

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 23**  
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VIII**

**Warszawa–Opole 2015**

---

JOANNA POLUSZYŃSKA\*  
EWELINA ŚLĘZAK\*\*

# Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy i ocena możliwości ich wykorzystania w celach przyrodniczych

**Słowa kluczowe:** popioły ze spalania biomasy, termiczne przetwarzanie, higienizacja, osady ściekowe, metale ciężkie.

Wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii (OZE) spowodował coraz częstsze wykorzystanie biopaliw stałych, w tym biomasy w sektorze energetycznym. Podczas spalania i współspalania biomasy powstaje popiół lotny stanowiący odpad o innych niż dotychczas właściwościach. Z uwagi na swoje właściwości alkaliczne może być on stosowany do stabilizacji chemicznej osadów ściekowych. W artykule przedstawiono wyniki badań próbek popiołów lotnych ze spalania i współspalania biomasy w sektorze energetycznym pod kątem zawartości w nich pierwiastków głównych i śladowych, wartości pH, zawartości siarczanów oraz wapna reaktywnego. Wyniki badań pokazują, że popioły te mają szansę mieć zastosowanie w gospodarce osadowej.

## 1. Wstęp

Szybki rozwój cywilizacyjny powoduje stały wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepłą. W latach 2007–2035 przewiduje się wzrost światowego zużycia energii elektrycznej o 49% [1]. W związku z tym wciąż poszukiwane są nowe technologie pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych (OZE).

Energia elektryczna i ciepła w Polsce wytwarzana była głównie w elektrowniach i elektrociepłowniach opalanych przeważnie węglem kamiennym i brunatnym. W roku 2005 wytworzono w ten sposób aż 96% energii. W roku 2010 udział konwencjonalnych paliw zmalał do 89%, co wskazuje na szybki rozwój technologii pozyskiwania energii z OZE. Według różnych szacunków energia

---

\* Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, j.poluszynska@icimb.pl

\*\* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.slezak@icimb.pl

elektryczna z OZE, wyprodukowana w Polsce z biomasy, stanowiła w 2010 r. ok. 53% całkowitej produkcji energii ze źródeł odnawialnych, a pozostałe 47% to energia z wody, wiatru oraz z biogazu [2–3].

Energetyczne wykorzystanie biopaliw stałych, w tym biomasy, przyczynia się do powstawania znacznych ilości popiołów o nowych właściwościach, innych niż popioły ze spalania węgla kamiennego, brunatnego czy współspalania biomasy. W celu uniknięcia ich deponowania należy znaleźć takie zastosowanie, które nie będzie stwarzało zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Dotychczas popioły lotne, rozpatrywane jako uboczne produkty spalania (UPS), miały szerokie zastosowanie w budownictwie, np. jako dodatek do betonu. Norma PN-EN 450-1+A1:2009 [4] dopuszcza stosowanie popiołu pochodzącego ze współspalania pyłu węglowego z materiałami roślinnymi z pewnymi ograniczeniami odnośnie do zawartości węgla w mieszance paliw i udziału popiołu pochodzącego z materiałów współspalanych [5–6]. Zmienność mieszanek paliwowych oraz coraz częściej spotykane spalanie 100% biomasy w kotłach fluidalnych powoduje takie zmiany właściwości popiołów lotnych, które eliminują je z możliwości zastosowania w materiałach budowlanych.

Alternatywą może być zastosowanie dogłębowe popiołów z biomasy w postaci nawozów mineralnych lub jako substancji stabilizującej osady ściekowe przeznaczone do zastosowania dogłębowego. Popioły ze spalania biomasy należą do najstarszych nawozów mineralnych. O zastosowaniu popiołów jako nawozu decyduje wiele czynników, w tym głównie zawartość podstawowych składników odżywczych oraz zawartość toksycznych dla środowiska glebowego metali ciężkich.

Aby określić przydatność popiołów z biomasy jako nawozu mineralnego albo substancji stabilizującej osady ściekowe, należy ustalić w nich zawartość podstawowych składników, takich jak: CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz metali ciężkich.

## 2. Materiały i metody badań

Materiał do badań stanowiły próbki popiołów lotnych ze spalania i współspalania biomasy w kotłach fluidalnych sektora energetycznego (tab. 1).

T a b e l a 1

*Rodzaje popiołów lotnych wykorzystanych w badaniach*

Nr próbki	Skład spalanego paliwa
1	100% biomasa (brak danych o składzie biomasy)
2	100% biomasa (79% zrębki drzewne + 21% pelet z łusek słonecznika)
3	współspalanie 70% biomasy leśnej + 30% węgla kamiennego
4	100% biomasy leśnej (zrębki sosnowe spalane w kotle fluidalnym ze złożem cyrkulacyjnym)
5	współspalanie 10% biomasy „agro” + 90% węgla kamiennego

Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

W badanych próbkach oznaczono pierwiastki główne, takie jak: potas, wapń, magnez oraz metale ciężkie: kadm, miedź, nikiel, ołów, cynk, rtęć, a także chrom ogólny, zbadano również ich odczyn, przewodność elektryczną właściwą PEW oraz zawartość siarczanów wyrażonych jako  $\text{SO}_3$  i zawartość wapna reaktywnego (CaO).

### **Zawartość metali ciężkich i pierwiastków głównych**

Aby wykonać badania zawartości pierwiastków, próbki popiołów zmineralizowano w piecu mikrofalowym Microwave Pro firmy Anton Paar, wykorzystując roztwór „wody królewskiej” oraz zaprogramowane odpowiednie warunki brzegowe: moc do 500 W, całkowity czas mineralizacji z chłodzeniem – 120 min.

Zmineralizowane próbki poddano analizie ICP-MS według normy PN-EN ISO 17292-2:2006 [7].

### **Odczyn/pH i przewodność elektryczna właściwa (PEW)**

Przygotowano zawiesiny próbek popiołu (1, 2, 3, 4, 5) w wodzie w proporcji 1:5. Próbki wytrząsano ręcznie przez 5 min, po czym odstawiono je na 2 h. Po odczekaniu wyznaczonego czasu, przystąpiono do pomiarów odczynu i PEW na wcześniej wykalibrowanym pH/konduktometrze.

## **3. Wyniki badań i ich omówienie**

Wyniki badań próbek popiołów lotnych ze spalania i współspalania biomasy zestawiono w tabeli 2. Wszystkie przebadane próbki popiołów charakteryzowały się wysokimi wartościami pH ( $> 10,9$ ), co potwierdza ich alkaliczny charakter.

Badane popioły zawierały znaczne ilości potasu, wapnia i magnezu, czyli głównych składników odżywczych dla roślin. Najniższe wartości tych składników zawierał popiół pochodzący ze współspalania biomasy z paliwami konwencjonalnymi. Popiół ten miał w swym składzie znacznie niższą zawartość wapna reaktywnego (tab. 2).

Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach była bardzo różna. Zawartość pierwiastków w mg/kg s.m. mieściła się w przedziałach: dla kadmu od 1,28 (dla próbki 5) do 19,1 (dla próbki 2), dla miedzi od 65,2 (dla próbki 3) do 342 (dla próbki 1), dla niklu od 18,4 (dla próbki 3) do 117 (dla próbki 5), dla ołowiu od 35,1 (dla próbki 3) do 234 (dla próbki 2), dla cynku od 249 (dla próbki 5) do 868 (dla próbki 2), dla rtęci od 0,093 (dla próbki 4) do 2,036 (dla próbki 2) i dla chromu od 31,9 (dla próbki 3) do 88,3 (dla próbki 4). Najniższe zawartości metali ciężkich odnotowano dla próbki 3, a najwyższe dla próbek 1 i 2. Najwyższą zawartością niklu i chromu charakteryzował się popiół pochodzący z procesu współspalania biomasy z węglem kamiennym (tab. 2).

T a b e l a 2

*Wyniki badań chemicznych popiołów lotnych ze spalania i współspalania biomasy*

Badany parametr	Próbka 1 100% biomasy	Próbka 2 100% biomasy	Próbka 3 70% biomasy 30% węgla kamiennego	Próbka 4 100% biomasy	Próbka 5 10% biomasy 90% węgla kamiennego
Potas (K) [%]	4,5	10,1	4,8	2,9	0,7
Wapń (Ca) [%]	15,6	12,4	6,9	1,5	2,3
Magnez (Mg) [%]	1,8	3,5	1,4	1,7	1,2
Kadm (Cd) [mg/kg s.m.]	10,7	19,1	4,90	15,5	1,28
Miedź (Cu) [mg/kg s.m.]	342	150	65,2	89,5	83,8
Nikiel (Ni) [mg/kg s.m.]	32,7	50,2	18,4	60,8	117
Ołów (Pb) [mg/kg s.m.]	225	234	35,1	62,2	156
Cynk (Zn) [mg/kg s.m.]	830	868	418	470	249
Rtęć (Hg) [mg/kg s.m.]	0,157	2,036	0,108	0,093	0,583
Chrom (Cr) [mg/kg s.m.]	49,1	44,3	31,9	88,3	83,6
Arsen (As) [mg/kg s.m.]	7,42	16,2	2,74	7,20	31,5
Odczyn/pH	11,5	13,00	12,7	10,95	11,6
PEW [mS/cm]	8,5	8,0	11	9,0	13
Siarczany wyrażone jako SO <sub>3</sub> [%]	3,01	7,25	3,67	2,68	0,70
CaO reaktywne [%]	18,78	12,28	7,04	18,62	2,79

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Analiza danych literaturowych [8–10] dotyczących zawartości metali ciężkich (w mg/kg s.m.) w biomacie różnego pochodzenia kształtuje się różnie; od ok. 0,3 dla kadmu do 254 dla niklu (tab. 3). Zawartość kadmu od ok. 0,3 do 5,3 mg/kg s.m. W przypadku badań własnych wartości te były od kilku do kilkunastu razy wyższe. Zawartość miedzi i niklu była porównywalna z danymi innych autorów [8–10] (tab. 2 i 3), a ołowiu i cynku według danych literaturowych [8–10] była kilkakrotnie niższa niż w badaniach własnych. Zawartość chromu ogólnego w badanych próbkach była porównywalna z danymi literaturowymi i nie przekraczała wartości 90 mg/kg s.m.

T a b e l a 3

*Zawartość wybranych metali ciężkich w popiołach ze spalania biomasy oraz współspalania biomasy z węglem kamiennym*

Badany parametr	Biomasa wg P. Samaras [8]	Węgiel kamienny z biomasą wg E. Haustein [9]	Biomasa wg J. Antonkiewicz [10]
Kadm (Cd) [mg/kg s.m.]	5,3	0,594	0,28
Miedź (Cu) [mg/kg s.m.]	133	43,83	74,50
Nikiel (Ni) [mg/kg s.m.]	254	24,42	39,98
Ołów (Pb) [mg/kg s.m.]	42,8	0,368	18,65
Cynk (Zn) [mg/kg s.m.]	121	36,89	93,75
Rtęć (Hg) [mg/kg s.m.]	brak danych	brak danych	brak danych
Chrom (Cr) [mg/kg s.m.]	281	89,92	33,85

Z uwagi na docelowe zastosowanie doglebowe nawozów powstałych ze zmieszania popiołów z biomasy z osadami ściekowymi należy uwzględnić zawartość metali zarówno w glebach, na których nawóz taki mógłby być stosowany, jak również porównać ich zawartość z dopuszczalnymi stężeniami w osadach stosowanych doglebowo, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (RMŚ) w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12] oraz z dopuszczalnymi zawartościami metali w nawozach mineralnych i mineralno-organicznych, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (RM RiRW) z dnia 18 czerwca 2008 r. [11].

Najwyższymi zawartościami metali ciężkich charakteryzował się popiół ze spalania 100% biomasy, w którym 21% stanowił brykiet z łusek słonecznika. Popiół ten też zawierał znaczne ilości rtęci (> 2 mg/kg s.m.).

W porównaniu do dopuszczalnych zawartości metali zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [11] dla nawozów mineralno-organicznych przekroczone zostały dopuszczalne zawartości dla kadmu w trzech próbkach popiołu ze spalania 100% biomasy. Wysoką zawartość ołowiu odnotowano w dwóch próbkach popiołu ze spalania 100% biomasy oraz w jednej próbce popiołu ze współspalania biomasy z węglem kamiennym (m/m 10%/90%) [11]. Zawartość ołowiu przekroczyła nieznacznie dopuszczalną wartość 2 mg/kg s.m. w jednej próbce popiołu ze spalania 100% biomasy (tab. 2 i 4).

T a b e l a 4

*Dopuszczalne zawartości metali w nawozach mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin pochodzenia mineralnego [11] oraz w osadach ściekowych stosowanych przyrodniczo [12]*

Pierwiastek	Dopuszczalna zawartość metali ciężkich				
	wg RMRiRW		wg RMŚ		
	nawozy mineralne	nawozy organiczno-mineralne	zawartość metali ciężkich w mg/kg s.m. w osadach:		
stosowanych w rolnictwie i do rekultywacji na cele rolne			stosowanych do rekultywacji na cele nierolne	przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb	
Arsen (As) [mg/kg s.m.]	50	–	–	–	–
Kadm (Cd) [mg/kg s.m.]	50	5	20	25	50
Miedź (Cu) [mg/kg s.m.]	–	–	1 000	1 200	2 000
Nikiel (Ni) [mg/kg s.m.]	–	60	300	400	500
Ołów (Pb) [mg/kg s.m.]	140	140	750	1 000	1 500
Cynk (Zn) [mg/kg s.m.]	–	–	2 500	3 500	5 000
Rtęć (Hg) [mg/kg s.m.]	2	2	16	20	25
Chrom (Cr) [mg/kg s.m.]	–	100	500	1 000	2 500

Otrzymane w badaniach zawartości metali nie przekroczyły dopuszczalnych wartości zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [12] dla osadów stosowanych przyrodniczo (tab. 2 i 4).

Należy pamiętać również o tym, że same osady ściekowe mogą zawierać znaczne ilości metali ciężkich. Istotne jest jednak to, jakie ilości metali mogą ulegać wymywaniu, a co za tym idzie przyswajaniu przez rośliny. Popioły lotne posiadają właściwości pucolanowe, które mogą w korzystny sposób wpłynąć na immobilizację metali ciężkich do form nierozpuszczalnych w wodzie, czyli nieprzyswajalnych przez rośliny. Alkaliczny charakter popiołów może wpłynąć na wzrost pH w stabilizowanych osadach, a docelowo w glebie, gdzie może być zastosowany, co wpłynie niewątpliwie na zmniejszenie stopnia mobilności metali w glebie [13–14].



## 4. Wnioski

Jak wykazały wyniki badań, popioły lotne ze spalania i współspalania biomasy charakteryzują się wysokimi wartościami pH, zawierają również wapno reaktywne, które może spełnić rolę substancji higienizującej, co jest korzystne z uwagi na to, iż podstawowym warunkiem zastosowania osadów na cele przyrodnicze jest ich higienizacja i stabilizacja w taki sposób, aby wyeliminować zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi.

Metale ciężkie zawarte w popiołach lotnych mogą występować w formach trudno dostępnych i słabo rozpuszczalnych w wodzie, z uwagi na alkaliczny charakter popiołów. Mogą też występować w postaci soli nierozpuszczalnych, dlatego też nie są przyswajane przez rośliny na glebach alkalicznych (immobilizacja).

Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach popiołów występowały na zróżnicowanym poziomie, lecz w większości próbek nie przekraczały dopuszczalnych zawartości dla nawozów mineralno-organicznych, z wyjątkiem kadmu i ołowiu w trzech z pięciu badanych próbek. W pracy nie ujęto badań udziału form metali dostępnych dla roślin.

Popiół z biomasy z uwagi na swój skład chemiczny może stanowić dodatek w postaci substancji higienizującej osad ściekowy. Należy jednak kontrolować jego skład ze względu na to, że w różnych instalacjach wyposażonych w kotły fluidalne w chwili obecnej spalana w 100% i współspalana jest biomasa różnego pochodzenia, która może zawierać oprócz składników odżywczych, także te toksyczne dla roślin np. metale ciężkie. Konieczna jest też przede wszystkim kontrola zawartości metali ciężkich w stosowanych przyrodniczo osadach ściekowych, których dopuszczalne ilości określa załącznik nr 1 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. [12]\*.

## Literatura

- [1] K o p c z y ń s k i M., *Toryfikacja wierzby energetycznej*, „Energetyka Ciepła i Zawodowa” 2012, nr 2, s. 39.
- [2] K r u c z e k S., S k r z y p c z a k G., M u r a s z k o w s k i R., *Spalanie i współspalanie biomasy z paliwami kopalnymi*, „Czysta Energia” 2007, nr 6.
- [3] P r z e k o p o w s k a M., *Prawo zapomniało o odpadach ze spalania biomasy*, „Energetyka Ciepła i Zawodowa” 2012, nr 2, s. 36.
- [4] PN-EN 450-1+A1:2009 – Popiół lotny do betonu. Część 1 – Definicje, wymagania i kryteria zgodności.
- [5] K o s i o r - K a z b e r u k M., *Nowe dodatki mineralne do betonu*, „Budownictwo i Inżynieria Środowiska” 2011, nr 2, s. 47.

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.



- [6] K o s i o r - K a z b e r u k M., L e l u s z M., *Ocena popiołu pochodzącego z jednoczesnego spalania biomasy i węgla jako składnika kompozytów cementowych*, „Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials” 2010, nr 2, s. 166–170.
- [7] PN-EN ISO 17292-2:2006 – Jakość wody – zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2 – Oznaczanie 62 pierwiastków.
- [8] S a m a r a s P., P a p a d i m i t r i o u C.A., H a r i t o u I., Z o u b o u l i s A.I., *Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime*, „Journal of Hazardous Materials” 2008, Vol. 154, s. 1052–1059.
- [9] H a u s t e i n E., G r a b a r c z y k L., *Wpływ współspalania biomasy z węglem kamiennym na wybrane właściwości fizyczno-chemiczne popiołu lotnego*, „Polityka Energetyczna” 2012, t. 15, z. 2, s. 87–101.
- [10] A n t o n k i e w i c z J., *Wykorzystanie popiołów paleniskowych do wiązania metali ciężkich występujących w glebie*, „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” 2009, nr 41.
- [11] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz.U. z 2008 r. nr 119, poz. 765.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. z 2015 r. nr 0, poz. 257.
- [13] S a d y W., S m o l e Ń S., *Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach*, z *Katedry Uprawy Roli i Nawożenia Roślin Ogrodniczych, Akademii Rolniczej w Krakowie*, [w:] *X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe „Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych”*, Kraków, 17–18 czerwca 2004, <http://www.up.poznan.pl/ogrodnictwo/Ogrodnictwo%2037/36REFERAT%20Sady.pdf> (20.12.2014).

JOANNA POLUSZYŃSKA  
EWELINA ŚLĘZAK

#### CHARACTERISTICS OF FLY ASH FROM THE COMBUSTION OF BIOMASS AS STABILIZER OF SEWAGE SLUDGE

**Keywords:** fly ash from biomass combustion, thermal utilization, higienization, sewage sludge, heavy metals.

The increased of interest in renewable energy sources has caused more frequent use of solid biofuels, biomass in the energy sector. During combustion and co-combustion of biomass the fly ash are produced. The new fly ash has different properties than previously fly ash from conventional solid fuels. Due to their alkaline properties the fly ashes to chemical stabilization of sewage sludge can be applied. In this paper the results of tests on samples of fly ash from the combustion and biomass co-firing in the energy sector in terms of their content of major and trace elements, pH, calcium sulphate content and reactive are presented. The results show that the ashes have the potential to be applied in the sewage sludge stabilization.