braku aktywizacji, zawartość związków siarki była zbliżona do ich zawartości w pozostałych odpadach powstających w metodach suchych.

W przypadku odpadów z EC „Zabobrze”, przy małej zawartości SO_3 , stwierdzono prawie 50% CaO . Skład odpadów powstających w metodzie WAWO wyróżniał się ponad 50% zawartością krzemionki łącznie z innymi składnikami nierozpuszczalnymi, co wskazywało, że połowę odpadów stanowił popiół lotny. Odpady z metody WAWO były poza tym zupełnie podobne do odpadów z kotła fluidalnego. Na podstawie analizy derywatograficznej obliczono przybliżony skład fazowy odpadów (tab.2), z czego jednoznacznie wynikało, że zdecydowanie najlepszy skład pod względem zawartości gipsu miał odpad z ZCh „Jelchem”. Odpad z instalacji w EC „Zabobrze” stanowił w połowie nieprzereagowany sorbent, a w połowie węglan wapnia. Taki odpad powinien być zawracany do procesu odsiarczania w celu właściwego wykorzystania sorbentu. Porównując odpady z EC „Zabobrze” i ZEC „Wrocław”, powstające w suchych metodach odsiarczania spalin, stwierdzono zupełny brak podobieństwa ilościowego składu tych odpadów. Wynikało to z różnic w sposobie prowadzenia obu procesów, a głównie w sposobie i miejscu dozowania sorbentu. Mała zawartość związków siarki w odpadzie z EC „Zabobrze” świadczyła o małej reaktywności sorbentu w kontakcie ze spalinami.

Tabela 1. Skład chemiczny odpadów (% sm)

Składnik	PEC „Chrzanów”	ZCh „Jelchem”	EC „Zabobrze”	Metoda WAWO	Kotły fluidalne
Wilgotność	45 (45 °C)	39,6 (105 °C)	2,74	0,87	0,35
Straty prażenia	26,04	19,64	28,00	18,92	44,20
SiO_2 + części nierosp.	5,94	10,0	10,20	52,30	23,07
Fe_2O_3	1,05	1,43	0,71	3,57	4,70
Al_2O_3	2,86	3,04	2,38	5,20	7,40
CaO (ogólny)	41,94	29,67	47,60	9,34	9,36
Na_2O	0,22	0,47	0,62	2,13	0,24
K_2O	0,15	0,11	0,02	0,59	0,53
MgO	0,95	1,83	1,33	1,50	1,20
SO_3 (z SO_4^{2-})	16,72	24,83	5,50	4,00	4,37
SO_3 (z SO_3^{2-})	9,40	1,40	1,48	3,08	nb
Cl^-	nb	0,07	1,05	1,25	0,31
CaO (wolny)	nb	1,80	nb	1,20	3,11

Tabela 2. Skład fazowy odpadów (% sm)

Składnik	ZCh „Jelchem”	EC „Zabobrze”	Metoda WAWO
CaSO ₃ ·2H ₂ O	2,73	6,5+13,0	6,5
CaSO ₄ ·2H ₂ O	54,94	6,2+7,2	–
Ca(OH) ₂	–	24,7+51,41	14,4
CaCO ₃	12,50	29,5+48,8	6,8
MgCO ₃	–	–	4,8
C (nie spalony)	–	–	5,5
H ₂ O (wolna)	7,0	–	–

Prawdopodobnie zachodziła aglomeracja cząstek sorbentu, co zmniejszyło możliwość penetracji SO₂ w głąb zaglomerowanych ziaren. W warunkach procesu przede wszystkim reagował konkurencyjny CO₂ zawarty w spalinach w ilościach dużo większych niż SO₂. Utworzony trudno rozpuszczalny CaCO₃ blokował ziarna sorbentu uniemożliwiając jego kontakt z SO₂. Stąd też odpad zawierał w większości Ca(OH)₂ i CaCO₃. Taki odpad nie będzie miał żadnego zastosowania gospodarczego, a jego składowanie wymaga uszczelnienia składowiska i odprowadzenia odcieków do oczyszczalni.

W celu kompleksowej oceny jakościowej odpadów, z punktu widzenia ich oddziaływania na środowisko, ważna była zawartość metali o działaniu toksycznym, do których należą niektóre metale przejściowe i ciężkie, jak np. Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Zn. Zawartość metali w badanych odpadach nie przekraczała wartości 10⁻²%, jak w przypadku Zn i Pb w odpadach z EC „Zabobrze”, natomiast w pozostałych przypadkach była rzędu 10⁻³%, czyli zbliżona do wartości spotykanych w surowcach naturalnych (tab.3). Stąd też zagrożenie środowiska z powodu zawartości metali w odpadach należy uznać za niewielkie.

Ocena uciążliwości odpadów dla środowiska

Składowanie odpadów stwarza możliwość ich kontaktu z wodami opadowymi, powierzchniowymi lub podziemnymi, co może mieć wpływ na znaczne zmiany naturalnego składu tych wód, a następnie może też nastąpić zmiana składu i właściwości gleby. Dlatego tak ważna jest ocena jakościowa odpadów i określenie możliwości bezpiecznego ich składowania bez szkodliwego wpływu na środowisko. Kryterium takiej oceny jest zawartość metali o działaniu toksycznym (tab.3) w odpadzie i w wyciągu wodnym, a także właściwości fizyczno-chemiczne wyciągu wodnego.

Tabela 3. Zawartość metali przejściowych i ciężkich w odpadach (mg/kg)

Składnik	EC „Jelchem”	EC „Zabobrze”	Metoda WAWO	Kotły fluidalne
Cu	70	80	80	150
Cr	50	40	80	60
Cd	15	–	5	7
Ni	90	50	80	85
Pb	60	570	30	31
Zn	850	40	150	135

Na podstawie wyników badań wyciągów wodnych z badanych odpadów stwierdzono, że odczyn wyciągów był silnie zasadowy, a stężenie substancji rozpuszczonych (wszystkie odpady zaliczały się do średnio rozpuszczalnych) przekraczało wartość dopuszczalną we wszystkich przypadkach, najmniej jednak w przypadku odpadu z ZCh „Jelchem”, a najbardziej z metody WAWO. Na przekroczenie to, we wszystkich

przypadkach, wpływała zwiększona zawartość siarczanów. Oprócz siarczanów w wyciągu wodnym z odpadów z ZEC „Wrocław” stwierdzono zwiększone stężenie chlorków, fluorów oraz sodu. Ze względu na silnie zasadowy odczyn i zwiększone zasolenie wyciągów wodnych, odpady te należy zaliczyć do III klasy szkodliwości z możliwością ich składowania tylko na składowiskach uszczelnionych, z odprowadzeniem odcieków do oczyszczalni ścieków.

Skład chemiczny wyciągów wodnych z badanych odpadów został wykonany z uwzględnieniem warunków ekstremalnych i charakteryzował całkowite wartości stężeń zanieczyszczeń wymywanych z odpadów. Długotrwały kontakt z wodą destylowaną spowodował wymycie praktycznie wszystkich rozpuszczalnych składników odpadów. W rzeczywistości (na składowisku) kontakt odpadów z wodami opadowymi nie ma charakteru objętościowego, lecz występuje jedynie przepływ wody przez pory w osadzie powodujący ograniczone wymywanie składników osadu. Stężenia substancji wymywanych w taki sposób będą wielokrotnie niższe niż w wyciągach wodnych wykonanych metodą standardową. Odpady z odsiarczania prowadzonego bez wstępnego odpylania, tak jak odpady z metody WAWO i kotła fluidalnego, zawierały znaczne ilości glinokrzemianów nadających im właściwości pucolanowe. Biorąc pod uwagę wiążące właściwości odpadów należy zaznaczyć, że ich zestalanie się pod wpływem wilgoci wydatnie zmniejszy przepuszczalność wody przez odpady oraz ilość wymytych składników. Zestalanie odpadów zależy od zawartości produktów odsiarczania i wolnego CaO. Istotne jest nawilżanie odpadu w początkowym okresie składowania. Bezpieczne składowanie odpadów utrudnia zatem ich zwiększona zasadowość. Odpady takie należy składować w izolacji od podłoża, np. gruntami naturalnymi (iły). Należy zaznaczyć, że odpady o właściwościach wiążących powinny być składowane docelowo, gdyż odpadów takich nie da się później utylizować.

Możliwości zagospodarowania odpadów

Przebadane w niniejszej pracy odpady oceniono jako szkodliwe ze względu na silnie zasadowy odczyn wyciągów wodnych. Mniej szkodliwe dla środowiska było ich zasolenie, wynikające z ilościowego przeprowadzenia do roztworu substancji rozpuszczalnych. W warunkach rzeczywistych wymywanie to powinno być mniej intensywne i mniej szkodliwe. Trudniej jest ocenić możliwość gospodarczego wykorzystania odpadów, tym bardziej, że każdy odpad należy rozpatrywać indywidualnie z powodu dużych różnic w składzie chemicznym i mineralogicznym. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można wyznaczyć charakterystykę jakościową odpadów i na tej podstawie opracować koncepcję ich zagospodarowania.

W badaniach odpadów po mokrym odsiarczaniu spalin stwierdzono, że odpady z ZCh „Jelchem” zawierały dużo więcej siarki siarczanowej oraz mniej siarczynowej niż odpady z PEC „Chrzanów”. W tym drugim przypadku niekorzystne właściwości, z punktu widzenia materiałów budowlanych, nadawała odpadom zawartość około 24% półwodnego siarczynu wapnia. Na podstawie informacji literaturowych [6] odpady o takim składzie można wykorzystywać do:

- regulacji czasu wiązania cementu,
- jako dodatek do produkcji betonu komórkowego,
- jako składnik spoiw mieszanych, żużlowo-wapienno-siarczanowych.

Odpady z ZCh „Jelchem” można wykorzystać do produkcji materiałów budowlanych poddawanych przyspieszonemu dojrzewaniu na drodze naparzenia lub autoklawizacji. Odpady powstające w suchych metodach odsiarczania spalin w EC „Zabobrze” i ZEC „Wrocław” oraz odpady z kotła fluidalnego różniły się charakterystyką jakościową, a zwłaszcza od dwóch pozostałych różniły się odpady z EC „Zabobrze”. Odpady te stanowił głównie nieprzereagowany sorbent i węglan wapnia. Można je wykorzystać w mokrej metodzie odsiarczania spalin, np. w sąsiedniej elektrociepłowni do sporządzania alkalicznej cieczy absorpcyjnej.

Jedynie podobne do siebie w ilościowym składzie odpady z technologii WAWO i z kotła fluidalnego, zawierające znaczne ilości popiołu, mogą być stosowane – podobnie jak popiół lotny – do produkcji szerokiego asortymentu materiałów budowlanych. Lotny popiół można stosować jako nośnik krzemionki albo wypełniacz do produkcji materiałów budowlanych. Musi on być jednak aktywowany gipsem i chlorkami oraz dodatkiem cementu. Ponieważ produkt odsiarczania spalin zawiera wapno, gips i chlorki, może być zatem skutecznym aktywatorem popiołu lotnego.

Odpady z odsiarczania spalin w procesie spalania fluidalnego [8] z dodatkiem dolomitu wykazują niekorzystne właściwości z punktu widzenia zastosowania w przemyśle materiałów budowlanych, gdyż powodują wzrost objętości tworzyw cementowych. Szczególną uwagę należy zwracać na zawartości wolnego CaO i MgO w odpadach. Tlenki te hydratyzując zwiększają znacznie swą objętość i jeśli reakcja zachodzi w stwardniałym tworzywie, prowadzi do jego destrukcji. Ponadto odwyższając zasadowość popiołu utrudniają jego bezpieczne składowanie.

Wnioski

♦ Badane odpady z odsiarczania spalin różniły się znacznie pod względem składu jakościowego, nawet jeżeli metoda ich powstawania była podobna (np. odsiarczanie w EC „Zabobrze” i metoda WAWO).

♦ Pod względem zawartości toksycznych metali ciężkich i przejściowych, zarówno w suchej masie odpadów jak i w wyciągach wodnych, badane odpady nie stanowiły zagrożenia dla środowiska.

♦ Wyciągi wodne z odpadów wykazywały przekroczenie dopuszczalnej zawartości substancji rozpuszczalnych (np. od-

pad z metody WAWO 3-krotne), na co składało się przekroczenie stężeń siarczanów we wszystkich odpadach oraz chlorków, fluorków i sodu w odpadzie z metody WAWO. Główną przeszkodą bezpośredniego składowania odpadów w środowisku była ich zwiększona zasadowość (pH wyciągów w zakresie 11,8+12,5).

♦ Zasadowe wyciągi wodne z odpadów miały dobre właściwości absorpcyjne względem SO₂ (pojemność absorpcyjna roztworów była większa niż pojemność nasyconego roztworu Ca(OH)₂) [7] i ze względu na to można je kierować do zasilania przepracowanych roztworów w metodach mokrych lub stosować do aktywacji sorbentu w metodach suchych.

♦ Odpady można neutralizować poprzez zwilżanie kwaśnym roztworem po absorpcji SO₂. Biorąc pod uwagę pucoladowe właściwości odpadów z metody WAWO i z kotła fluidalnego – przyspieszy to proces zestalania odpadów oraz spowoduje zmniejszenie ich przepuszczalności oraz ograniczy wymywanie ich składników.

LITERATURA

1. M. A. GOSTOMCZYK: Oczyszczanie spalin z kotłów rusztowych metodą dwuakaliczną, zmodyfikowaną „DAM”. Mat. symp. „Ograniczenie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, Poznań 1995, s. 35.
2. J. PIETROŃ i inni: Gips syntetyczny z pierwszej w Polsce instalacji odsiarczania spalin Elektrowni Bełchatów. Cement, Wapno, Gips, 1995, nr 3.
3. J. KAPPE, W. ELLISON: Utilization of residues from flue gas desulfurization. Environ. Progress, 1986, Vol. 5, No. 3.
4. M. SEBASTIAN, R. SZPADT: What is waste and what are the problems? Mat. Międz. Forum Gosp. Odpad., Poznań 1995.
5. M. A. GOSTOMCZYK i inni: Koszty ograniczenia emisji SO₂. Mat. symp. Ograniczenie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych, Poznań 1995, s. 9.
6. W. BRYLICKI i inni.: Ocena możliwości zastosowania odpadów powstałych podczas odsiarczania spalin metodą dwuakaliczną. Mat. symp. „Ograniczenie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, Poznań 1995, s. 65.
7. I. TRZEPIERZŃSKA: Odsiarczanie spalin – procesy regeneracji absorbentu i utleniania odpadów. Prace Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., Seria Monografie nr 35, Wrocław 1992.
8. A. MAZURKIEWICZ, K. BUREK: Materiały informacyjne RAFAKO, 1995.

Characterization and Potential Utilization of Waste Products from FGD Processes

The primary objective of the study was a qualifying assessment of whether the wastes from a variety of industrial FGD processes might be utilized or safely landfilled. Wastes from one wet FGD technology, from two dry technologies and from a fluidized boiler were analyzed for chemical and mineralogical composition. On this basis, the applicability of the wastes under study to a variety

of uses was estimated. It was suggested that the investigated water extracts might be of utility in the regeneration of the absorbing solutions or in the activation of solid sorbents. Safe landfilling cannot be provided for two major reasons – increased alkalinity of the extracts and a high salinity level in the leachate.