

Ing. Petr P ü s c h e l , VÚHU

ROZDÍLY MEZI POPELEM A POPÍLKEM Z HLEDISKA OBSAHU TOXICKÝCH LÁTEK A JEJICH VÝKLAD

Popelem je v tomto pojednání míněna ta část tuhých zbytků, které vznikají při spalování uhlí odloučených mechanickými odlučovači a elektroodlučovači v provozu velkokapacitních elektráren nebo tepláren s granulačním topeništěm. Tento popel je většinou dopravován hydraulicky vodou na plaviště.

Popílkem je míněna úletová část tuhých zbytků vznikajících při spalování uhlí, tj. těch částic, které nebyly zachyceny ani mechanickými odlučovači ani elektrofiltry. Jde tedy o částice, které odcházejí do atmosféry jako imise.

Využití plavených i suchých popelů odloučených při energetickém zpracování fosilních paliv se v minulosti soustřeďovalo hlavně do těchto oblastí:

- A.- Použití v zemědělské výrobě. Vylehčení těžkých půd. Rekultivace vlastních odkališť. Tato použití jsou limitována zákazem podle výnosu ministerstva zemědělství a výživy ČSR z roku 1982.
- B.- Využití ve stavebnictví k výrobě maltovin jako příměs do betonu, k výrobě pórobetonu, přídavek při výrobě cementů, výroba agloporitů, použití při stavbě komunikací, zpevňování základové půdy a pod.
- C.- Velmi omezeně v metalurgii. Získávání germánia, gália, berilia, titanu, železa, hliníku a dalších kovů.
- D.- Velmi omezeně také využití ve vodním hospodářství k čištění nebo dočišťování odpadních vod.

Současné znalosti fyzikálně-chemických a chemických vlastností popelů a popílků, doplněné výzkumy v oblasti chemického složení, tj. obsahu makroelementů, ale hlavně mikroelementů, naznačují nové možnosti jejich používání. V tomto příspěvku byly využity a zohledněny bilance řady stopových prvků i organických látek vznikajících v průběhu spalování tuhých paliv, prováděné Bezačínským a Pilátovou /1,2/ v letech 1975 až 1985. Z bilancí vyplývá, jakým způsobem jsou vedeny hmotnostní toky jednotlivých chemických prvků a sloučenin v různých stádiích odlučování popelů. Dále jsou popsány charakteristiky textury a morfologického složení odlučovaných popelů, jejich fyzikální vlastnosti včetně mikroskopických snímků různosti morfologických typů popelů. Autoři ukázali také na souvislosti mezi chemickým složením a fyzikálně-chemickými vlastnostmi popelů. Významné je i ověření nebo určení způsobů chemické vazby jednotlivých stopových chemických prvků k popelovinám, nebo další krajní možnosti k organické hmotě původního pevného paliva. Byly prostudovány výzkumné práce skupiny autorů z USA, představované NATUSChem /3/ a jejich výsledky v tomto pojednání zohledněny. Tato skupina autorů se zabývala chemickými, fyzikálně-chemickými a mechanickými vlastnostmi popílků, hlavně ve vztahu k popílkům, které opouštějí provoz, tedy emisemi. Práce uvádí údaje o stupni nabohacení povrchových vrstev polétavých popílků celou řadou chemických látek zvyšujících v nich jejich aktivní i průměrnou koncentraci na úkor koncentrace těchto látek v hrubších podílech odloučených popílků. Jedná se například o chemické prvky As, Cd, Cu, Ga, Mo, Pb, S, Sb, Se, Ti a Zn, pro které je silné nabohacení v nejmenších frakcích popílků vysvětlováno jejich vypařováním při spalování paliva a opětovné kondenzování při ochlazování částecek popílků. Tato práce popisuje také texturu a morfologii popílků, jejich vlastnosti magnetické a také vyluhovatelnost chemických prvků z různých frakcí

a typů popílků. Práce Hrubého a Kusého /4-5/ z oblasti výzkumu sorpčních vlastností poléťavých popílků, vzorkovaných na koruně komínů, nebo jako imisní vzorky, byly brány v úvahu. Tyto výzkumy dokládají vysokou sorpční schopnost poléťavých popílků, schopnost vázat též organické látky a jsou nepřímým důkazem změn vlastností popílků s granulometrií. Byla studována ještě celá řada dalších prací zabývajících se popílkami odpadajícími v energetice včetně měření autorových.

Stav poznatků v oblasti fyzikálních, fyzikálně-chemických a chemických vlastností, jakož i celá řada dalších dat, je v současné době chápána tak, že vylučuje nebo omezuje využití popelů v oblasti ochrany životního prostředí, neboť se všeobecně předpokládá, že tento popel je v životním prostředí nežádoucí a toxický. Přitom není činěn žádný významný rozdíl v chemických účincích popelů různého granulometrického nebo morfologického složení. Všeobecně se má za to, že z popelů je možné vyluhovat značná množství prvků toxického charakteru bez ohledu na zmíněné rozdíly. Tyto skutečnosti dávají v současné době vznikat iniciativám, které hledí zbavovat se popelů jako nepříjemného toxického odpadu, tak například zakládáním do těles výsypek povrchových lomů nebo ukládáním těchto popelů do vytěžených prostor lomů nebo i vytěžených prostor hlubinných důlních děl. Všechny snahy nalézt řešení, jak se popelů zbavovat, jsou vlastně snahou jak se zbavovat materiálu, který je z pohledu autora tohoto příspěvku materiálem, jenž může právě v ochraně životního prostředí mnoho problémů vyřešit. Řešení problematiky ukládání plavených popelů, pouze s účelem zbavovat se jich jako nepříjemného odpadu, však popel jako surovinu zcela znehodnocuje. To se netýká těch případů, kdy přídatky popílků jsou žádoucí z hledisek technických, jako například při zvýšení stability zakládání staveb, výsypek a podobně.

Je podstatný rozdíl mezi odloučenými frakcemi energetických popelů a frakcí neodloučenou, nejjemnější, obvykle o průměru pod 75 μm , která odchází za posledním stupněm odlučování do komína provozu a je jím rozptylována do ovzduší.

Spalovací proces v práškovém, granulačním topeništi vysvětluje a určuje rozdíl ve vlastnostech těchto popelů. Při spalování dochází nejprve k odplynění zrn paliva. Zrna jsou malá do velikosti 1 mm, většinou však kolem 0,1 mm. Přitom se zrno dále trhá, zmenšuje se, stává se porézním a je trvale v pohybu. Proces je plynulý, ale rychlý. Dochází k hoření vzniklých plynů a do této zóny se dostává sledovaná částice již odplyněná a vznítí se. V pohybu hoří a rozžehne se. Dosahuje postupně vyšší a vyšší teploty. Teplota částic bývá 1 300 - 1 500 $^{\circ}\text{C}$. Částice postupně dohořívá. Ale před tím, v době intenzivního hoření, se z vnitřku částice uvolňují plyny. Povrch částice je v této fázi nejteplejší. Makrosložky popelovin přecházejí na produkty výsledného popela. Některé složky popelovin mají depresivní vliv na teplotu tání vznikajícího popela. Výsledný popel má obvykle charakter skel. Je to vlastně ztuhlá tavenina. Ve fázích expanze uvnitř částice a současného tání nebo měknutí popela vznikají částice, které jsou duté a mají aerodynamický průměr menší než průměr fyzikální. Dutiny částic jsou často otevřené nebo popraskané. To vysvětluje chování některých popelových frakcí, které plují na plavici kapalině.

Do této geneze vzniku popelové částice lze začlenit genezi chování chemických prvků. Každý chemický prvek nebo prvek ve vazbě s dalšími prvky se vyznačuje určitou tenzí par. Jsou to uvolněné částice v plynné formě. Tato tenze roste rychle s teplotou. Těžko těkavé prvky a jejich sloučeniny, jako jsou Al, Si, Mg, Ti, Ca, Fe jsou základem popela. Je jich podstatně více než prvků stopových koncentrací. Prvky jako Hg, Cd, Cu, Pb, As, Se, V, Cr, Ni se uvolňují snadněji, protože mají vysokou tenzi par oproti těm, které tvoří matici budoucího popela.

Při procesu spalování částice a uvolňování některých složek do plynné fáze se reakcí uvolňování zúčastňují též redukční nebo oxidační atmosféra v částici a jejím bezprostředním okolí. Redukovaná forma chemického prvku má často vyšší tenzi za nižší teploty než forma prvku vázaného. Expanze je velmi intenzivní uvnitř zrnka právě v čase, kdy je nejteplejší. To vše napomáhá zvyšování tenze par stopových - toxických prvků v okolí částic. Dále při postupném ochlazování částic, které jsou termodynamicky a chemicky vysunuty z rovnovážného stavu, dochází k rekombinaci - kondenzaci plynů. Nejnarušenější částice a nejmenší částice mají největší měrný povrch. Narušením rovnováhy jsou také nejaktivnější z hlediska sorpčních vlastností. Nejdříve se také ochlazují!! Mají menší hmotnost, a proto také menší tepelnou setrvačnost. A toto vše má za následek, že na jejich povrchu kondenzuje nejvíce plynných látek kondenzace schopných. To jsou právě již zmíněné prvky. Velké částice popela chladnou pomaleji. Mají měrný povrch menší, nejsou natolik sorpčně aktivní. A proto na jejich teplém povrchu nedochází k tak významné kondenzaci plynných látek. Pokud ano, tak je jejich vyšší teplota známkou toho, že kondenzovaná částice je pohlcena do taveniny a tam prakticky uvězněna, pasivována. Podobně jsou pasivovány i nejjemnější částice, které po případě již na svém povrchu nesou kondenzované prvky a jsou koagulací a nebo srážkou s částicí větší slepeny do aglomerátů. Velké částice jsou po ochlazení ve výměnnicích tepla a přehřívačích odloučeny mechanicky nebo elektrostaticky. Ty nejjemnější částice, které na velkém měrném povrchu nesou nejvíce kondenzovaných stopových prvků, procházejí i elektroodlučovací a komínem. V odlučovačích a komíně pokračuje proces sorpce na povrchu částic. V komíně a kouřové vlečce pak dochází i k sorpci plynů, jako jsou SO_2 a NO_x . Díky katalýze a vzduchu jako oxidovadla pak vzniká z $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ a díky vzdušné vlhkosti resultují na povrchu částic polévatého popílku kyselina sírová a dusičná. K těmto látkám se kondenzací v komíně elektrárny a v kouřové vlečce přidává ještě řada látek organických, například PAU.

Popel odloučený v mechanických a elektrostatických odlučovačích je tedy v důsledku výše uvedených a popsanych dějů ochuzen o část toxických stopových prvků. Ta část, která v nich zůstává, je zabudovaná v popelu pevně a je jen zčásti a velmi těžce vyluhovatelná. Tento popel má však díky porušené rovnováze a díky značnému měrnému povrchu schopnost pevně vázat sorpci i chemisorbci toxické látky anorganické i organické. Tuto schopnost mají jak v odloučeném, suchém, respektive čerstvém stavu, tak i ve stavu vlhkém po plavení. Vlhký popel - přetavený alumosilikát - vytváří na svém povrchu vrstvičku hydratovaných forem a tyto hydratované formy různých alumosilikátů - hydrogely - fungují též jako výborné sorbenty.

Použitá literatura:

1. Bezačinský, M., Pilátová, B. - Chemické složení emisí ze spalování uhlí a dalších vybraných technologií. Závěrečná výzkumná zpráva, ÚVP Praha, 1985.
2. Bezačinský, M. - Emisní faktory stopových prvků energetických zdrojů. Kandidátská disertační práce, ČVÚT Praha, fakulta strojní, 1985.
3. D.F.S.NATUSCH spolu se sedmi spolupracovníky prezentovali na mezinárodní konferenci o těžkých kovech v ŽP v Torontu, CHARAKTERIZATION OF TRACE ELEMENTS IN FLY ASH, Kanada 1975.
4. Hrubý, V., Kusý, V. - Ekologické problémy při spalování uhlí. Chemický průmysl 26/51, 1976, č. 6, s. 303 - 304
5. Hrubý, V., Kusý, V. - Výzkum sorpce a desorpce kyslíčnicku v úletu z tepelných elektráren. Závěrečná výzkumná zpráva, VÚHU Most, 1973.