

MONITORING SKŁADOWISK ODPADÓW PALENISKOWYCH

Magdalena Woźniak, Maria Żygadło

Woźniak M., Żygadło M., 2002: Monitoring składowisk odpadów paleniskowych (*Fly ash landfills' monitoring*) Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego Nr 3, s. 117-122, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: Obiektem badań jest składowisko odpadów paleniskowych elektrociepłowni kieleckiej. Zakres badań obejmował ekspozycję popiołów lotnych na ujemne temperatury (zamrażanie), ekspozycję promieni UV oraz równoczesne oddziaływanie niskich temperatur i promieni UV. Wyciągi wodne z popiołów lotnych po zadanych cyklach ekspozycji przebadane zostały pod kątem zmienności w czasie parametrów, tj.: pH, konduktywności. Metodą AAS przeprowadzono analizę pod kątem zawartości metali w eluatach z popiołów lotnych po 60 cyklach ekspozycji.

Magdalena Woźniak, Maria Żygadło, Politechnika Świętokrzyska Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Katedra Technologii Wody i Ścieków.

1. Problemy składowania popiołów lotnych w środowisku

Istotne dla jakości i bezpieczeństwa środowiska gruntowo - wodnego jest wymywanie ze składowanych odpadów substancji chemicznych w postaci soli, pierwiastków śladowych i ich przenikanie do wód, a także procesy erozji odpadów, w wyniku których z upływem czasu mogą być ługowane do środowiska zmienne ilości składników rozpuszczonych.

Ługowanie składników rozpuszczalnych zachodzi zarówno na składowiskach suchych popiołów (wymywanie wodami deszczowymi), jak również na składowiskach mokrych, gdzie popioły w fazie deponowania są w bezpośrednim kontakcie z wodą technologiczną.

Jedynie dobra znajomość właściwości fizycznych i chemicznych odpadów, ich odporność na czynniki klimatyczne, procesy erozyjne umożliwiają prawidłową ocenę, jakie zagrożenia stwarza składowisko dla środowiska naturalnego.

Odpady paleniskowe należą do tzw. odpadów masowych, gdyż powstają w dużych ilościach. W 2000 roku wytworzono w Polsce 4,6 mln ton popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz 9,1 mln ton mieszanek popiołowo - żużlowych z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych. W tym samym czasie odnotowano na koniec roku stan nagromadzenia tych odpadów w środowisku na poziomie 46,6 mln ton popiołów lotnych i 244,3 mln ton mieszanek popiołowo - żużlowych [Rocznik GUS 2001]. Konsekwencją tego jest zajmowanie przez nie znacznych terenów. Ilość tych odpadów uzależniona jest od rodzaju paliwa i stopnia utylizacji [Laudyn wsp., 1987].

Wpływ, jaki wywierają odpady na środowisko wodne uwarunkowany jest wieloma czynnikami, między innymi

właściami fizykochemicznymi, warunkami hydrologicznymi, geologicznymi i klimatycznymi miejsc składowania, a także rodzajem konstrukcji samego składowiska. Zależą także od metod użytkowania i zabezpieczania rejonu składowania.

Powszechnie uważa się, że prawie wszystkie popioły lotne powstające w paleniskach posiadają właściwości wiążące - puculanowe. Podatność na scementowanie uzależniona jest od zawartości w popiele tlenku wapnia. Stanowi on główny czynnik odpowiedzialny za procesy zestalania [Łączny i wsp., 1995]. Właściwości puculanowe - wiążące w dużej mierze zależne są od rodzaju popiołu lotnego i związane są przede wszystkim z zawartością fazy szklistej oraz ze stopniem rozdrobnienia popiołów [Grzeszczyk i Giergiczyński, 1995].

Ładunek zanieczyszczeń emitowanych do środowiska w metodzie transportu „niskowodnego” (metoda emulgatu), jest wielokrotnie niższy w stosunku do tych zanieczyszczeń w wodach odprowadzanych ze składowisk metodą mokrą [Łączny i wsp., 1995]. Stan wiedzy w zakresie oddziaływania emulgatu na środowisko naturalne pozwala na pewne uogólnienia. Emulgat powstały z popiołu lotnego posiada ewidentne właściwości wiążące, nie posiada podwyższonej radioaktywności, ani toksyczności, nie stwierdzono również wydzielania się z emulgatu gazu.

Deponując popioły w naturalnym środowisku trzeba liczyć się z faktem, że na bryłę składowiska oddziaływać będą wody opadowe, wody podziemne oraz czynniki klimatyczne. Jest rzeczą oczywistą, że nie ma składowiska, które byłoby całkowicie obojętne dla środowiska. Zatem istotna jest znajomość typu mechanizmu transportu zanieczyszczeń, oraz możliwości ich ilościowego określenia [Łączny i wsp., 1995].

Z przeprowadzonych badań ługowania popiołów w warunkach laboratoryjnych można uzyskać maksymalną rozpuszczalność popiołu krzemianowego w granicach 0,44 - 3,0% suchej masy popiołu [Broś, 1992].

Cechą charakterystyczną filtratu z popiołów jest wysoka zawartość soli: w ich składzie występują głównie siarczany, wapń, magnez, oraz w mniejszej ilości sól, potas i inne. Sole te są łatwo i szybko wypłukiwane, ale nie stanowią zagrożenia dla człowieka, jedynie ujemnie wpływać mogą na środowisko gruntowo - wodne w pobliżu składowiska.

Wody nadosadowe w zbiornikach osadowych popiołu, wody które przesączyły się przez suche składowisko popiołów, jak również wyciągi wodne z popiołów uzyskanych w badaniach laboratoryjnych charakteryzują się zwiększoną alkalicznością (zasadowością) i twardością, podwyższonym odczynem pH oraz zwiększoną zawartością jonów SO_4^{2-} . Wody te całkowicie pozbawione są zanieczyszczeń organicznych oraz substancji biogennych, a także innych substancji ujemnie wpływających na środowisko [Broś, 1992].

Brak jest w literaturze naukowej danych, jak warunki klimatyczne i procesy erozyjne oddziałują na stabilność struktury ziaren popiołów lotnych, a co za tym idzie - ich podatność na ługowanie składników chemicznych do środowiska gruntowo - wodnego. Fakt ten eksponuje się w pracy [Stefanowicz i wsp., 1994].

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu warunków klimatycznych na procesy ługowania zachodzące na składowiskach popiołów lotnych. Interesujące było, który z czynników ma większy wpływ na wymywanie związków chemicznych: zamrażanie, promienie UV, czy może oba te czynniki oddziałujące synergicznie.

2. Charakterystyka składowiska odpadów paleniskowych „Gruchawka”

Odpady paleniskowe z kieleckiej elektrociepłowni EC Kielce deponuje się na mokrym składowisku „Gruchawka”.

Składowisko popiołów zlokalizowano w północnej części terenu EC w dorzeczu rzeki Sufraganiec [Lenartowicz i Prażak, 1990]. Obejmuje ono obszar o powierzchni 26 ha (w granicach wywłaszczeń) rozciągających się po północnej i południowej stronie cieką dopływającego do rzeki Sufragańczyk [Lenartowicz i Prażak, 1990]. Składowisko zostało usytuowane na nieużytkach, na terenie płaskim, niwelowanym, położonym około 280 m. n.p.m. Grunt został częściowo utwardzony, częściowo wybetonowany [2]. Na składowisko kierowane są odpady z nowej instalacji.

Składowisko „Gruchawka” to staw osadowy. Wokół składowiska jest wykonany ekran iłowy (bentonitowy) do głębokości 12 ÷ 14 m. Dno składowiska według założeń projektowych powinno być nieprzepuszczalne. Niezależnie od ekranu wokół składowiska są wykonane obwałowania z piasku. Składowisko wygrozione jest płytami betonowymi. Łączna przewidywana pojemność składowiska wynosi 2 480 800 m³, a czas eksploatacji do 2040 roku [Pachowski, 1976].

Odpady paleniskowe są dostarczane na składowisko metodą hydrauliczną z zamkniętym obiegiem wody. Na składowisku składuje się całość odpadów paleniskowych

z kotła WP. Popiół jest mieszany z żużlem i wodą w pompowni bagrowej. W Elektrociepłowni Kielce wymagany minimalny stosunek popiołu do wody ze względu na sprawność pompy wynosi 1:1 (50% popiołu i 50% wody). Pulpa jest więc dość rozrzedzona. Z pompowni pulpa jest przepompowywana na składowisko i rozprowadzana do poszczególnych kwater rurociągami zainstalowanymi na obwałowaniach kwater. Po zrzucie pulpy następuje osadzanie się części stałych i klarowanie wody, która następnie przez studnie przelewowe jest doprowadzana do osadników wtórnych, gdzie osadza się jeszcze najdrobniejsza frakcja popiołu - mikrosfery. Po przejściu przez osadniki wtórne, woda nadosadowe trafia do pompowni wody powrotnej i jest zwracana do elektrowni.

Składowisko „Gruchawka” posiada szereg zabezpieczeń zmniejszających jego wpływ na środowisko naturalne. Technologia składowania na mokro, chroni przed pyleniem. Ekran iłowy uszczelnia pionowe ściany składowiska i zmniejsza ilość odcieków przenikających na zewnątrz.

Elektrociepłownia Kielce jest opalana węglem kamiennym i stąd za najbardziej uciążliwe w czasie jej pracy należy uznać:

- emisje pyłowe i gazowe w procesie spalania węgla,
- emisje pyłowe w czasie transportu i składowania węgla,
- składowanie popiołów i żużli (składowanie „suche” ze starego kotła i „mokre” z instalacji nowej,
- ścieki.

3. Testy wymywalności składników zawartych w odpadach

Mobilność zanieczyszczeń wyrażana podatnością na wymywalność z matrycy jest ze względów ekologicznych najważniejszą cechą charakterystyczną odpadu, poza jego składem. Metody oceny wymywalności powinny uwzględniać warunki składowania. W USA stosuje się tzw. „EP toxicity test” lub procedurę TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), według których wymywanie prowadzi się wodą o pH około 5,0.

W Szwajcarii stosuje się normę TVA AS.1991, wg której wymywanie prowadzi się wodą nasyconą gazowym dwutlenkiem węgla. Ługowanie prowadzi się 48 godzin w dwóch 24 godzinnych próbach, przy stosunku wody do masy odpadu stałego 10:1, analizę eluatu przeprowadza się - co 24 godziny. Uważa się, że metoda ta pozwala ocenić przewidywane skutki długotrwałego składowania odpadów stałych [Stefanowicz i wsp., 1994].

Według procedury „EP toxicity test” (USA) odpowiednią naważkę próbki badanych odpadów zalewa się 10-cio krotną ilością wody (wagowo) i miesza. Jednocześnie koryguje się pH do wartości $5,0 \pm 0,2$. Korektę prowadzi się 0,5 N CH_3COOH co 15, 30, a następnie 60 minut przez okres 6 godzin. W czasie mieszania nie można dopuścić do większych zmian pH niż 0,5 pH. Otrzymaną w ten sposób zawieszynę odfiltrowuje się, a filtrat analizuje na obecność badanych zanieczyszczeń [Stefanowicz i wsp., 1994].

Test wg procedury TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), jest zmodyfikowanym testem wymywalności stosowanym obecnie wg norm EP. Test ten uwzględnia większą liczbę zanieczyszczeń.

Procedura TCLP wymaga badań wstępnych, próbka odpadów zalewana jest odpowiednią ilością wody desty-

lowanej, a następnie przez krótki czas intensywnie mieszana, po czym mierzone jest pH. W zależności od pH w próbie właściwej do wymywania stosuje się roztwór o odpowiednim pH ($4,93 \pm 0,05$, lub $2,88 \pm 0,05$). Po dodaniu roztworu wymywającego, część wytrząsa się w mieszarce rotacyjnej w temperaturze pokojowej ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) przez 18 ± 2 godziny. Następnie eluat filtruje się. W eluacie oznacza się pH i analizuje się zawartość badanego zanieczyszczenia (po zakwaszeniu kwasem azotowym do $\text{pH} < 2$) [Stefanowicz i wsp., 1994].

Metoda oznaczania wymywalności opracowana przez Urząd Ochrony Środowiska w Szwajcarii (BUS - NORMA TVA AS. 1991) podaje, że odpady są mieszane z wodą wstępnie nasyconą dwutlenkiem węgla w stosunku masowym wody do odpadów 10: 1. Przez wodę w sposób ciągły przepuszcza się CO_2 (pH 4,0 - 4,5), badając uzyskane eluaty; pierwszy po 24 godzinach i drugi (z tej samej próbki) po następnych 24 godzinach, zadając próbę badaną każdorazowo świeżą porcją roztworu eluującego. W obu eluatach bada się obecność oczekiwanych substancji niebezpiecznych [Stefanowicz i wsp., 1994].

Sumę stężeń substancji niebezpiecznych oblicza się za pomocą wzoru [Stefanowicz i wsp., 1994]:

$$\text{mg} / \text{dm}^3 = \frac{(C_1 + C_2) \cdot M_1}{2 \cdot M_2}$$

gdzie:

($C_1 + C_2$) - suma zmierzonych stężeń eluatu (1 i 2) w [mg/dm^3],

M_1 - masa materiału próbki pobranej do badania [mg],

M_2 - sucha masa próbki po wymywaniu [mg] [Stefanowicz i wsp., 1994].

Kryteria oceny toksyczności odpadów wg tej metody:

- średnia obliczeniowa z każdego stopnia ługowania dotycząca poszczególnych substancji niebezpiecznych powinna mieścić się w zakresie stężeń dopuszczalnych do odprowadzenia do kanalizacji (wg norm),
- maksymalna ilość substancji wylugowanych po 24 godzinach nie może być większa niż 0,05%,
- stężenie substancji niebezpiecznych w próbkach eluatu po 24 h i 48 h powinno być malejące (w drugim eluacie stężenie substancji niebezpiecznych nie może przekraczać wartości stężeń zmierzonych w pierwszym eluacie).

Wydaje się, iż przy ocenie szkodliwości odpadów zawierających zanieczyszczenia w postaci metali ciężkich, oprócz wymienionego już składu i wymywalności, należy uwzględnić dodatkowo tzw. efekt starzenia się odpadów, który może być zarówno korzystny, jak i niekorzystny. Ma to bardzo ważne ekologiczne znaczenie w perspektywie czasowej w odniesieniu do składowanych odpadów na składowiskach. Może bowiem wystąpić sytuacja, iż odpady o niskiej wymywalności w chwili składowania staną się bardziej wymywalne po kilkunastu latach, albo odpady o wymywalności wysokiej staną się niewymywalne już po kilku latach składowania [Stefanowicz i wsp., 1994].

4. Wyniki badań monitoringowych na składowisku „Gruchawka”

Monitoring lokalny elektrociepłowni został opracowany w celu rejestracji i oceny zmian zachodzących w środowisku naturalnym: w wodach powierzchniowych i podziemnych, w atmosferze, głównie pod kątem obserwacji lokalnego oddziaływania składowiska popiołów i żużli.

4.1. Monitoring atmosfery

Oddziaływanie Elektrociepłowni Kielce na środowisko zaznacza się w postaci pyłów i gazów (SO_2 , NO_x , CO_2 , CO) emitowanych przez kominy. Na terenie EC istnieją dwa kominy - stary o wysokości 120 m i nowy o wysokości 200 m.

Elektrociepłownia w Kielcach najwięcej ilościowo emituje dwutlenku siarki. Ilość SO_2 utrzymuje się na mniej więcej tym samym poziomie. Wynika to z braku instalacji do odsiarczania spalin. Emisja pyłów wyraźnie maleje. Związane to jest z modernizacją urządzeń odpylających. Maleje też emisja NO_x , co pozytywnie świadczy o skuteczności palników niskoemisyjnych redukujących emisję tlenków azotu. Ilość CO_2 utrzymuje się prawie na stałym poziomie.

W zanieczyszczeniu atmosfery uczestniczą także wtórne emisje pyłów węglowych ze składowisk węgla i popiołów ze składowisk popiołów i żużli. Popioły są składowane metodą mokrą, jednak trzeba się liczyć z powstawaniem sytuacji sprzyjających wysychaniu i wywiewaniu popiołów. Podczas upałów zdarzają się sporadyczne przypadki częściowego wysychania wody nadosadowej i pojawiania się ławic suchych popiołów. Zjawisko wywiewania może również zachodzić w czasie silnych mrozów powodujących silne parowanie i uwalnianie frakcji pyłowej. Dotyczy to okresu składowania, przed planowana rekultywacją terenu (wysiewanie traw).

Emisje pyłowe pyłów węglowych i popiołowych mają głównie zasięg lokalny, obejmują również przyległy kompleks lasów chronionych oraz teren rezerwatu leśnego „Sufraganiec” [Lenartowicz i Prażak, 1990].

4.2. Monitoring wód.

Woda nadosadowa i wody odciekowe

W procesie wpływu składowiska mokrego na wody podziemne i powierzchniowe obok warunków hydrogeologicznych istotną rolę odgrywa woda nadosadowa. Jej jakość zależy od:

- zawartości w popiołach substancji łatwo rozpuszczalnych w wodzie,
- obiegu wody w transporcie hydraulicznym oraz ilość i jakość wody użytej do uzupełnień.

Składowisko pracuje w obiegu zamkniętym wody; ubytki uzupełniane są podczyszczonymi ściekami oraz wodą burzową z terenu EC.

Woda nadosadowa zawiera podobne związki do znajdujących się w składzie chemicznym popiołu. Podczas transportu wodnego popiołu i żużla ma miejsce ługowanie rozpuszczalnych składników popiołów.

Jako charakterystyczne zanieczyszczenie wody nadosadowej składowiska EC Kielce można uznać następujące wskaźniki: pH, substancje rozpuszczone, SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ ,

K⁺, Ca²⁺. Stężenie poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wody EC Kielce waha się w dolnych wartościach podawanych przez literaturę.

Elementami wpływającymi bezpośrednio na wody cieku powierzchniowego są wprowadzane do niego odcieki z drenaży głębokich i rowów opaskowych [Lenartowicz i Prazak, 1990].

Wody podziemne

Ewentualna możliwość szkodliwego oddziaływania elektrociepłowni na wody podziemne stanowi istotne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Pochodzi ono ze strony składowiska popiołów, zlokalizowanego w dolinie cieku na obszarze występowania dewońskiego zbiornika wód podziemnych (południowe skrzydło synkliny miedzianogórskiej). Po zakończeniu eksploatacji składowiska istnieje prawdopodobieństwo zanieczyszczenia infiltrujących wód deszczowych.

Monitoring wód podziemnych obejmuje wody podziemne poziomu czwartorzędowego i środkowo dewońskiego. Systematycznymi obserwacjami są objęte zarówno stan zwierciadła wody jak i jej własności fizyko - chemiczne.

Badania wpływu składowiska elektrociepłowni na wody powierzchniowe i podziemne pozwalają stwierdzić, że wpływ wód nadosadowych i odciekowych z drenżu i rowów ze składowiska na chemizm wód cieku powierzchniowego jest wyraźny i wykazuje tendencję wzrostową. Objawia się wzrostem ogólnej ilości substancji rozpuszczonej.

Wpływ ten jest widoczny w zakresie zmian składników charakterystycznych w wodzie cieku i rejestrowany jest zmianą między innymi następujących wskaźników:

- pH
- wzrost substancji rozpuszczonych
- wzrost zawartości Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺.

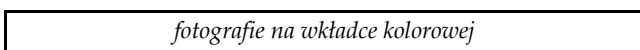
Należy domniemywać, że skład wód nadosadowych podlega zmianie w czasie w wyniku oddziaływania czynników klimatycznych, procesów erozyjnych popiołów.

5. Badania własne wpływu czynników klimatycznych na stabilność chemiczną popiołów na składowiskach

Wszystkie badania, których wyniki zostaną omówione poniżej, były przeprowadzone na popiołach lotnych pochodzących z elektrociepłowni kieleckiej. Popioły pochodziły z nowej instalacji z kotłem WP, bezpośrednio spod elektrofiltrów. Zmiany zachodzące w popiołach badano na próbkach w stanie mokrym w proporcjach wody do popiołu 1:2.

5.1. Charakterystyka popiołów wykorzystanych do badań

Przed przystąpieniem do badań chemicznych, przeprowadzono badania właściwości fizycznych. Określono morfologię ziaren. Badania popiołów w mikroskopie pozwalają ocenić pokrój ziaren. Popioły pobrane spod elektrofiltru charakteryzują regularne kształty, wyraźnie wykształcone formy kuliste. Kuliste ziarna stanowią czerep wypełniony w środku mniejszymi formami kulistymi (fot. 1).



Fot. 1. Morfologia ziaren popiołów lotnych z instalacji EC Kielce - popioły spod elektrofiltru (fotografie obrazów uzyskanych w mikroskopie skaningowym). Dolna fotografia ilustruje w dużym powiększeniu widok kulistych form w otworze pojedynczego ziarna, zaznaczonym na fotografii wyżej strzałką.

Photo 1. Morphology of the grains of volatile ashes from the Kielce power plant installation - ashes from under the electrofilter (photographs of images obtained in scan microscope). The bottom photo illustrates in large increase a view of spherical forms in the opening of a single grain, marked on the photo with an arrow above.

Wykonano również oznaczenia gęstości popiołów lotnych metodą Le'Chateliera (PN-75/C-04616). Przed oznaczeniem gęstości popioły zostały dokładnie roztarte i przesiane przez sito o oczkach: 0,05 i 0,0075 mm oraz wysuszone do stałej masy. Gęstość popiołów lotnych wynosiła 2,076 g/cm³.

Przeprowadzono również oznaczenie powierzchni właściwej na aparacie Blaine'a (PN-66/B-04100). W analizie wykorzystano podobieństwo cech fizycznych cementów i odpadów paleniskowych. Wyliczona powierzchnia właściwa badanego materiału wynosiła 3591,38 cm²/g.

Tab. 1. Wyniki badań fizycznych popiołów
Tab. 1. Physical results of investigated fly ashes

Cecha	Jednostka	Wartość
gęstość	g/cm ³	2,076
powierzchnia właściwa	cm ² /g	3591,38
wilgotność	%	0,36

5.2. Procedura badań laboratoryjnych

W celu określenia wpływu czynników środowiskowych na proces erozji odpadów, przygotowano stanowisko badawcze składające się z urządzeń do naświetlania promieniami UV, zamrażania i rozmrażania prób.

Próbki popiołów przeznaczone do badań pobrano spod elektrofiltru (pył z nowej instalacji WP).

Zakres przeprowadzonych badań w warunkach laboratoryjnych obejmował ekspozycję popiołów na:

- zmianę temperatur (warunki pokojowe i temperatury ujemne);
- ekspozycję promieni UV;
- przemienne oddziaływanie niskich temperatur i promieni UV.

Wyciągi wodne z popiołów lotnych poddawanych ekspozycji podlegały badaniom chemicznym. Badania chemiczne przeprowadzono po liczbie cykli ekspozycji: 10, 20, 30, 40, 50, 60. Uzyskane wyciągi wodne przebadano w zakresie: pH i konduktywności. W celu określenia ilości metali w eluatach z popiołów lotnych przeprowadzono analizę ilościową metodą AAS. Wyniki oznaczeń uśredniano dla 3 prób.

Cykle ekspozycji

Do badań wykorzystano lampę typu LB 301.2, emitującą promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 250-265 nm, oraz zamrażarki typu FOROT ddk 150*.

Na jeden cykl badawczy (trwający 1 dobę) składały się oddziaływania:

dla prób poddawanych naświetlaniu UV (próby N):

- 8 godzin naświetlanie lampą UV

- 16 godzin w warunkach pokojowych;
dla prób zamrażanych (próby Z);
- 14 godzin zamrażanie w temperaturze -15oC
- 10 godzin rozmrażanie w warunkach pokojowych;
dla prób zamrażanych i naświetlanych (próby N + Z);
- 8 godzin naświetlanie promieniami UV
- 14 godzin zamrażanie w temperaturze -15oC.
- 2 godziny odmrażanie w warunkach pokojowych.

Przygotowanie prób do badań polegało na pobraniu odpowiedniej ilości popiołów, które uśredniono i umieszczono na plastikowych tacach. Popioły ułożono równomiernie na całej powierzchni tac w warstwie około 0,5 centymetrowej grubości. Ponieważ wszystkie badania prowadzono na popiołach nawilżonych (symulacja warunków na składowisku mokrym), próby poddawane ekspozycji na wstępie nawilżano wodą destylowaną w stałym stosunku masowym popiołu do wody 2:1. Zawartość wody w popiołach w stanie powietrzno-suchym (PN-75/C-04616) wynosiła 0,36%. Nawilżanie popiołów było także uzasadnione symulacją destrukcyjnego wpływu krystalizacji wody w procesie zamrażania prób.

Po każdorazowym cyklu ekspozycji (naświetlanie lub zamrażanie) kontrolowano wagowo proporcje mas popiołu: woda, ubytki wody uzupełniano do stałej proporcji mas.

Procedury postępowania były takie same w każdym z omawianych cykli ekspozycji popiołów na działanie promieni UV, ujemnych temperatur lub naprzemiennie obu tych czynników.

Po określeniu podstawowych parametrów fizycznych popiołów przystąpiono do badań chemicznych, które polegały na analizie chemicznej wyciągów wodnych.

Pozyskiwanie eluatów z odpadów prowadzono zgodnie z metodyką otrzymywania wyciągów wodnych przyjętą dla popiołów lotnych opisaną w literaturze [Łączny, 1979].

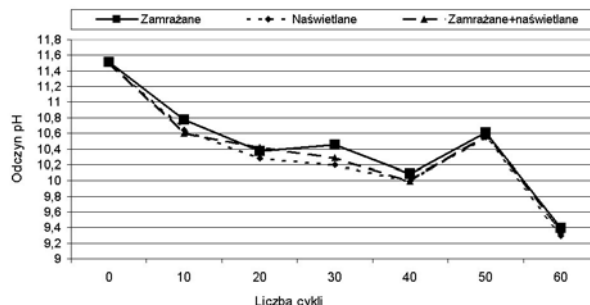
Przygotowanie wyciągu wodnego polegało na dokładnym odważeniu do kolby stożkowej odpowiedniej ilości popiołu i zalaniu wodą destylowaną w stosunku 1:100 (w przeliczeniu na suchą masę). Próby wytrząsano przez 8 godzin na wytrząsarce. Po wytrząsaniu każdą z prób przesączono przez twardy sączek, a następnie tak uzyskany przesącz wykorzystano do dalszych badań. W wyciągach oznaczano parametry: pH, przewodność właściwą. Pomiaru omawianych parametrów przeprowadzono również na próbce zerowej – tj. na popiołach i ich wyciągach nie poddawanych żadnym procesom symulującym oddziaływanie czynników klimatu. Oznaczenia systematycznie prowadzono na próbach z każdej serii (po zamrażaniu Z, po naświetlaniu N, naświetlaniu i zamrażaniu N+Z) po przeprowadzeniu odpowiednio 10, 20, 30, 40, 50, 60 cykli.

5.3. Wyniki badań laboratoryjnych

Wyciągi wodne z popiołów po wszystkich cyklach badawczych wykazują odczyn alkaliczny. Pomiar pH próby zerowej "0" wykazał wartość 11,51. We wszystkich przypadkach ekspozycji na różne czynniki zewnętrzne, aż do 40 cyklu obserwujemy tendencję spadkową do wartości $pH \approx 10$. Po 60 cyklu pH eluatów obniżyło się do wartości ok.9,3. Pomiaru wykonano według normy PN-91/C-04540/05. Wyniki przedstawiono na rys. 1.

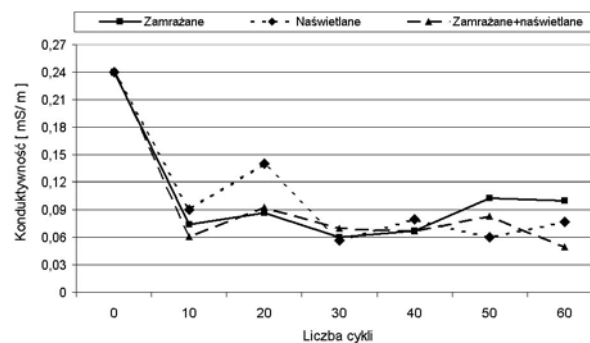
Jednym z istotnych parametrów wnoszących informację o zawartości substancji rozpuszczonych (jonogennych)

jest pomiar przewodnictwa właściwego (konduktywności) wyciągów wodnych. Wyniki przewodnictwa właściwego eluatów prób poddanych ekspozycji czynników środowiskowych ilustruje rys. 2. Wartość przewodnictwa próby zerowej wynosiła 0,24 mS/m. Wyciągi z popiołów poddawanych każdej serii badań po 10 cyklach wykazywały gwałtowny spadek konduktywności, po czym po 20 cyklu obserwuje się już tylko nieznaczne wahania tego parametru.



Ryc. 1. Zmiany odczynu roztworów wylugowanych z popiołów poddanych ekspozycji

Fig. 1. The variation of pH the water extracts from the fly ash during expositions



Ryc. 2. Zmiany przewodnictwa właściwego eluatów popiołów poddanych ekspozycji

Fig. 2. The variation of the conductivity the water extracts from the fly ash during expositions

W celu analizy składu wyciągów wodnych na obecność metali alkalicznych i ciężkich przeprowadzono pomiary metodą analizy absorbcyjnej AAS (spektrofotometr absorpcji atomowej PERKIN – ELMER). Ilości badanych metali wykrytych w eluatach po 60 cyklach badań oraz dla próby zerowej podaje tabela 2.

Tab. 2. Oznaczanie poziomu metali w wyciągach z popiołów po 60 cyklach ekspozycji, metoda AAS

Tab. 2. Heavy metals concentration in extracts from fly ash after 60 cycles of exposition

pierwiastek	próba "0" [mg/dm ³]	naświetlanie N/60 cykli [mg/dm ³]	zamrażanie Z/60 cykli [mg/dm ³]	naświetlanie + zamrażanie N+Z/60 cykli [mg/dm ³]
potas	0,969	0,576	0,480	1,255
sód	1,301	0,832	0,493	1,252
żelazo	n.w	0,0051	n.w	0,015
cynk	n.w	n.w	0,0	0,00
miedź	n.w	n.w	n.w	n.w
chrom	0,015	n.w	0,004	0,025
mangan	n.w	n.w	0,002	n.w
nikiel	0,023	0,013	0,031	0,029
kadm	n.w	n.w	n.w	n.w
olów	0,04	0,02	0,02	0,00

6. Podsumowanie i wnioski

Z omówionych powyżej wyników uzyskanych z badań wyciągów wodnych z popiołów lotnych poddanych w warunkach laboratoryjnych czynnikom symulującym warunki naturalne, erozyjne i klimatyczne wynika, że wraz z upływem czasu oraz wraz ze zmianą warunków zewnętrznych (w cyklu rocznym), w odpadach paleniskowych składowanych w stanie mokrym na otwartej przestrzeni zachodzą duże zmiany. Zmiana podatności na ługowanie składników sugeruje zmianę struktury materiału badawczego. Można przypuszczać, że istotną rolę odgrywają tu reakcje puculanowe skutkujące utworzeniem bardziej odpornych na wodę struktur uwodnionych krzemianów wapniowych [Scheetz i wsp., 1999]. Potwierdzenie tej hipotezy możliwe będzie po wnikliwej analizie wyników badań strukturalnych materiału badawczego (popiołów) poddawanych ekspozycjom wg obranej procedury.

Zaobserwowano widoczne zmiany omawianych parametrów, to znaczy pH i konduktywności, badanych popiołach. Zmiany te są wyraźnie widoczne w pierwszych seriach prowadzonych ekspozycji: naświetlania promieniami UV, zamrażania i łącznego działania tych dwóch czynników. Obniżenie pH środowiska w zdeponowanych popiołach lotnych ma istotny wpływ na poziom ługowania składników szkodliwych do środowiska gruntowo-wodnego.

Jednocześnie widać, że wraz z upływem czasu zmiany te stają się coraz mniejsze, a co za tym idzie zmniejsza się ilość substancji wymywanych do środowiska. Konieczny zatem staje się stały monitoring obiektów składowania odpadów, gdyż ze zmianą podatności na ługowanie zmienia się ilość substancji przedostających się do środowiska.

Uzyskane wyniki umożliwiają wnioskowanie, jak dalece zmieniać się mogą właściwości nawilżanych odpadów paleniskowych w funkcji czasu, zmian temperatury (zamrażania) oraz nasłonecznienia miejsc ich składowania.

Poznanie tych procesów pozwoli na lepsze monitorowanie składowisk, interpretacją zmian jakości wód i gleb narażonych na emisje z mokrych składowisk odpadów paleniskowych.

7. Literatura

- Broś B., 1992:** *Wpływ popiołów lotnych z węgla kamiennego na środowisko wodne.* Aura Ochrona Środowiska, 10.
- Grzeszczyk S., Giergiczny Z., 1995:** *Właściwości i kierunki wykorzystywania popiołów lotnych z suchego odsiarczania spalin w budownictwie.* XLI Konferencja Naukowa, Kraków – Krynica
- Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., 1987:** *Energetyka a ochrona środowiska.* Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa.
- Lenartowicz L., Prażak J., 1990:** *Ocena możliwości szkodliwego oddziaływania Elektrociepłowni Kielce na środowisko przyrodnicze – wody, aluwia i gleby wraz z projektem lokalnego monitoringu,* temat 68/90, Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski w Kielcach.
- Łączny M. J., 1979:** *Rozpuszczalność popiołów lotnych w wodzie.* Energetyka, 12, 485–486.
- Łączny J. M., Dąbrowska L., Kubicki P., 1995:** *Składowanie gęstych wodnych zawiesin popiołów lotnych (emulgatu).* Częstochowa 1995.
- Państwowy Instytut Ochrony Środowiska 1996:** *Karta odpadu,* Kielce.

- Pachowski J., 1976:** *Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym,* Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa
- Rocznik GUS 2001,** *Ochrona Środowiska,* 34.
- Scheetz E. B., Roy D. M., Grutzeck M.W., 1999:** *Giga-scale disposal: a real frontier for ceramic research.* Material Research Innovations, , 3, 1, 55–65.
- Stefanowicz T., Napieralska-Zagoda S., Osińska N., Szwanowski S., 1994:** *Testy wymywalności zanieczyszczeń jako kryterium oceny szkodliwości składowania odpadów przemysłowych.* Archiwum Ochrony Środowiska, 1–2. 177–194.

FLY ASH LANDFILLS' MONITORING

Summary

Present legal regulations obligate to monitor refuse landfills. Rainfall water, frequently acid rainfall washout soluble substances from waste products. The object of investigation is the landfills of fly ash waste from heat – power plant in Kielce.

The aim of that research was analysis of climate factors and time duration on erosive processes of fly ash, which was deposited on the wet landfills. The range of investigation included the exposure of fly ash to low temperatures (freezing), exposure to UV radiation and coincident effect of low temperatures and UV radiation on fly ash.

The water extracts from the fly-ash were examined from the point of view of variability of pH and conductivity. The analysis of heavy metals concentration in fly ash eluted with water after 60 cycle was also conducted with AAS method.