

Dr inż. Agnieszka Myszkowska
Dr inż. Magdalena Świdarska-Ostapiak
Dr inż. Tomasz Szczygielski
EKOTECH Sp. z o.o.

OCENA I WYTYCZNE WYKORZYSTANIA POPIOŁÓW ZE WSPÓŁSPALANIA W BUDOWNICTWIE I ROLNICTWIE

A. Wykorzystanie popiołów ze współspalania w budownictwie

Popiół lotny otrzymywany ze współspalania jest to popiół lotny powstający ze spalania sproszkowanego węgla kamiennego, do którego dodano pewną ilość współspalanego materiału.

W niektórych krajach członkowskich Unii Europejskiej wraz z węglem współspalane są w specjalnych warunkach takie paliwa, jak biomasa, osady ze ścieków komunalnych, osady z papierni, koks porafinacyjny czy praktycznie bezpopiołowe paliwa płynne lub gazowe. Inne kraje europejskie mają rozpocząć współspalanie w przyszłości.

Sytuacja rozwija się w tym kierunku z trzech powodów:

- względy środowiskowe, tj. redukcja ilości CO₂ emitowanego w wyniku spalania paliw kopalnych,
- wzrost cen paliw i podatki wymuszające współspalanie materiałów biomasowych,
- wzrost konkurencji będący skutkiem uwolnienia rynków elektryczności.

1. Wytyczne do badań:

W celu zbadania podstawowych własności popiołów ze współspalania należy zastosować następujące metody:

- oznaczenie zawartości wilgoci analitycznej metodą wagową według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-02 (metoda akredytowana – edycja 3.0, październik 2006),
- oznaczenie zawartości strat prażenia metodą wagową według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-03 (metoda akredytowana – edycja 3.0; październik 2006),
- oznaczenie składu ziarnowego według PN-EN 933 – 1:2000,
- oznaczenie gęstości nasypowej według PN-EN 1097 – 3:2000,
- oznaczenie gęstości rzeczywistej metodą piknometryczną według PN-EN 196 – 6:1997,
- oznaczenie powierzchni właściwej według PN-EN 196 – 6:1997,
- oznaczenie wodożądności na podstawie instrukcji COBRPB „CEBET”,
- oznaczenie podstawowego składu chemicznego: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, TiO₂, P₂O₅ metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji (XRF) według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-05 (metoda akredytowana – edycja 2.0; sierpień 2006),
- oznaczenie zawartości węgla całkowitego (TC) metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją w podczerwieni według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-20 (metoda akredytowana – edycja 1.0: sierpień 2006) opracowanej w oparciu o PN-EN 13137:2004,
- oznaczenie zawartości węgla nieorganicznego (TIC) metodą dekarbonizacji z detekcją w podczerwieni według wewnętrznej procedury badawczej SC-1/PB-21 (metoda akredytowana – edycja 1.0, sierpień 2006) opracowanej w oparciu o PN-EN 13137:2004,

- obliczenie zawartości ogólnego węgla organicznego (TOC) według wewnętrznej procedury; badawczej SC-1/PB-21 (metoda akredytowana – edycja 1,0: sierpień 2006),
- oznaczenie zawartości fosforanów rozpuszczalnych metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP),
- oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, V, Zn metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji (XRF),
- badania wymywalności.

Oznaczenie podstawowego składu chemicznego i zawartości pierwiastków śladowych wykonać należy po przepaleniu próbki w temperaturze 815°C. Wyniki powinny się odnosić do stanu po przepaleniu i należy je przedstawić w przeliczeniu na stan wyjściowy – analityczny.

Badania wymywalności przeprowadzać należy zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 12.06.2007 r. (Dz. U. nr 121, poz. 832).

Otrzymane wyniki porównać należy z granicznymi wartościami wymywania zamieszczonymi w załączniku nr 4 do Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 07.09.2005 r., (Dz. U. nr 186, poz. 1553).

Wykonać należy ponadto:

1. oznaczenie składu chemicznego w zakresie:
 - zawartości sumy tlenków (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3),
 - zawartości reaktywnej krzemionki,
 - zawartości reaktywnego tlenku wapnia,
2. oznaczenie innych właściwości popiołu, w tym:
 - składu ziarnowego w zakresie $>0,063$ mm (metodą przesiewania na sucho),
 - miążkości,
 - gęstości objętościowej,
 - wskaźnika aktywności pucolanowej po 28 i 90 dniach sezonowania,
 - stałości objętości,
 - początku wiązania,
 - wodożądności,
 - wilgotności optymalnej i maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego,
 - kąta tarcia wewnętrznego,
 - wskaźnika nośności po 4 dobach nasycenia wodą,
 - pęcznienie liniowe materiału bez obciążenia i z obciążeniem 3 kN/m^2 .

Własności chemiczne oznacza się według wymagań PN-EN 450-1:2009 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”, w tym:

- zawartości dwutlenku krzemu, tlenku glinu i tlenku żelaza oznaczono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-2 „Metody badania cementu. Analiza chemiczna cementu”,
- zawartość wolnego tlenku wapnia oznaczono wg normy PN-EN 451-1:2004 „Metoda badania popiołu lotnego – Część 1: Oznaczanie zawartości wolnego tlenku wapnia”,
- zawartość reaktywnego dwutlenku krzemu oznaczono zgodnie z normą PN-EN 197-1:2002/A3:2007 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”.

Skład ziarnowy w zakresie ziarn $>0,063$ mm oznacza się wg metodyki opisanej w normie PN-88/B-04481 pt. „Grunty budowlane. Badania próbek gruntu”. Metodyka oznaczenia polega na przesiewaniu na sucho próbki materiału przez zestaw sit o oczkach kwadratowych. W zakresie $<0,063$ mm analizę ziarnową wykonać można w aparacie Retscha wg „Instrukcji oznaczania składu ziarnowego popiołów lotnych poniżej $60 \mu\text{m}$ metodą ultradźwiękowej analizy sitowej”. Metodyka

oznaczenia polega na przesiewaniu próbki materiału w zestawie sit przemywanych wodą i wstrząsanych metodą ultradźwiękową.

Miałkość – oznaczenie wykonuje się wg metodyki określonej w normie PN-EN 451-2:1998 pt. „Metoda badania miałkości przez przesiewanie na mokro”. Metoda oznaczenia polega na przesiewaniu próbki popiołu na sicie o boku oczka 0,045 mm w odpowiednio ukierunkowanym strumieniu wody o określonym ciśnieniu. Miałkość to pozostałość na sicie.

Oznaczenie **gęstości objętościowej** popiołu wg normy PN-EN 196-6:1997 pt. „Metody badania cementu. Oznaczanie czasu zmielenia” polega na obliczeniu stosunku masy próbki do jej całkowitej objętości, określonej za pomocą piknometru. Badanie wykonuje się wg normy PN-EN 1097-7:2001

Wskaźnik aktywności pucolanowej

Badanie wskaźnika aktywności wykonuje się wg metodyki wskazanej w normie PN-EN 450-1:2009 pt. „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności”, tj. poprzez wyznaczenie stosunku procentowego wytrzymałości na ścislenie beleczek z zaprawy normowej wykonanych z użyciem mieszanki 75% masy cementu porównawczego klasy wytrzymałości 42,5 i 25% popiołu, do wytrzymałości badanych w tym samym wieku normowych beleczek wykonanych z użyciem tylko cementu porównawczego.

Stalność objętości

Oznaczenie stałości objętości przeprowadza się wg metodyki opisanej w normie PN-EN 196-3:2006 pt. „Metody badania cementu – Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”. Metodyka oznaczenia polega na pomiarze zmiany objętości zaczynu cementowego o konsystencji normowej, wykazywanej przez zmianę odległości między dwiema igłami pierścienia Le Chateliera.

Początek wiązania

Początek wiązania zaczynu cementowego wykonuje się z 25% masy popiołu lotnego i 75% masy cementu porównawczego i oznacza zgodnie z normą PN-EN 196-3.

Wodożądność

Oznaczanie wodożądności wykonuje się wg metodyki opisanej w załączniku B normy PN-EN 450-1. Zasada oznaczenia polega na dodaniu do badanej mieszanki z popiołem takiej ilości wody, aby uzyskać rozpliw zbliżony do mieszanki z zaczynem cementowym.

Wilgotność optymalną oznacza się wg normy PN-88/B-04481 pt. „Grunty budowlane. Badania próbek gruntu”. Wilgotność optymalna to wilgotność, przy której grunt zagęszczany przez ubijanie uzyskuje maksymalną gęstość objętościową szkieletu gruntowego.

Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego to gęstość gruntu przy wilgotności optymalnej.

Kąt tarcia wewnętrznego oznacza się wg normy PN-88/B-04481 pt. „Grunty budowlane. Badania próbek gruntu”. Oznaczenie wykonuje się metodą bezpośredniego ścinania w aparacie bezpośredniego ścinania.

Wskaźnik nośności po 4 dobach nasycenia wodą oznacza się wg normy PN-S-02205 pt. „Roboty ziemne. Wymagania i badania”. Załącznik A.

Oznaczenie pęcznienia liniowego bez obciążenia i z obciążeniem wykonuje się wg normy PN-S-02205 pt. „Roboty ziemne. Wymagania i badania”. Załącznik A. Jest ono wyrażone stosunkiem procentowym przyrostu wysokości próbki gruntu, spowodowanego nasyceniem jej wodą, do pierwotnej wysokości próbki.

2. Przegląd chemicznych, fizycznych i innych istotnych z uwagi na oddziaływanie na środowisko własności popiołów lotnych pochodzących ze współspalania na podstawie doświadczeń międzynarodowych.

Popioły lotne powstałe w trakcie współspalania nie tylko muszą spełniać wymagania zapewniające jakość techniczną produktów uzyskanych z ich udziałem, ale także nie mogą pogarszać własności tych produktów z punktu widzenia ochrony środowiska, a zwłaszcza oddziaływać negatywnie na poszczególne elementy środowiska naturalnego. Szczególną uwagę zwraca się na wymywalność i poziom promieniotwórczości naturalnej.

Słoma

Obecnie dostępne są na razie jedynie wyniki badań ze spalania słomy (do 20% masy) w duńskich elektrowniach. Zasadniczo współspalanie słomy powoduje niewielki spadek zawartości SiO_2 i niewielki wzrost zawartości P_2O_5 , CaO , MgO oraz SO_3 . Łącznie charakterystyki chemiczne głównych tlenków pozostają jednak w zakresach właściwych dla popiołów lotnych uzyskanych ze spalania samego węgla. Wyraźny jest przyrost zawartości K_2O , podczas gdy zawartość Na_2O wzrasta jedynie nieznacząco. Zwykle alkalia są uwięzione w matrycy krzemianowej w popiele lotnym i są tylko częściowo rozpuszczalne.

Drewno

Aż do praktycznie zastosowanego 14% dodatku drewna (trociny (FI) i drewno rozbiórkowe (NL) do współspalania (FL) stwierdzono bardzo nieznaczny wpływ na własności chemiczne (pierwiastki główne i śladowe) popiołu lotnego.

Mączka zwierzęca i kostna

Współspalanie mączki kostnej (maks. 2,7%) wykazuje pewien niewielki wzrost zawartości CaO i P_2O_5 . Ma również miejsce niewielki spadek zawartości SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Inne materiały do współspalania

Spalanie łusek kakaowych prowadzi do nieco większej zawartości Na_2O . Podobnie jak współspalanie drewna, współspalanie odchodów drobiowych w ilości do 3% masy lub węglowodoru gazowego w proporcji do 6% wartości kalorycznej węgla nie ma wpływu na skład chemiczny popiołu lotnego (nie są zmienione zawartości ani głównych pierwiastków, ani śladowych).

Wymywalność

Testy wymywalności najczęściej wykazują, że wartości dopuszczalne **nie są przekroczone**. W porównaniu z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych wprowadzanych do wód i do ziemi, zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*, zawartość zanieczyszczeń w wyciągach wodnych z popiołów jest znacznie niższa. Czasem wyjątkiem jest odczyn pH, przekraczający wartość dopuszczalną równą 9. Alkalia i metale ciężkie są uwięzione w matrycy krzemianowej popiołu lotnego i są jedynie częściowo rozpuszczalne.

Promieniotwórczość

W przypadku badań promieniotwórczości naturalnej najczęściej stwierdza się, że zgodnie z *Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów* [34] wskaźnik aktywności f_1 (określający zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych) ani wskaźnik aktywności f_2 (określający zawartość radu Ra-226) nie są przekroczone dla surowców i materiałów budowlanych przeznaczonych na pobyt stały ludzi lub inwentarza żywego (wartość nie przekroczona o więcej niż 20% wartości $f_1 = 1,2$ i $f_2 = 240$ Bq/kg).

Na takim etapie badań najczęściej stwierdza się wstępnie, że badane popioły spełniły wymagania określone dla odpadów stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych i podziemnych, na terenach zabudowanych lub przewidzianych do zabudowy oraz poza tymi terenami, a także na terenach przeznaczonych do rekultywacji i niwelacji.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że popiół i żużel ze współspalania nie powodują skażenia środowiska metalami ciężkimi, substancjami promieniotwórczymi i zanieczyszczeniami biologicznymi, dlatego mogą być składowane na powierzchni terenu lub wykorzystane gospodarczo na podobnych warunkach jak popiół i żużel uzyskiwane ze spalania węgla kamiennego bez dodatków. Popiół i żużel mogą stanowić wypełnienia podziemnych wyrobisk górniczych lub materiał do rekultywacji i makroniwelacji terenów, zaś sam popiół lotny może być dodatkiem do produkcji cementów i betonów.

3. Popiół lotny do betonu

Jeśli chodzi o możliwość zastosowania popiołów ze współspalania w betonie zgodnie z normą PN-EN 450, należy wspomnieć, że wprowadzone do polskiego systemu normalizacji z dniem 31.08.2005 normy:

- PN-EN 450-1 „Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności,,
 - PN-EN 450-2 „Popiół lotny do betonu – Część 2: Ocena zgodności”
- zmieniają w istotny sposób system oceny zgodności tego produktu ubocznego spalania.

Komitet Techniczny CEN TC 104 przygotowuje dokument EN 450-1: 2010. Dyskutowana norma EN 450, która będzie nowelizowana w 2010. Zmiany dotyczą głównie biomasy. Zakłada się, że wtedy biomasa w energetyce będzie istotnym paliwem dla znakomitej większości elektrowni obecnie bazujących na spalaniu węgla.

Należy sprawdzić, czy następujące własności:

- zawartość sumy tlenków (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3),
- zawartość reaktywnej krzemionki,
- zawartość reaktywnego tlenku wapna,
- miążkość,
- wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach sezonowania,
- stałość objętości,

spełniają warunki normy PN-EN 450 – 1.

wodożądność – dla popiołów kategorii S powinna wynosić ≤ 95 dla popiołów kategorii N nie ma szczególnych wymagań [50]. Popioły klasy S to takie, których miążkość (zawartość ziaren powyżej $45\mu\text{m}$) powinna być mniejsza lub równa 12%. Dla popiołów klasy N zawartość frakcji powyżej $45\mu\text{m}$ nie może być większa niż 40%.

strata prażenia – wyniki tego oznaczenia informują o zawartości niespalonego węgla w popiele lotnym, który jest składnikiem wysoce niepożądanym [50]. Występujący w popiołach lotnych niespalony węgiel obniża ich aktywność pucolanową, a przy zastosowaniu popiołów jako dodatków do cementu lub betonu wpływa niekorzystnie na właściwości reologiczne zapraw i świeżych mieszanek betonowych, pogarsza ich trwałość i mrozoodporność oraz wpływa negatywnie na ich barwę.

4. Popiół lotny w drogownictwie

Jeśli chodzi o możliwość zastosowania popiołów w drogownictwie wg normy *PN-S-02205 Drogi samochodowe. Roboty ziemne. Wymagania i badania*, wnioski są następujące:

W tym przypadku należy stwierdzić, czy:

- maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego,
- kąt tarcia wewnętrznego (kąt tarcia wewnętrznego szkieletu ziarnowego oznaczany symbolem φ jest jednym z parametrów wytrzymałości na ścinanie skał i gruntów [pokrewnym parametrem jest spoistość]; kąt tarcia wewnętrznego zależy od składu mineralnego, stopnia obtoczenia i wysortowania cząsteczek, a także ich wzajemnego ułożenia, czyli stopnia zagęszczenia),
- wskaźnik nośności po badaniu pęcznienia bez obciążenia – przy zagłębieniu trzpienia 2,5/5mm,

spełniają warunki normy.

Ze względu na niekorzystne wyniki pęcznienia liniowego proponuje się położyć większy nacisk na normy:

- **PN-EN 14227-3:2007** Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym – Wymagania – Część 3: Mieszanki związane popiołami lotnymi.
- **PN-EN 14227-4:2005** Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym – Specyfikacja – Część 4: Popioły lotne do mieszanek.

Klasyfikacja ta obejmuje wszystkie rodzaje popiołów pod względem technologii spalania węgla i odsiarczania spalin, nawet te odmiany, które dotychczas nie spełniały wymagań normy PN-S-96035.

Normy PN EN 14227-1÷5 są normami produktowymi, tzn. odnoszą się do mieszanki, popiołu lotnego (produktu), podając klasy lub kategorie, jakie może ona spełnić. Podają wymagania dla produktu oraz propozycje badań i wymagań, które można, jeżeli jest to celowe, przyjąć w kraju zastosowania. W tym zakresie każdy kraj wybiera indywidualne cechy, które będą wymagane.

Norma PN-EN 14227-3 definiuje „mieszanki stabilizowane popiołem lotnym” używane do budowy dróg, pasów lotniskowych oraz innych powierzchni przeznaczonych dla ruchu kołowego, a także określa zalecenia dotyczące jej poszczególnych składników i składu mieszanki oraz badań laboratoryjnych. W niniejszej normie popioły lotne odpowiadają krzemionkowym lub wapiennym popiołom zgodnie z EN14227-4. Gdy zgodnie z normą EN 197-1 lub ENV 13282 popiół lotny stanowi część lepiszcza cementowego lub hydraulicznego, należy wskazać odniesienie do norm odpowiednio EN 14227-1 i EN 14227-5.

Nowa norma PN EN 14227-4 dotyczy popiołów lotnych do mieszanek związanych hydraulicznie w bardzo szerokim zakresie. Popioły lotne w mieszankach związanych hydraulicznie mogą stanowić:

- dodatek do kruszyw polepszający uziarnienie mieszanki,
- dodatek pucolanowy lub nawet samodzielne spoiwo,
- główny składnik mieszanek popiołowych – betony popiołowe.

Niniejsza norma opisuje krzemionkowe i wapienne popioły lotne wykorzystywane jako spoiwo hydrauliczne w mieszankach używanych do budowy dróg, lotnisk i innych powierzchni przeznaczonych dla ruchu kołowego. Niniejsza norma opisuje zastosowanie popiołów lotnych uzyskanych poprzez spalanie w elektrowniach energetycznych pyłu węglowego lub lignitu (odmiana węgla brunatnego).

Także popioły lotne zgodne z PN EN 14227-4 stosowane są do ulepszania gruntów (*soil treatment*) w celu zwiększenia ich przydatności do budownictwa wg EN 14227-14. Popioły lotne stanowią czynnik osuszający, zwiększający nośność gruntów (*CBR*, *MCV*) oraz czynnik hydrauliczny lub pucolanowy, powodujący wiązanie gruntów i uzyskiwanie wytrzymałości na ścislenie i mrozo-

odporności. Może się zdarzyć, że w przypadku popiołów ze współspalania nastąpi niezgodność normowa, którą stwierdza się przy badaniu:

- pęcznienia liniowego bez obciążenia (po 96 h moczenia),
- pęcznienia liniowego z obciążeniem 3KN/m² (po 96 h moczenia).

Ostatecznym testem przydatności będą zaroby próbne mieszanek i badania wytrzymałościowe i mrozoodporności oraz zgodnie z opracowywanym dokumentem aplikacyjnym.

5. REACH- Badanie, rejestracja, udzielanie zezwoleń w zakresie chemikaliów

Rozporządzenie (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

Uboczne produkty spalania węgla (UPS) są wytwarzane wraz z wytwarzaniem elektryczności i pary w elektrowniach i elektrociepłowniach opalanych węglem kamiennym lub brunatnym. Są one głównie zagospodarowywane w przemyśle materiałów budowlanych, inżynierii lądowej, drogownictwie, przy pracach konstrukcyjnych w górnictwie podziemnym oraz do rekultywacji i przywracania wyrobisk po kopalniach odkrywkowych. Ponieważ trafiają one na rynek w wielu zastosowaniach, podlegają REACH. Każdy wytwórca czy importer ubocznych produktów spalania trafiających na rynek jako materiały budowlane musi pre-rejestrować i zarejestrować swoje substancje. Pre-rejestracja wymaga podania informacji na temat identyfikacji substancji, jej ilości oraz nazwy i adresu wytwórcy. Rejestracja wymaga m.in. wyczerpujących informacji na temat toksyczności i ekotoksyczności danych substancji.

Po 1 czerwca 2008 niezarejestrowane substancje nie mogą być już umieszczane na rynku w Europie! Co do UPS, ponieważ są one już zarejestrowane w Europejskim Wykazie Istniejących Komercyjnych Substancji Chemicznych (European Inventory of the Existing Commercial Chemical Substances – EINECS) termin rejestracji jest wydłużony do 1 grudnia 2010. Ma to jednak zastosowanie jedynie wtedy, jeśli wytwórca dokona pre-rejestracji w okresie od 1 czerwca do 1 grudnia 2008!

Powstaną europejskie konsorcja w celu wspólnej rejestracji siarczanu wapnia oraz popiołów. Europejscy wytwórcy i importerzy produktów spalania węgla są zaproszeni do przyłączenia się do tych konsorcjów i podzielenia się danymi, zwłaszcza o toksyczności i ekotoksyczności tych substancji.

Badania popiołów z biomasy zostały już rozpoczęte i zainteresowani mogą w tym zakresie kontaktować się z Polską Unią UPS celem określenia warunków dołączenia swoich popiołów do tych badań i skorzystania ze wspólnie przygotowywanego dossier dla tych substancji.

6. Kierunki dalszych badań i technologie zagospodarowania ubocznych produktów spalania

Istnieje wiele możliwości wykorzystania popiołów ze spalania węgla. Przy opracowaniu programu dalszych badań można znaleźć sposoby na modyfikację popiołów ze współspalania, aby miały one zastosowanie jak w poniższej tabeli.

1. Mąka surowcowa / szlam surowcowy	- dodatek do klinkieru cementowego
2. Mieszanka cementowo-popiołowa	- mieszanki samopoziomujące CLSM - spoiwa - suspensje popiołowe - stabilizacje odpadów
3. Dodatki do betonu	- beton masowy - beton HVFA - beton HPC - beton SCC - beton rolowany (do dużych budowli hydrotechnicznych) - morskie budowle geotechniczne odporne na agresję chemiczną - falochrony - betony podziemne - betony fundamentowe - elementy prefabrykowane
4. Bloki	- betonowe - gazobetonowe
5. Poprawa jakości popiołu	- usuwanie węgla z popiołu: <ul style="list-style-type: none"> ▪ separacja tryboelektryczna ▪ separacja elektrostatyczna ▪ wypalanie węgla w popiele - waloryzacja popiołów - osuszanie - przesiewanie/mieszanie/przerabianie
6. Kruszywo lekkie	- Pollytag - Epogran
7. Cegły + ceramika	- dodatek popiołu o wysokim LOI
8. Iniekcje gruntowe	- iniekcje pod ciśnieniem - iniekcja swobodna - kolumny i pale: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Jet Grouting ▪ pale Wibro Fundex i Vibrex ▪ pale Wolfsholtza ▪ pale CFA

9. Kompozyty	<ul style="list-style-type: none"> - mieszanie różnych typów popiołów oraz cementu - popiół i osady ściekowe - popiół i inne (np. szkło wodne)
10. Stabilizacja podłoża, wzmocnienie gruntu	<ul style="list-style-type: none"> - zagęszczanie - iniekcje pod ciśnieniem bezpośrednio w grunt - iniekcja swobodna
11. Drogownictwo, pasy lotniskowe	<ul style="list-style-type: none"> - Nawierzchnia drogowa - Podbudowa drogowa - Podbudowa zasadnicza - Podbudowa pomocnicza - Podłoże ulepszone - Wypełniacz do asfaltu - Hydrauliczne spoiwo drogowe - MSWI jako materiał drogowy
12. Wypełnienie strukturalne	<ul style="list-style-type: none"> - konstrukcja lub uzupełnianie popiołem podczas robót ziemnych - budowa pól golfowych - wały przeciwpowodziowe - budowa składowisk odpadów
13. Wypełnienie wyrobisk górniczych	<ul style="list-style-type: none"> - iniekcje pod lekkim ciśnieniem
14. Rekultywacje, makroniwelacje	<ul style="list-style-type: none"> - wbudowywanie warstwami i zagęszczanie
15. Rolnictwo	<ul style="list-style-type: none"> - nawożenie roślin
16. Formy stabilizacji odpadów	

Popiół z biomasy – wytyczne dla zastosowań rolniczych

Popiół ze współspalania węgla z biomasą roślinną będzie się różnił w zależności od:

- rodzaju biomasy: rośliny jednoroczne, ziarno, słoma, rośliny energetyczne,
- użytego paliwa: węgiel kamienny lub brunatny,
- miejsca pochodzenia biomasy,
- przetworzenia biomasy: pelety, granulaty, kora, inne,
- temperatury, w jakiej zachodzi proces współspalania.

Wieloletnie rośliny energetyczne uprawiane na gruntach rolniczych w zależności od gatunku mogą dać biomasę w postaci drewna, półdrewniałej bądź słomistej o zróżnicowanych parametrach energetycznych. Doświadczenie ze świeżą biomasą przeprowadzono w Stacji Dydaktyczno-Doświadczalnej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie¹. Z przeprowadzonych badań wynika, że jakość świeżej biomasy z wieloletnich roślin energetycznych zależy w znacznym stopniu od gatunku, z którego jest pozyskiwana. Generalnie rośliny dające biomasę w postaci słomistej albo półdrewniałej im później zbierane z pola, tym korzystniejsze mają parametry energetyczne. Rośliny dające biomasę lignocelulozową w postaci drewna po zbiorze mają taką samą wilgotność jak biomasę słomista i nie zaobserwowano spadku wilgotności w razie opóźnienia zbioru.

Na zawartość pierwiastków w biomasie mają wpływ cechy uwarunkowane genetycznie, które w pewnym stopniu są modyfikowane warunkami środowiskowymi. Właściwości gleby, zwłaszcza zasobność i pH, warunki meteorologiczne i zabiegi agrotechniczne, takie jak nawożenie, determinują zarówno plonowanie tych roślin, jak i ich skład chemiczny.

1. Właściwości popiołu ze współspalania w aspekcie wykorzystania w rolnictwie

Współspalanie uważane jest obecnie za najprostszy i najtańszy sposób zwiększenia produkcji energii elektrycznej z paliw odnawialnych. Do zalet współspalania należą niższa emisja gazów SO₂, NO_x, CO₂, natychmiastowe oraz wysokie wykorzystanie biomasy na skalę przemysłową. Różnice między konwencjonalnym nośnikiem energii, jakim jest węgiel, a biomasą polegają na zawartości popiołu i składzie pierwiastkowym (tab. 1).

Tab. 1. Właściwości biomasy jako paliwa w porównaniu do węgla²

Składnik	Jednostka	Biomasa	Węgiel
Węgiel	%	44-51	75-85
Wodór	%	5,5-7	4,8-5,5
Tlen	%	41-50	8,8-10
Azot	%	0,1-0,8	1,4-2,3
Siarka	%	0,01-0,9	0,3-1,5
Chlor	%	0,01-0,7	0,04-0,4
Części lotne	%	65-80	35-42
Zawartość popiołu	%	1,5-8	5-10
Ciepło spalania	MJ/kg	16-20	21-32
Skład popiołu			
SiO₂	%	26,0-54,0	18,0-52,3
Al₂O₃	%	1,8-9,5	10,7-33,5
CaO	%	6,8-41,7	2,9-25,0
Na₂O	%	0,4-0,7	0,7-3,8
K₂O	%	6,4-14,3	0,8-2,9
P₂O₅	%	0,9-9,6	0,4-4,1

¹ Stolarski Szczukowski S., Tworowski J., 2008, Biopaliwa z biomasy wieloletnich roślin energetycznych, Energetyka i Ekologia, styczeń 2008, s. 77-80.

² Na podst. badań Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

Wyniki analiz całkowitej zawartości metali ciężkich w popiołach ze współspalania nie przekraczają ilości metali ciężkich określonych dla komunalnych osadów ściekowych stosowanych do celów rolniczych (Dz. U. 2002.134.1140). Wyniki metali ciężkich dla popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i brunatnego spełniają również wymagania w sprawie standardów, jakości gleby i oraz standardów, jakości ziemi zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 r. (Dz. U. 2002.165.1359). Na podstawie badań Kalembasy (2006) nad przydatnością popiołu z biomasy wybranych roślin energetycznych, takich jak: miskant chiński, ślazier pensylwański i wierzba krzewiasta, wynikało, że najwięcej metali ciężkich odnotowano w popiele wierzby krzewiastej, a najmniej w popiele ze ślazierca pensylwańskiego.

Tab. 2. Skład chemiczny popiołu z różnych rodzajów biomasy i mieszanki z węglem³

Zawartość (%)	Popiół	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Węgiel kamienny	22,0	54,86	30,15	4,44	2,0	1,64	0,73	0,63	0,84	3,18
Biomasa miskant olbrzymi	3,70	38,82	2,10	0,28	5,82	4,29	3,22	4,90	0,26	26,93
Mieszanka z dodatkiem biomasy z miskanta 5-30%		54,72 53,78	29,9 28,26	4,40 4,16	2,03 2,26	1,66 1,82	0,75 0,90	0,66 0,91	0,83 0,80	3,39 4,78
Biomasa wierzba wiciowa	1,50	11,68	1,65	0,27	30,28	5,68	15,56	3,68	0,94	23,20
Mieszanka z dodatkiem biomasy z wierzby 5-30%		54,71 53,63	30,05 29,34	4,43 4,32	2,10 2,80	1,65 1,75	0,78 1,15	0,63 0,71	0,84 0,84	3,25 3,75
Biomasa ślazier pensylwański	2,60	11,53	1,55	0,24	49,07	4,60	1,47	4,58	0,24	13,61
Mieszanka z dodatkiem biomasy ze ślazierca 5-30%		54,59 52,77	29,97 28,77	4,41 4,24	2,29 4,27	1,66 1,78	0,73 0,77	0,64 0,81	0,84 0,81	3,24 3,68
Biomasa ze słomy rzepakowej	5,20	29,56	1,37	1,54	24,93	4,25	4,19	9,38	0,71	12,95
Mieszanka z dodatkiem biomasy ze słomy rzepakowej 5-30%		54,55 52,53	29,80 27,50	4,40 4,17	2,28 4,11	1,67 1,88	0,77 1,05	0,73 1,43	0,84 0,83	3,30 4,08

W tabeli 2 zestawione zostały wyniki dla węgla kamiennego, kilku rodzajów biomasy i ich mieszanek z węglem w ilości od 5 do 30% udziału biomasy w mieszance. Największe różnice widoczne są w ilości popiołu powstałego po spalaniu czystej biomasy i węgla kamiennego. Podczas spalania czystej biomasy pochodzącej z miskanta olbrzymiego, wierzby wiciowej, ślazierca pensylwańskiego i słomy rzepakowej powstają małe ilości popiołu, które kształtowały się w granicach 1,5–5,20%. W zawartości makroskładników⁴ pomiędzy popiołem z węgla a popiołami z biomasy znaczne różnice wystąpiły w przypadku wapnia i potasu. Wzrost zawartości podstawowych makroelementów w popiele ze współspalania biomasy z węglem kamiennym przy zróżnicowanym poziomie dodatku biomasy od 5 do 30% jest niewielki, sięgający 0,2–2,2%, w zależności od rodzaju biomasy.

W praktyce rolniczej do nawożenia używa się stosunek P:K:Ca:Mg. Zatem na podstawie przytoczonych danych, jak również badań innych autorów można stwierdzić, że do odkwaszania gleby przydatne mogą być popioły otrzymane z wierzby wiciowej, ślazierca pensylwańskiego i słomy rzepakowej. Do nawożenia, jako przykład środka wspomagającego nawożenie, popiół z miskanta.

³ Na podstawie: Przewodnik metodyczny – Procedury bilansowania i rozliczania. Red. Ściążko M., Zuwała J., Sobolewski A., Zabrze – W-wa 2007.

⁴ Tamże.

2. Możliwości rolniczego wykorzystania popiołów

Badania nad zastosowaniem popiołów w rolnictwie wskazują, że wprowadzenie popiołu do gleby przyczynia się do:

- poprawy migracji wody w glebie,
- zmniejszenia wymywalności nawozów i drobnych frakcji gleby wskutek ich uszczelnienia,
- neutralizacji kwaśnego odczynu gleby,
- wprowadzenia wraz z popiołami wapnia i magnezu,
- dezaktywacji skażonych gleb.

W celu rolniczego zastosowania popiołów ze współspalania konieczna jest kontrola wymywania pierwiastków do kompleksu sorpcyjnego, kontrola pH gleby, na której stosowany jest popiół. Najlepszą metodą zagospodarowania odpadów z gospodarki jest ich powtórne wykorzystanie. Niektóre z nich są ujęte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 14 listopada 2007 r. w sprawie procesu odzysku R10, (Dz. U. z dnia 7 grudnia 2007 r.). Zgodnie z załącznikiem nr 5 do ustawy o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. 2007.39.251) rodzaj odzysku R10 polega na rozproszaniu odpadów na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby. Odpady w myśl ustawodawcy mają być stosowane w taki sposób i w takiej dawce, aby nie wprowadzać do gleby nadmiernych ilości substancji szkodliwych, zwłaszcza metali ciężkich. W załączniku do rozporządzenia wskazano warunki odzysku za pomocą procesu R10 i rodzaje odpadów dopuszczone do takiego odzysku. Przy kwalifikowaniu odpadów do rozproszania ich na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleb uwzględniono dwa kryteria. Są to przydatność odpadów do takich czynności (w szczególności dostarczanie roślinom składników pokarmowych oraz istotny wpływ na wzrost plonu i cechy użytkowe roślin), a także brak szkodliwego oddziaływania odpadów na zdrowie ludzi i zwierząt oraz na środowisko. Niestety, popioły ze współspalania, jak również popioły lotne ze spalania węgla brunatnego, nie znalazły się w tej grupie. W ostatniej grupie odpadów obejmującej odpady mineralne znalazły się popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce chemicznej o kodzie 10 01 03 i odpady pochodzące ze spalania słomy w kotłowniach zakładowych i gminnych o kodzie ex 10 01 99.

Rozpoczynający się na dużą skalę proces współspalania w energetyce zawodowej winien stać się zaczynem do poszukiwania rozwiązań do zagospodarowania popiołów ze współspalania, jako środka do nawożenia np. plantacji przeznaczonych na produkcję roślin ekologicznych.

Inną drogą jest stworzenie z popiołu nawozu, co wiąże się z obowiązkiem uzyskania zezwolenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi na wprowadzenie do obrotu danego produktu nawozowego. Reguluje to ustawa obowiązująca od dnia 15 listopada 2007 r. z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, która reguluje warunki i tryb wprowadzania do obrotu nawozów i środków wspomagających uprawę roślin. Nawozy mineralne inne niż WE wprowadza się do obrotu na podstawie zezwolenia ministra właściwego do spraw rolnictwa. Ustawa obecnie obowiązująca obok nawozów mineralnych, organicznych i organiczno-mineralnych wyróżnia kategorie środków do poprawy jakości gleby i roślin. Procedury uzyskania stosownych zezwoleń nie są już tak wymagające jak w przypadku nawozów. Do uzyskania zezwolenia konieczne są:

- wyniki badań i opinia o spełnianiu wymagań jakościowych i wymagań pod względem zawartości zanieczyszczeń;
- opinia o przydatności do stosowania.

Barierą dla uzyskania stosownych pozwoleń dla samego popiołu jest konieczność uzyskania stałego i powtarzalnego składu chemicznego produktu, co jest trudne w przypadku popiołów ze współspalania. Ponadto niekorzystna jest również postać fizyczna popiołu. Pylistość utrudnia zarówno transport, jak i zastosowania na polu. Zmiana postaci pylistej na granulaty, jak również wyrównanie składu chemicznego poprzez umiejętne mieszanie popiołów ze spalania czystej biomasy z popiołami

⁵ Waliszewski G., 2007, Zagospodarowanie surowcowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych, Politechnika Śląska, mat. Własne.

ze współspalania bądź z popiołami ze spalania węgla brunatnego stwarza perspektywę ich zastosowania w rolnictwie. Popioły w swoim składzie zawierają wiele makro i mikroelementów poszukiwanych obecnie przez rolników, choć nie zawierają azotu (N).

Innym rozwiązaniem, jeśli chodzi o wykorzystanie popiołów ze współspalania w rolnictwie, jest ich zastosowanie jako środka do higienizacji osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w zastępstwie tlenku wapniowego. Dzięki dużej zawartości wapnia, sodu i potasu łącznie z osadami mogą być stosowane w rolnictwie rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych.

W celu uzyskania mieszaniny organiczno-mineralnej popioły ze współspalania wymieszane z osadami ściekowymi również przy spełnieniu wymagań ustawy o nawozach i nawożeniu mogłyby być środkiem wspomagającym uprawę roślin.

3. Zapotrzebowanie rynku na nawozy

Celem uprawy roślin jest uzyskanie wysokich plonów przy zachowaniu jakości i utrzymaniu żyzności gleby. Gleby na terenie Polski mają stwierdzone niedobory zarówno makro, jak i mikro składników oraz ciągły problem z zakwaszeniem. Nie bez znaczenia jest również cena nawozów, która ciągle wzrasta. Rolnik pragnie plonów wysokich i o dobrej jakości, stąd poszukiwania coraz lepszych rozwiązań. Popioły ze spalania węgla i biomasy w połączeniu z dodatkami, które ustabilizują ich skład, mogą stać się ciekawym produktem na rynku nawozowym, ze względu na zawartość w swoim składzie poszukiwanych elementów.

Wnioski:

1. Popioły ze spalania węgla z biomasą i samej biomasy mogą być stosowane w budownictwie i być przydatne w rolnictwie po uprzednim zbadaniu indywidualnych cech danej partii popiołu.
2. Zakres badań określony jest w normie lub aprobacie technicznej związanej z danym produktem.
3. Popioły ze współspalania jako substancja chemiczna muszą przejść badania określone w ramach REACH, które określą ograniczenia w ich stosowaniu.
4. Drogownictwo i wykorzystanie ich jako składnika do produkcji nawozów wydają się głównymi obszarami wykorzystania tych popiołów.