

PRZYDATNOŚĆ POPIOŁÓW ZE SPALANIA BIOMASY DO STOSOWANIA W ROLNICTWIE I REKULTYWACJI GRUNTÓW

*Janusz Hermann*¹, *Grażyna Harasimowicz-Hermann*²

¹ Katedra Chemii Środowiska,
Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy

² Katedra Szczegółowej Uprawy Roślin,
Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy

Wstęp

Pozostałości po termicznym przekształceniu biomasy poddaje się odzyskowi, a w przypadku braku takiej możliwości unieszkodliwia się, ze szczególnym uwzględnieniem frakcji metali ciężkich [BROWN i in. 2000]. Przez odzysk popiołów rozumie się rozpraszanie ich na powierzchni ziemi, w celu nawożenia lub ulepszenia gleby, bądź rekultywacji gleby i ziemi [USTAWA 2001]. Rozpuszczalność w wodzie zanieczyszczeń zawartych w popiele, jest ze względów ekologicznych najważniejszym wskaźnikiem dopuszczalności popiołów do procesów odzysku. Szczególnie dużo uwagi przypisuje się problemowi wymywania składników, zwłaszcza jeżeli zachodzi obawa przenikania wymywanych składników z popiołów do warstw wodonośnych [ŁĄCZNY, ADAMSKI 2002]. Zjawiska te ocenia się na podstawie szeregu umownych wskaźników określających tzw. ługowalność. W niniejszym opracowaniu do przygotowania wyciągu wodnego z popiołów po spaleniu biomasy stosowano procedurę określoną w PN-Z-15009/1997. Przydatność popiołu do rekultywacji pustek poeksploatacyjnych (wyrobiska pożwirowego), została wyeliminowana, ze względu na wysoką rozpuszczalność związków sodu, potasu, wapnia i miedzi. Popiół nie mógł być deponowany w wyrobisku bez uszczelnienia podłoża [MARTYNUSKA 1997]. Oznaczenie promieniotwórczości popiołów dla potrzeb ich składowania na powierzchni oraz wykorzystania do robót inżynierskich, wykazało spełnienie warunków bezpieczeństwa f1 i f2. Wysoki, alkaliczny odczyn badanych popiołów, oraz wysoka zawartość wapnia, sodu i potasu była natomiast korzystna dla jego zastosowania w chemicznej higienizacji komunalnych osadów ściekowych, przeznaczonych do stosowania w rolnictwie [BIEŃ i in. 1999].

Materiał i metody

W badaniach użyto dwóch rodzajów odpadów z procesów termicznych, z dwóch różnych zakładów energetycznych spalania paliw:

- popiołu pochodzącego z kotła fluidalnego o kodzie 10 01 15 Popioły pale-

niskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania, inne niż 10 01 14 [ROZPORZĄDZENIE MŚ 2001]. Udział procentowy paliw wynosił:

próba nr 1 – 40% węgla, 60% biomasy;

próba nr 2 – 50% węgla, 50% biomasy;

próba nr 3 – 60% węgla, 40% biomasy;

oraz popiołu ze spalania odpadów poprodukcyjnych drewnopochodnych o kodzie 10 01 03 Popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce chemicznej [ROZPORZĄDZENIE MŚ 2001] – próba nr 4.

Zakres analiz obejmował następujące oznaczenia:

- SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , SO_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 ,
- straty prażenia;
- oznaczenia zawartości metali ciężkich: Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Hg;
- badania wymywalności popiołów oraz oznaczenie charakterystycznych stężeń zanieczyszczeń;
- aktywność sumaryczną naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Wykonano oznaczenie promieniotwórczości popiołów dla potrzeb ich składowania na powierzchni oraz wykorzystania do robót inżynieryjnych. Do przygotowania wyciągu wodnego z popiołów stosowano procedurę II, określoną w PN-Z-15009/1997 – Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.

Zawartość analizowanych pierwiastków oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej i spektrometrii emisyjnej, za pomocą aparatu Pye-Unicam 9100 Philips. Rtęć oznaczono za pomocą aparatu AMA 254. Zawartość krzemionki oznaczono metodą spektrofotometryczną w postaci błękitu krzemomolibdenowego. Analizy składników rozpuszczonych w wodzie przeprowadzono pod kątem określenia przydatności popiołu do makroniwelacji w środowisku wodnym i glebowym. Wartości poszczególnych wskaźników porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wartościami zestawionymi w ROZPORZĄDZENIU MŚ [2004] w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Tabela II – Najwyższe dopuszczalne wartości dla pozostałych wskaźników zanieczyszczeń).

Wyniki i dyskusja

Skład chemiczny popiołów po termicznym przekształceniu biomasy oraz popiołów ze współspalania biomasy z węglem kamiennym, był silnie zróżnicowany ze względu na udział biomasy we wsadzie paliwowym (tab. 1). Zawartość składników podstawowych w popiele po termicznym przekształceniu biomasy w stosunku do popiołów ze współspalania biomasy z węglem kamiennym była wyższa 2,6 do 3,0-krotnie w odniesieniu do krzemionki (SiO_2) i żelaza (Fe_2O_3), a glinu (Al_2O_3) 2,9 do 3,7-krotnie, natomiast niższa 4,4 do 5,9-krotnie w odniesieniu do wapnia (CaO). Jeszcze wyraźniejsze różnice wystąpiły w zawartości składników ubocznych popiołu po termicznym przekształceniu biomasy – magnezu (MgO) było blisko 11-krotnie, sodu (Na_2O) 38-krotnie i potasu (K_2O) 36-krotnie więcej niż w popiołach ze współspalania biomasy z węglem kamiennym. Pod względem pozostałych składników ubocznych różnice nie były tak wysokie, na uwagę zasługują niska zawartość siarki i manganu w popiele z biomasy. W popiele ze spalania biomasy

było mniej ołowiu od 2,6 do 3,6-krotnie, natomiast więcej cynku od 2,6 do 3,3-krotnie, rtęci od 1,9 do 2,9-krotnie i miedzi od 3,9 do 10,6-krotnie niż w popiele ze współspalania biomasy i węgla kamiennego. Nie wykazano wyraźnego zróżnicowania składu chemicznego popiołów ze współspalaniem biomasy i węgla kamiennego przez dodatek węgla w zakresie od 40 do 60%.

Tabela 1; Table 1

Skład chemiczny popiołów z pieca fluidalnego
Chemical composition of fly ashes with fluidized-bed furnace

Wyszczególnienie Description	Udział biomasy w procesie współspalania Percentage of biomass in a co-combustion process			
	100% biomasy 100% biomass	40% węgla 60% biomasy 40% carbon 60% biomass	50% węgla 50% biomasy 50% carbon 50% biomass	60% węgla 40% biomasy 60% carbon 40% biomass
	numer próby; number of sample			
	1	2	3	4
	zawartość składników podstawowych; content of basic components (mg·kg ⁻¹ s.m.; DM)			
SiO ₂	221 735	663 544	624 930	585 277
Al ₂ O ₃	56 689	166 933	188 942	211 901
Fe ₂ O ₃	22 938	58 877	66 387	70 087
CaO	399 948	67 483	70 287	89 961
Zawartość składników ubocznych; Content of by-components (mg·kg ⁻¹ s.m.; DM)				
MgO	34 502	3 151	3 075	3 315
SO ₃	1 799	2 311	3 100	3 780
Na ₂ O	145 258	3 706	3 318	3 841
K ₂ O	89 161	2 224	2 424	2 272
Mn ₃ O ₄	2 386	2 748	3 189	3 371
P ₂ O ₅	1 807	1 337	1 522	2 091
TiO ₂	–	3 881	4 993	5 682
Zawartość metali ciężkich; Content of heavy metals (mg·kg ⁻¹ s.m.; DM)				
Cd	1,78	1,42	1,60	1,86
Pb	5,91	21,03	15,62	15,42
Zn	1 055,43	401,41	324,56	355,42
Hg	0,1444	0,0610	0,0759	0,0504
Cu	150,92	14,23	38,15	18,56
Cr	3,51	4,04	5,44	4,22
Ni	4,01	10,26	10,15	8,56
Straty prażenia Roasting losses (%)	0,22	1,77	1,48	1,81

Wyniki pomiarów odczynu, oraz składu chemicznego wyciągu wodnego z popiołów, zestawione w tabeli 2, wskazują iż popioły miały silnie alkaliczny odczyn pH od 12,6 do 13,3. O alkalicznym odczynie popiołu ze spalania biomasy

decydują przede wszystkim wysokie zawartości tlenków potasu i sodu, natomiast w popiele ze współspalania biomasy i węgla, głównie tlenki wapnia i magnezu. Pod względem zawartości łatwo rozpuszczalnych form wapnia, magnezu, sodu i potasu, analizowane popioły zakwalifikowano do aktywnych chemicznie. Nie spełniały definicji odpadów obojętnych, zawartej w Ustawie [2001], przez które należy rozumieć odpady, nie ulegające istotnym przemianom fizycznym, chemicznym lub biologicznym.

Tabela 2; Table 2

Skład chemiczny oraz odczyn (pH_{KCl}) wyciągu wodnego z popiołów z pieca fluidalnego

Chemical composition and reaction (pH_{KCl}) of water extract of fly ashes from fluidized-bed furnace

Wyszczególnienie Specification	Udział biomasy w procesie współspalania Percentage of biomass in a co-combustion process			
	100% biomasy 100% biomass	40% węgla 60% biomasy 40% carbon 60% biomass	50% węgla 50% biomasy 50% carbon 50% biomass	60% węgla 40% biomasy 60% carbon 40% biomass
	numer próby; number of sample			
	1	2	3	4
Zawartość badanych składników i ich związków w przeliczeniu na formę pierwiastkową Content of the elements tested and their compounds as accounted per elementary form ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)				
K	5 512	152,7	142,1	166,9
Na	7 828	195,4	169,3	222,4
Ca	24,79	2 214	1 524	1 975
Mg	0,154	64,86	79,62	105,3
Ni	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Cu	0,132	0,15	0,25	0,36
Pb	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Zn	0,238	2,55	7,24	4,02
Cd	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Cr	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Hg	0,0002	n.o.	n.o.	n.o.
Tl	0,0001	n.o.	-	-
As	0,0001	n.o.	0,02	0,05
Odczyn Reaction (pH_{KCl})	13,3	12,7	12,6	12,6

Odpady obojętne są nierozpuszczalne w wodzie, nie wchodzi w reakcje fizyczne ani chemiczne, nie powodują zanieczyszczenia środowiska lub zagrożenia dla zdrowia ludzi, nie ulegają biodegradacji i nie wpływają niekorzystnie na materię, z którą się kontaktują; ogólna zawartość zanieczyszczeń w tych odpadach oraz zdolność do ich wymywania, a także negatywne oddziaływanie na środowisko odcieku muszą być nieznaczne, a w szczególności nie powinny stanowić zagrożenia dla jakości wód powierzchniowych, wód podziemnych, gleby i ziemi. Przy-

datność popiołu do rekultywacji pustek poeksploatacyjnych (wyrobiska poźwirowego), została wyeliminowana, ze względu na wysoką rozpuszczalność związków sodu, potasu, wapnia i miedzi oraz wysoki alkaliczny odczyn. Popiół nie może być deponowany w wyrobisku bez uszczelnienia podłoża [MARTYNUSKA 1997].

Oznaczenie promieniotwórczości popiołów dla potrzeb ich składowania na powierzchni oraz wykorzystania do robót inżynierskich, oraz oznaczenie promieniotwórczości popiołów wykorzystywanych w budownictwie przemysłowym i budowy dróg wykazało spełnienie warunków bezpieczeństwa f1 i f2. Współczynnik f1 informuje o narażeniu całego ciała od promieniowania gamma przez radionuklidy pochodzenia geologicznego, potasu K 40, radu Ra 226 i toru Th 228 występujących w popiele. Wartość wskaźnika aktywności badanego popiołu wynosiła 0,62. Warunek bezpieczeństwa jest spełniony, gdy $f1 \leq 1$.

Współczynnik f2 informuje o stopniu narażenia nabłonka płuc od promieniowania alfa radonu RN-222 i jego pochodnych. Wartość współczynnika f2 w badanym popiele wynosiła 85. Warunek bezpieczeństwa, określony jako wartość graniczna zawartości radu w materiałach budowlanych jest następujący:

$$f2 = S_{Ra} \leq 185 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Dla analizowanego popiołu warunek bezpieczeństwa f2 jest spełniony. Obowiązkowi uzyskania zezwolenia albo zgłoszenia nie podlega działalność polegająca na wytwarzaniu, przetwarzaniu, obrocie, składowaniu, transporcie lub stosowaniu materiałów, surowców lub odpadów zawierających naturalne izotopy promieniotwórcze, jeżeli średnie stężenia promieniotwórcze tych izotopów nie przekraczają wartości podanych w załączniku do ROZPORZĄDZENIA RADY MINISTRÓW [2002]. Porównując jednak stężenia radionuklidów naturalnych w badanych popiołach do średnich stężeń w wybranych surowcach i materiałach: np. piasku, glinie, cemente, betonie, stwierdzono wielokrotne podwyższenie tych stężeń w badanych popiołach, w stosunku do wymienionych surowców i materiałów.

Wysoki, alkaliczny odczyn popiołów ze spalania biomasy drewna, duża zawartość wapnia, sodu i potasu jest atutem do ich wykorzystania w chemicznej (alkalicznej) higienizacji komunalnych osadów ściekowych, w zastępstwie tlenku wapniowego. Łącznie z komunalnymi osadami ściekowymi, popioły ze spalania biomasy mogą być stosowane w rolnictwie [USTAWA MŚ 2001, art. 43, ust. 1, p. 1], rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzonych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz, lub mogą być użyte do wytworzenia kompozytu rekultywacyjnego (warstwy biologicznej) na składowiskach odpadów. Nie nadają się natomiast do wypełniania pustek poeksploatacyjnych, bez należytego zabezpieczenia podłoża i wód gruntowych przed składnikami, które mogą się wylugować z masy popiołów.

Wyniki analiz całkowitej zawartości metali ciężkich w popiołach pochodzącego z kotła fluidalnego, po spaleniu biomasy, w zestawieniu z wartościami dopuszczalnych stężeń w glebie lub ziemi (grupa B – grunty zaliczone do użytków rolnych) wg załącznika do ROZPORZĄDZENIA MŚ [2002] w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, wskazują iż zawartości tych metali w popiele są niższe, niż w cytowanym gruncie należącym do grupy B. Popiół ze spalania drewna nadaje się również bez zastrzeżeń na warstwy izolacyjne – przekładkowe w technologii składowania odpadów komunalnych.

Popioły ze spalania biomasy wprowadzone do środowiska w ramach rekultywacji gruntów nie powinny wywoływać zmian fizycznych, chemicznych i biolo-

gicznych, które uniemożliwiałyby prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów wodnych i spełnienie przez wody gruntowe określonych dla nich wymagań jakościowych, związanych z ich użytkowaniem.

Wnioski

1. Popioły po termicznym przekształceniu biomasy nie spełniały definicji odpadów obojętnych zawartej w ustawie z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Przydatność badanych popiołów do rekultywacji pustek poeksploatacyjnych (wyrobiska pożwirowego) została wyeliminowana, ze względu na wysoką rozpuszczalność związków sodu, potasu, wapnia i miedzi, oraz wysoki odczyn. Popioły nie mogą być deponowane w wyrobisku, bez uszczelnienia podłoża.
2. W zakresie zawartości metali ciężkich, zarówno form całkowitych, jaki i rozpuszczalnych w wodzie – nie występują przeciwwskazania dla stosowania procesów odzysku popiołów, polegających na rozprzodkaniu ich na powierzchni ziemi, w celu nawożenia lub ulepszenia gleby, bądź rekultywacji gleby i ziemi.
3. Oznaczenie promieniotwórczości popiołów dla potrzeb ich składowania na powierzchni oraz wykorzystania do robót inżynierskich, oraz oznaczenie promieniotwórczości popiołów wykorzystywanych w budownictwie przemysłowym i budowy dróg, wykazało spełnienie warunków bezpieczeństwa f1 i f2.
4. Wysoki, alkaliczny odczyn popiołów ze spalania biomasy, oraz ze współspalania biomasy i węgla kamiennego, duża zawartość wapnia, sodu i potasu jest atutem do ich wykorzystania w chemicznej (alkalicznej) higienizacji komunalnych osadów ściekowych, w zastępstwie tlenku wapniowego.

Literatura

BIEŃ J., MATYSIAK B., WYSTALSKA K. 1999. *Stabilizacja i odwadnianie osadów ściekowych*. Monografie 70, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: 15–37.

BROWN J. G., BASSETT R. L., GLYNN P. D. 2000. *Reactive transport of metal contaminants in alluvium-model comparison and column simulation*. Applied Geochemistry 15: 35–49.

ŁĄCZNY J.M., ADAMSKI M. 2002. *Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko*. Wyd. Polskiej Akademii Nauk: 13–24.

MARTYNUŠKA S. 1997. *Koncepcja wykorzystania popiołów i żużli z Elektrowni Pomorzany do rekultywacji wyrobiska starej żwirowni Bielinek. Rekultywacja i makronielacja z zastosowaniem popiołów z energetycznego spalania węgla – Aspekty formalno-prawne, techniczne i ekologiczne*. Wydawnictwo Biura Informacji Gospodarczej, Szczecin: 19–27.

PN-Z-15009/1997. *Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego*.

ROZPORZĄDZENIE MŚ 2001. *Z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów*. Dz. U. Nr 112, poz. 1206.

ROZPORZĄDZENIE RADY MINISTRÓW 2002. Z dnia 6 sierpnia 2002 r. w sprawie przypadków, w których działalność związana z narażeniem na promieniowanie jonizujące nie podlega obowiązkowi uzyskania zezwolenia albo zgłoszenia, oraz przypadków, w których może być wykonywana na podstawie zgłoszenia. Dz. U. Nr 137, poz. 1153 z późniejszymi zmianami.

ROZPORZĄDZENIE MŚ 2002. Z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz. U. Nr 165, poz. 1359.

ROZPORZĄDZENIE MŚ 2004. Z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. Nr 168, poz. 1763.

USTAWA 2001. Z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Dz. U. Nr 62, poz. 628 z późniejszymi zmianami.

Słowa kluczowe: popiół, odzysk składników, rekultywacja, wymywalność, osady ściekowe, stosowanie w rolnictwie

Streszczenie

Popiół ze spalania drewna i kory poddano badaniom pod kątem przydatności do stosowania w rolnictwie i rekultywacji gruntów. Oznaczono zawartość składników podstawowych stanowiących matrycę, zawartość niespalonego węgla, metali ciężkich, oraz aktywność sumaryczną naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Przydatność popiołu do rekultywacji pustek poeksploatacyjnych (wzrostu pożwirowego), została wyeliminowana ze względu na wysoką rozpuszczalność związków sodu, potasu, wapnia i miedzi. Popiół nie mógł być deponowany w wyrobisku bez uszczelnienia podłoża. Oznaczenie promieniotwórczości popiołów dla potrzeb ich składowania na powierzchni oraz wykorzystania do robót inżynierskich, oraz oznaczenie promieniotwórczości popiołów wykorzystywanych w budownictwie przemysłowym i budowy dróg wykazało spełnienie warunków bezpieczeństwa f1 i f2. Wysoki, alkaliczny odczyn badanych popiołów, oraz wysoka zawartość wapnia, sodu i potasu była natomiast korzystna dla jego zastosowania w chemicznej higienizacji komunalnych osadów ściekowych, przeznaczonych do stosowania w rolnictwie.

USABILITY OF THE ASHES FROM BIOMASS INCINERATION IN AGRICULTURE AND LAND RECLAMATION

Janusz Hermann¹, Grażyna Harasimowicz-Hermann²

¹ Department of Environmental Chemistry,
University of Technology and Agriculture, Bydgoszcz

² Department of Plant Production,
University of Technology and Agriculture, Bydgoszcz

Key words: ash, recycling of components, soil reclamation, washability, sewage sludge, agricultural use

Summary

The ashes from incineration of wood and bark were subjected to research considering their usability for agriculture and land reclamation. The content of basic components making the matrix, the contents of non-burned coal, heavy metals, and the total activity of natural radioactive elements were determined. The usefulness of ash for reclamation of post-exploitation wastes (former gravel-pit workings) was eliminated because the range of conventional coefficients, appointing so called washability. Ash could not be deposited in the working without foundation packing, on account of the high solubility of sodium, potassium, calcium and copper compounds. Determination of ashes radioactivity for the purpose of their above ground storage and using for engineering work, as well as the radioactivity determination of ashes used in industrial building and road-making indicated meeting the conditions of safety f1 and f2. High, alkaline reaction of the ashes tested, as well as the high contents of calcium, sodium and potassium were favorable for their use in chemical hygienisation of municipal sewage sludge, intended for agricultural use.

Dr hab. inż. Janusz **Hermann**, prof. nadzw. ATR
Katedra Chemii Środowiska
Akademia Techniczno-Rolnicza im. J.J. Śniadeckich
ul. Bernardyńska 6
85-029 BYDGOSZCZ
e-mail: hermann@atr.bydgoszcz.pl