

AGNIESZKA SEWERYN

Kielce University of Technology
Faculty of Civil and Environmental Engineering
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland
e-mail: aseweryn@anrrz.pl

THE IDENTIFICATION OF THE SORPTION PROPERTIES OF ASH FROM ARBOREAL BIOMASS USED TO REMOVE BIOGENIC COMPOUNDS AND HEAVY METAL IONS FROM POLLUTED WATER

Abstract

The paper presents an exploratory study regarding the sorption capacity of the ash from arboreal biomass, generated by self-combustion in a thermoelectric power plant. Biomass is one of the most promising sources of renewable energy in natural and economic conditions in Poland. The fuel derived from forest areas and specific energy crops, is becoming more widely used due to legislative considerations and needs for sustainable management of natural resources. It creates an increasing amount of waste from a thermal conversion of biomass (combustion by-products) – mainly in the form of ash.

Thermoelectric power plants are obliged to manage combustion by-products. By-products of combustion are utilized, stored or managed depending on the nature of the applied fuel and the waste code, and also according to the regulations. Technologies concerning their economic application allow reducing the amount of waste and thereby limiting their damage on the environment. The research deals with the ash from arboreal biomass collected from the thermoelectric power plant in Kielce. The research considers the possibility of its application in order to remove pollution from municipal wastewater and leachate from municipal landfills. The adsorption levels were determined using the analysis of ion concentration in solution before and after adding the ash. The ion concentration was examined by means of an atomic absorption spectrometer. The results and sorption properties of ash were evaluated within defined process parameters (pH, temperature, reaction time).

Keywords: waste utilization, arboreal biomass, sorption, heavy metals

1. Introduction

Due to the growing demand for energy and for new plants formations, the amount of industrial waste generated by the energy sector is constantly increasing.

Currently, co-firing of coal and biomass is the most common [15]. The co-firing method has many advantages in comparison to burning fossil fuels alone. In such a mixture, coal acts as a stabilizer in the combustion process. Using coal-biomass mixtures reduces by-products emissions to the atmosphere, mainly SO₂, thus gas desulfurization is not necessary. The CO₂ emission rate during the combustion process is taken as zero [7].

Biomass is defined as a product of agricultural origin, used directly as fuel, or is processed into other forms before combustion. The combustion process results in the emission of heat which can be converted into other

forms of energy e.g. electricity. According to European Union (Directive 2001/77/WE), biomass means the biodegradable fractions of products, such as waste and residues from agro-industry (including vegetable and animal matter), forestry and related industries as well as industrial and urban waste. The use of biomass has a lot of advantages: the reduction of environmentally harmful substances, including SO₂, NO_x, and organic pollutants; the reduction of emission of CO₂ which is responsible for the greenhouse effect (correlation with the amount of biomass taken for the combustion); the reduction of environmental degradation caused by fossil fuel extraction and depositing waste of biomass nature in the environment.

In addition to the environmental protection benefits, there are also economic and social ones: the use of biomass energy potential, widening the local labour

markets, the development of many economic sectors, increasing the country energy security.

Biomass is expressed in units called wet weight and dry weight (anhydrous weight). The following products are the most commonly used for energy purposes:

- wood
- cereal straw and other agricultural production waste
- animal excrements
- green waste, e.g. grass
- vegetable oils and animal fats.

According to the IED directive of 8th November 2010 [8] the rules will be tightened, therefore issuing authorization for industrial installations with high emissions will be limited. It will help to close the installations which do not meet the relevant criteria concerning emissions. Therefore, coal plants must face rigorous requirements concerning acceptable emission standards for SO_2 , NO_x , and particulates. No carbon power plants will be able to function without efficient desulfurization, denitrification, and gas extraction systems. It results in incurring new investment expenses (costs).

The directive also included the provision regarding longer periods of heat sources exploitation on the old basis, provided that the total power does not exceed 200 MW. Moreover, obtaining the integrated permissions before 27th November 2002 will provide district heating with 50% of the heat produced in these plants. The standards set for the types of sources in the directive 2001/80/UE can not be exceeded. Poland should use renewable sources in order to reduce CO_2 emission and to meet the directive's requirements. Using biomass in order to improve the structure of fuel consumption dates from 2002.

According to the environmental regulations and the statutorily imposed requirements of using renewable energy in power plants production, a mixture of coal and biomass regarded as fuel is considered ecological. In compliance with the applicable regulations on the development of alternative energy sources, including renewable energy (Energy law, OJ97.54.348), industrial power plants in Poland have been implementing co-firing of coal with biomass since 2002 [11].

In some industrial plants, vegetable biomass is combusted separately. It also applies to the thermoelectric power plant in Kielce, where arboreal biomass is burnt in the OS-20 boiler in the non-heating period. As a result of arboreal biomass combustion, by-products are produced, mainly ash, which, like ash from coal, requires managing or depositing in a landfill, in compliance with the environmental protection regulations.

At present, the PGE Thermoelectric Power Plant Kielce Ltd., is the largest supplier of thermal energy in Kielce. In the years of 2007 and 2008, the company built a cogeneration unit with 10.5 MW electricity target and with over 80% efficiency, based on biomass combustion. Since then, the ash from biomass has become problematic waste without any possible treatment. The Thermoelectric Power Plant in Kielce (hereinafter referred to as EC Kielce) possesses its own landfill for the ash from colliery spoils, where the ash from coal-fired boilers is stored using the wet method. However, there are many physical and chemical differences between the ash from biomass and the ash from colliery spoils. The ash from biomass needs to be accumulated selectively without any storage in the landfill.

The review of the available knowledge regarding possibilities of using ash in the light of the needs reported by the Thermoelectric Power Plant in Kielce, led to the understanding that the utilization of the ash from biomass can be done in a number of different ways. The ash from biomass can be used as a fertilizer in agriculture and horticulture [5, 19, 21]. It is also applied in road construction [4], in cement production [21, 30], in concrete production [12, 13], and in ceramic industry [29]. High content of unburnt carbon makes ash become a low-cost sorbent [11].

Moreover, in the literature there are some reports about attempts to use ash from biomass in order to reduce the NO_x emission from combustion process [6], and to use it as a pollution sorbent in polluted water [2, 20], mainly due to high content of amorphous silica and unburnt carbon [10].

It has been shown that the method of heavy metals sorption used on ash from biomass might be an advantageous alternative to conventional methods of water purification, particularly in the case of wastewater containing heavy metals at a concentration below 100 mg/l [1, 16, 25].

The experimental part focuses on the possibility of using ash from biomass as a pollution sorbent present in municipal wastewater and landfill leachate.

Wastewater is utilised water from households, municipal buildings, industry, businesses, and it also refers to rain water. Industrial wastewater is generated in manufacturing and service facilities in various technological processes. The amount and the type of wastewater depends on a company and the production technologies applied there. The results of the research conducted in many urban areas has shown that urban wastewater always contains heavy metals regardless

of the type of sewerage system and the method of industrial and municipal waste disposal [9].

Landfill **leachate** has a diversified chemical composition. Apart from organic substances, it also contains heavy metals and their compounds. Leachate, while being stored, undergoes chemical transformations leading to a formation of other connections including the complexes of fulvic and humic acids. Creation of such compounds is particularly likely to happen in stabilized landfills where leachate contains significant amounts of humic compounds. Such leachates are characterized by a high COD/BOD ratio, and are not susceptible to biological treatment [14]. The major difficulties in establishing highly efficient methods of leachate treatment include the presence of organic compounds which are resistant to biochemical decomposition, and high concentrations of nitrogen.

The previous research revealed considerable capacity of ash from arboreal biomass as regards the sorption of organic compounds, which was examined using methylene blue as the model dye [26]. The presented examination results allow estimating the capacity of ash from biomass to remove nutrients and heavy metals contained in domestic wastewater and municipal landfill leachate.

2. Experimental Part

The aim of the research was to determine the effectiveness of removing nutrients and heavy metal ions from actual municipal wastewater and municipal landfill leachate using ash from arboreal biomass as a sorbent. The solution was based on permanent chemical bonds of heavy metal ions on the sorbent.

The research deals with the ash from arboreal biomass coming from the Thermoelectric Power Plant Kielce formed as a by-product of burning forest wood chips and partly energy willow in the OS-20 steam boiler. The OS-20 boiler is a classical drum boiler with natural circulation, consisting of four vertical ducts. The temperature over the grate while the boiler is in operation is maintained at 850°C.

Ash from arboreal biomass is composed of dust fractions captured from flue gas in highly efficient fabric precipitators. According to the waste catalogue such ash has been identified as 10 01 03 i.e. the fly ash from peat and untreated wood. The ash is characterized by alkaline reaction, solid consistency and black colour. The examined ash was collected from the industrial plant in an air-dry state. Sampling took place in accordance with the PN-EN 450-1 standard.

The ash was analyzed for loss on ignition, as well as for qualitative and quantitative oxide and mineral composition. In order to quantify crystalline phases and to determine the total contents of amorphous phases, an X-ray diffraction method with the external standard (Table 1) have been applied.

The analysis of the particle size distribution was carried out using a laser diffraction method with the Mastersizer Microplus analyzer from Malvern Instruments Ltd. The measurement was taken in 0.1 m% solution of sodium pyrophosphate in recirculation. During the measurements, ultrasounds were used to break up the agglomerates. The duration of the ultrasound was chosen according to the time of reagglomeration. The results obtained using this method are presented in Figure 1.

The ash particles morphology was assessed using the scanning electron microscopy QUANTA FEG250. The grain size testing was conducted in order to estimate the contents of individual fractions in the ash. It was achieved by sieving using a set of six sieves with the mesh sizes of 2.0, 1.0, 0.25, 0.05 and 0.01 mm. The ash for sieving was dried to a constant weight at 105°C.

The wastewater used in the examination was collected in the municipal wastewater treatment plant in Sitkówka Nowiny. The leachate was collected in the municipal landfill in Promnik which supports the Kielce agglomeration. Sampling of wastewater and leachate was performed in accordance with the applicable standards: PN-ISO 5667-10:1997, PN-EN ISO 5667-13:2004. The heavy metal sorption analysis was performed by means of the spectrometer iCE 3000 C113500118 v1.30 using flame techniques.

3. Results and Discussion

The examination of the ash elemental composition has shown that heavy metals are present in the ash (Table 1). The cadmium content is ranked at the concentration levels which exceed the standards regarding the sediments and the waste eligible for agriculture (the standards were established by the Minister of Environment on 1st August 2002 on municipal sewage sludge [22]). Moreover, according to the regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 19th October 2004 on the implementation of certain provisions of the law concerning fertilizers and fertilization [23], the cadmium and lead content in the sample exceeds an allowable quantity of the pollution specified for calcium and calcium-ash fertilizers.

Table 1. Oxide and mineral composition, and heavy metals contribution in the average sample of ash from arboreal biomass used in the examination

Quantitative characterization of wood ash					
composition of the oxide	%	mineral composition	%	Metals	mg/kg d.m.
SiO ₂	70.22	Quarto	29.84	Cd	28.3
Al ₂ O ₃	4.18	Low-temperature cristobalite	0.28	Cr	117
Fe ₂ O ₃	2.07	Gehlenit	1.43	Cu	91.7
CaO	14.76	Rutyle	0.17	Ni	24.3
MgO	2.19	Melaneryt	0.13	Pb	114
K ₂ O	2.83	Portlandyt	0.36	Zn	2141
Na ₂ O	0.62	Calcite	5.24	Hg	0.44
P ₂ O ₅	1.33	Cynkit	10.25		
SO ₃	0.49	Amorphous phase	52.35		
Physical properties					
LOI	23.77%				
Surface area BET	7608 cm ² /g				
Average pore diameter	22.20Å				

Thus, taking into account the heavy metals content in the chemical composition of the ash, it should be noted that despite the presence of nutrients (N, P, K) – in favour of its usefulness as a fertilizer – the ash cannot be used in the recovery process using the R10 method i.e. distribution on the soil surface [24].

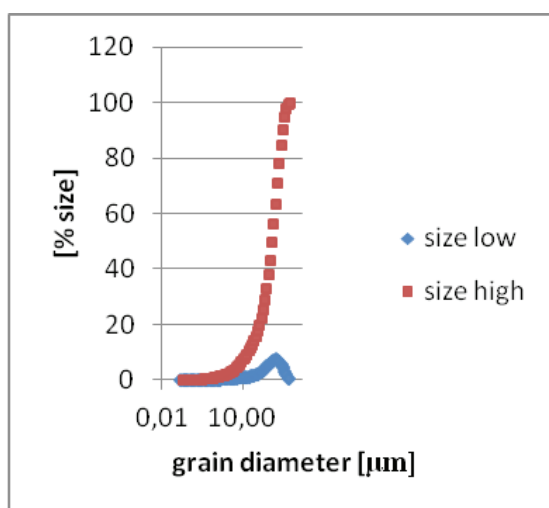


Fig. 1. Grain size distribution of the examined ash from arboreal biomass

The picture of granulometric composition is presented in Figure 1. The cumulative curves of grain composition indicate the content of the grains which

are smaller or larger than the diameter of the model mesh. It also allows estimating the percentage of each fraction. Microscopy observations of ash grain morphology revealed the presence of various structures, both irregular and spherical in shape – Figure 2.

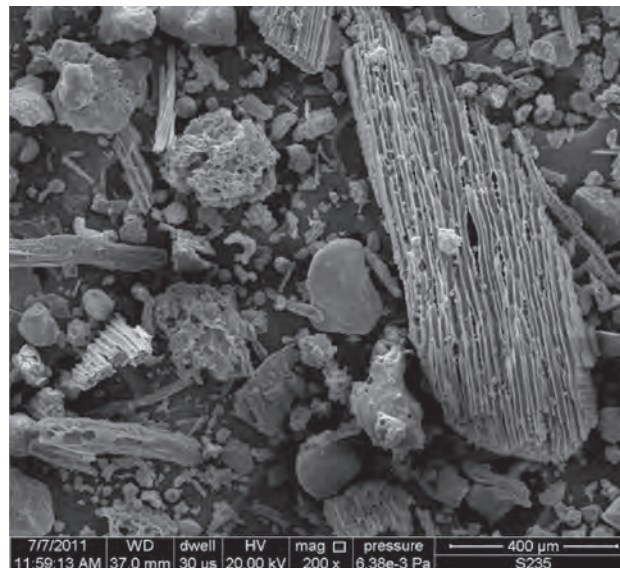


Fig. 2. SEM 200x. The morphology of the examined ash from arboreal biomass grains.

Due to the large variety of grain sizes, the ash has been sorted in order to separate grains of distinct sizes. In each model sieve, the macroscopic picture of the plus mesh fraction is completely different from the picture of the minus mesh fraction. It is also supported by microscopic observations (Fig. 3).

On sorting the ash on the sieves, the sorption capacity was examined separately for each fraction and for the unsorted ash. The solutions with the specified metal concentrations as well as natural polluted water (wastewater and landfill leachate) were used. The grain class designation for the ash from biomass, introduced in Table 2, was used for the sorption examination.

Table 2. The denotation of ash samples presorted for the experimental procedure

Class grain mm	Denotation of ash samples
> 0.01	B ₀
> 0.01 > 0.25	B _N 100
> 0.25 > 0.50	B _N 250
> 0.50 > 1.00	B _N 500
> 1.00 > 2.00	B _N 1
> 2.00	B _N 2
wood ash	B

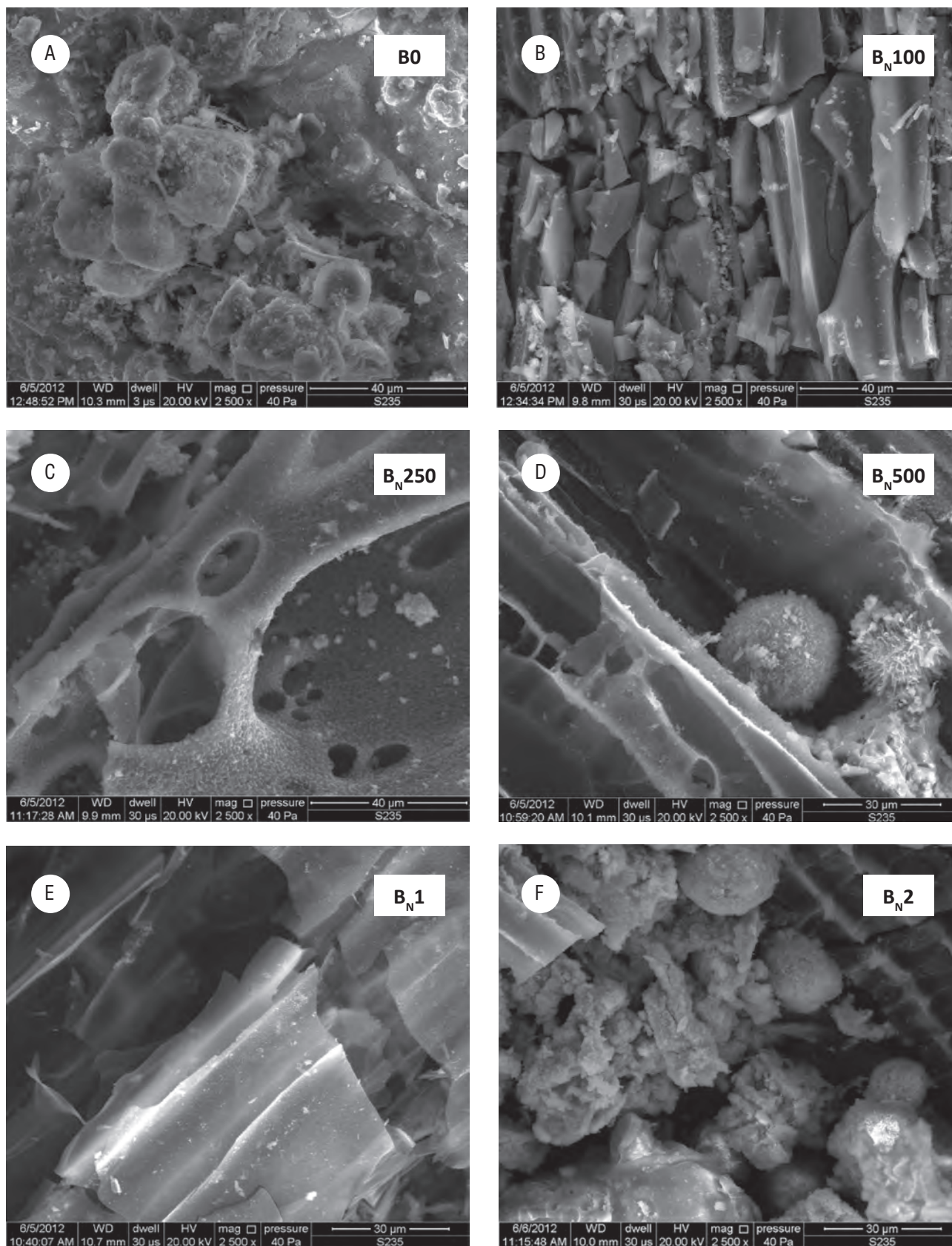


Fig. 3. SEM 2500x. The morphology of ash from arboreal biomass grains: A – fraction B₀, B – fraction B_N100, C – fraction B_N250, D – fraction B_N500, E – fraction B_N1, F – fraction B_N2 (fractions designations Table 2)

Nutrients removal

Both municipal wastewater and landfill leachate are characterized by diversified chemical composition. The designation of the selected indicators is shown in Table 3.

Table 3. Selected parameters of polluted water

Parametr	Municipal wastewater	Landfill leachate
Reaction, pH	7.95	7.97
Ammonium nitrogen, g N/m ³	45.3	190.46
Nitrite nitrogen, g N/m ³	0.28	0.5
COD, g O ₂ /m ³	208	1148
Phosphates g PO ₄ /m ³	40.68	18.98
Cu, g Cu/m ³	0.015	0.06
Pb, g Pb/m ³	0.001	0.34
Cd, g Cd/m ³	0.02	0.04
Fe, g Fe/m ³	0.3	8.05

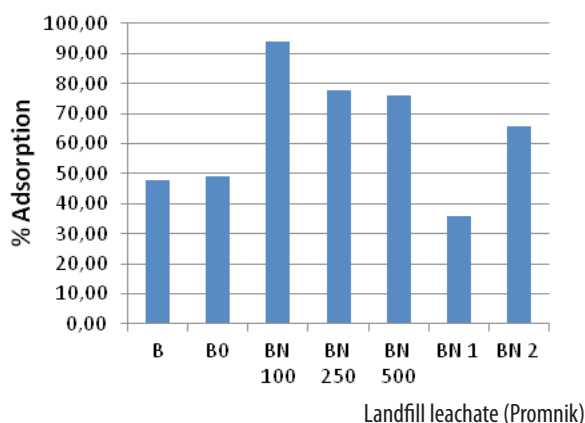
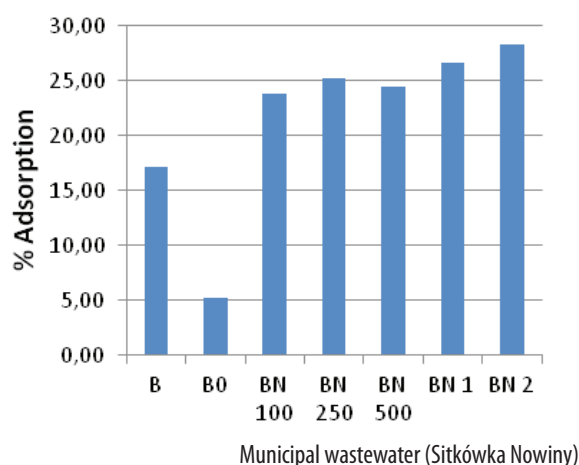


Fig. 4. Comparison of sorption capacity of particular ash fractions to remove phosphate ions present in sewage water and landfill leachate

High concentrations of nitrogen in polluted water is the main reason for difficulties in providing

highly efficient methods of water purification. Nitrogen compounds undergo biochemical and physicochemical changes, which result in ammonia formation. The compound is toxic to living organisms. Phosphorus compounds do not toxically affect aquatic organisms, but their presence causes water eutrophication. As the largest amounts of nutrients are discharged into the surface water from municipal and industrial wastewater, it is necessary to dispose of the compounds in the wastewater treatment [28]. The disposal of ammonia from wastewater using chemical methods is expensive, and the management of remaining sludge may be a problem. Another way of removing inorganic nitrogen compounds from wastewater is their biological degradation [27].

The sorption capacity of ash from arboreal biomass to remove phosphates from polluted water is shown in Figure 4. The observations show that the best sorption capacity regards the municipal wastewater fractions over 0.1 mm, while phosphates from landfill leachate are the most preferably absorbed on fractions between 0.1 and 1 mm.

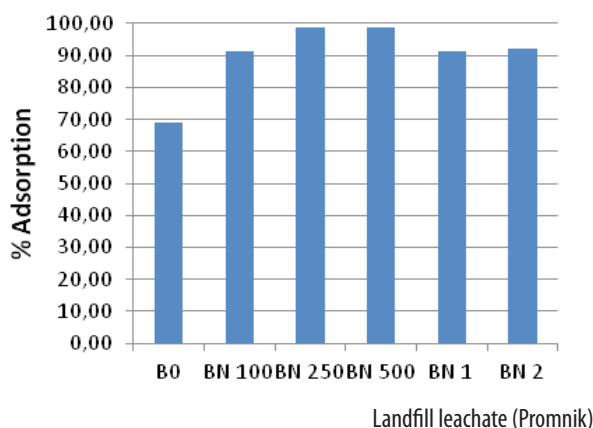
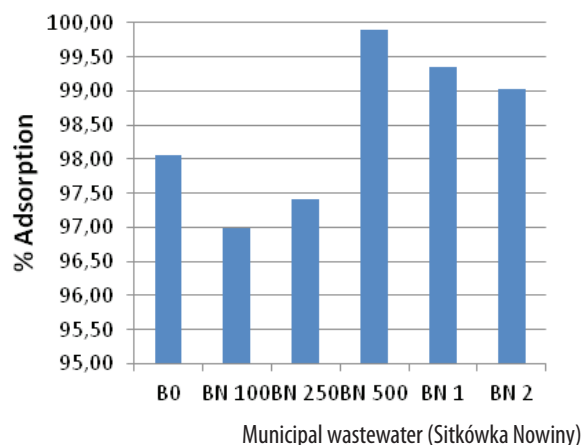


Fig. 5. Comparison of sorption ability of particular ash fractions to remove ammonia-nitrogen present in sewage water and landfill leachate

The best sorption of nitrates present in polluted water, mainly ammonium, was obtained on the ash fraction greater than 0.5 mm.

Metals removal

In order to assess the sorption capacity of ash to remove heavy metal ions, the initial study has been carried out using standard solutions with a specified contents of Cu, Cd, and Pb ions. The study has been carried out in order to identify the scale of heavy metal sorption in the solutions with defined metal concentrations. At this stage, the investigation involved mixing the weighed sample of ash (1g) with the appropriately prepared solution in the amount of 0.1 dm³. The sample was agitated for 4 hours, then filtered through a medium filter, and analyzed using the Perkin-Elmer 3100 atomic absorption spectrometer. The sorption analysis was conducted at atmospheric pressure and at room temperature.

The initial concentration of Cu ions in the solution was at the level of 1.136 ppm. After contact with the ash individual fractions in the assumed conditions, it was found that the best result was obtained for the BN100 fraction, i.e for the ash grain size class 0.01–0.25 mm. Sorption was the weakest on the BN500fraction, i.e. for the grain size class in the range from 0.50 to 1.00 mm.

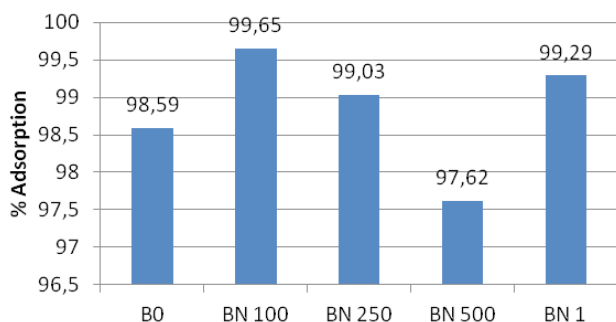


Fig. 6. Comparison of sorption capacity of ash fraction to remove Cu ions in standard solution

The initial concentration of Pb ions in the solution was at the level of 31.145 ppm. After contact with the individual fractions of the ash in the assumed conditions, it was found that the best result was obtained for the BN100 fraction, i.e for the ash grain size class 0.01–0.25 mm. Sorption was the weakest on the BN1 fraction, i.e. for the grain size class in the 1.00–2.00 mm range.

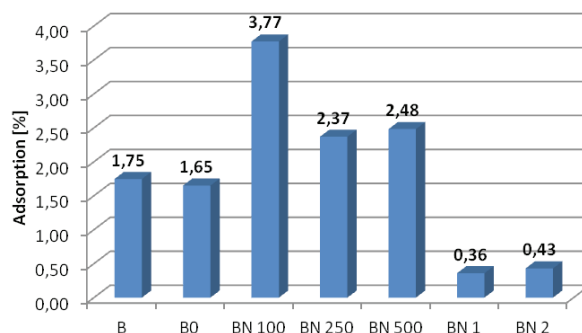


Fig. 7. Comparison of sorption capacity of ash fraction to remove Pb ions in standard solution

The initial concentration of Cd ions in the solution was at the level of 4.595 ppm. After contact with the individual fractions of the ash in the assumed conditions, it was found that the best result was obtained for the BN1 fraction, i.e for the ash grain size class 1.00–2.00 mm. The sorption was the weakest on the BN0 fraction, i.e for the grain size class below 0.01 mm.

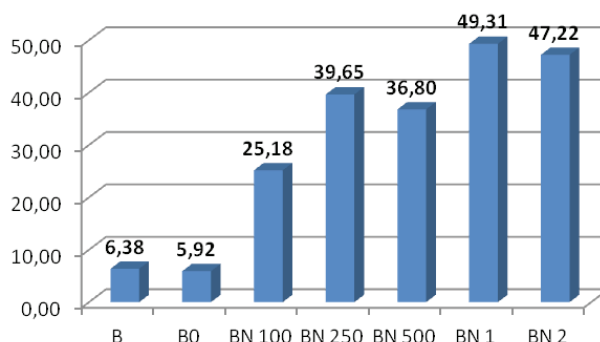


Fig. 8. Comparison of sorption capacity of ash fraction to remove Cd ions in standard solution

In the next stage, the actual municipal wastewater and landfill leachate were examined, focusing on Fe as a representative of the metals. The wastewater with ash, which was shaken for 4 hours, was examined using the spectrometer. Before the analysis, the landfill leachate was diluted with distilled water in 1:5 ratio. The study was performed on the ICE 3500 spectrometer using flame techniques.

The small fractions show the highest sorption capacity towards iron. It can be justified by a high content of amorphous silicon dioxide which forms stable bonds with heavy metal ions. Such reactions are stable and possible in a wide temperature range. However, they depend on changes in barometric pressure and changes in pH. In the examined wastewater and leachate, pH was maintained at 7.9 [3, 18]. The results of the analyses are shown in Figure 9.

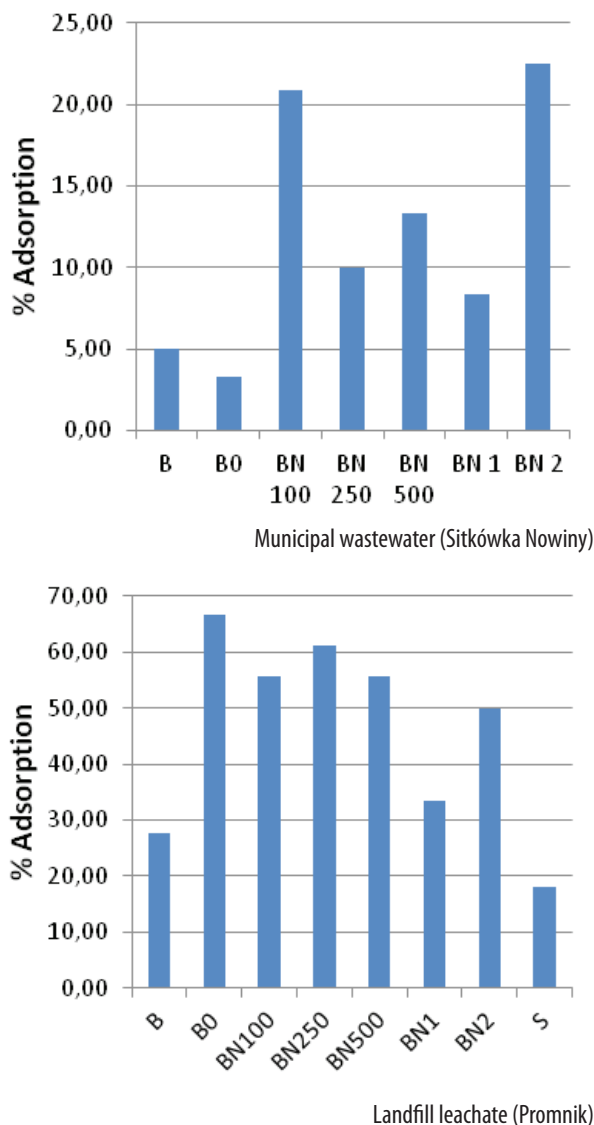


Fig. 9. Comparison of sorption capacity of ash fraction to remove Fe ions in standard solution

As regards the Fe sorption from the wastewater, the best results are obtained for the BN100 and BN2 fractions which are the grain size class in the 0.01–0.25 mm range and below 2.00 mm. The Fe sorption from the leachate was higher for smaller ash fractions. The differentiation of iron sorption susceptibility according to the nature of polluted water may depend on the presence of various metal forms. In order to prove the assumption, the sequential metal analysis (speciation) should be performed respectively.

In addition, the differentiation of sorption capacity of particular fractions of the ash from biomass can be supported by the grain morphology, the surface area, the elemental composition, the content of unburnt carbon. It will be studied further on in other research.

4. Conclusions

Due to the content of toxic substances (heavy metals) in the ash from arboreal biomass, it would make sense to search for ways of the ash management other than agricultural ones.

On the basis of the obtained results, it can be concluded that:

- the ash from biomass combustion in EC Kielce cannot be used in agriculture because of abnormal content of heavy metals;
- the examined ash from biomass is characterized by good sorption capacity to remove organic substances. It was previously proven using the model dye (methylene blue). In the conducted analysis, the ash capacity for nutrients (phosphorus and nitrogen) removal has been shown;
- the research proved the sorption capacity of ash to remove heavy metals by using standard solutions of copper ions and cadmium ions. The copper sorption analysis proved the ash capacity to remove copper in the presence of the small fraction achieving efficiency of over 99%, as well as the ash sorption capacity to remove cadmium ions achieving efficiency of up to 50%;
- in order to improve the sorption capacity of the ash from biomass, the ash needs to be sorted into fractions.

References

- [1] Ahluwalia S.S., Goyal D., *Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater*. *Bioresource Technology*, 98, pp. 2243–2257, 2007.
- [2] Ahmad A.A., Hameed B.H., Aziz N., *Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling*. *Journal of Hazardous Material* 141, (2007), pp. 70–76.
- [3] Alinnor I.J., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash*. *Fuel*, 86, (2007) Issues 5–6, March–April 2007, pp. 853–857.
- [4] Borowski G., Miłczak M., *Badania przydatności brykietów z popiołów paleniskowych jako podbudowy drogowe*, *Postęp Nauki i Techniki*, nr/2010, pp. 136–143.
- [5] Cameriani M.C., Steenari B., Sharma R., Beckett R., *Cd speciation in biomass fly ash particles after size separation by centrifugal SPLITT*. *Fuel* 81, (2002), pp. 1739–1753.
- [6] Chen Wei-Yin, Gathitu B.B., *Kinetics of post-combustion nitric oxide reduction by waste biomass fly ash*. *Fuel Processing Technology* 92, (2011), pp. 1701–1710.
- [7] Dyrektywa 96/61/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy w sprawie zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń (IPPC).

- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych (tzw. „Dyrektywa IED”).
- [9] Franus M., *Zastosowanie glaukonitu do usuwania śladowych ilości metali ciężkich*. Politechnika Lubelska, Lublin 2010.
- [10] Grammelis P., Skodras G., Kakaras E., *Effects of biomass co-firing with coal on Ash properties*. Part I: characterization and PSD., *Fuel* 85 (2006), pp. 2310–2315.
- [11] Heechan Cho, Dalyoung Oh, Kwanho Kim, *A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash*. *Journal of Hazardous Material B127*, (2005), pp. 187–195.
- [12] Kosior-Kazberuk M., Gawlicki M., *Trwałość betonów zawierających popioły lotne ze spalania biomasy drzewnej i węgla kamiennego*. *Materiały Ceramiczne* 62/2, (2010) s. 156–160.
- [13] Kosior-Kazberuk M., *Odporność betonów zawierających popioły lotny ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na wnikanie jonów chlorkowych*. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 1 (2010), s. 131–136.
- [14] Krzysztożek A., Bogacki J., Naumczyk J., *Badania nad usuwaniem metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów w procesie Fentona oraz zastosowanie jego modyfikacji*. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* nr 51, 2011, s. 36–42.
- [15] Liszka M., Majchrzak H., *Analiza efektów ekologicznych w procesie współspalania węgla i biomasy na przykładzie Elektrowni Opolo*. *Energetyka*, 2005, nr 3.
- [16] Łebkowska M., Karwowska E., *Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych*. Seria Wodociągi i Kanalizacja. Wydawnictwo PZiITS, Tom 10, Warszawa 2003.
- [17] Ministerstwo Środowiska. *Strategia rozwoju energetyki odnawialnej*. Ogólnopolskie forum odnawialnych źródeł energii – 2000, Łódź, 4-6 grudnia, 2000.
- [18] Mohan S., Gandhimathi R., *Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent*. *Journal of Hazardous Materials*, (2009) Volume 169, Issues 1–3, 30, pp. 351–359.
- [19] Pedersen A.J., *Characterization and electro-dialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium*. *Biomass and Bioenergy* 25, (2003), pp. 447–458.
- [20] Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Singchan O., *Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash*, *Journal of Hazardous Material* 153, (2008), pp. 1149–1156.
- [21] Rajamma R., Ball R.J., Tarelho L.A.C., Allen G.C., *Characterisation and use of biomass fly ash in cement – based materials*. *Journal of Hazardous Materials*, 172, (2009), pp. 1049–1060.
- [22] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 134, poz. 1140).
- [23] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 19 października 2004 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. Nr 236, poz. 2369).
- [24] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 listopada 2007 r. w sprawie procesu odzysku R10 (Dz.U. Nr 228, poz. 1685).
- [25] Senthilkumaar S., Bharathi S., Nithyanandhi D., Subburam V., *Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions*. *Bioresource Technology*, 75, pp. 163–165, 2000.
- [26] Seweryn A., Woźniak M., *Właściwości sorpcyjne modyfikowanych popiołów z węgla kamiennego*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Kwartalnik*, Tom 24 – Zeszyt 3/3, PAN, Kraków 2008.
- [27] Siegrist H., Reithaar S., Lais P., *Nitrogen removal from digester supernatant – comparison of chemical and biological methods*. *Wat.Sci.Technol.*; 37(4-5): pp. 589–591, (1998).
- [28] Szewczyk K.W., *Technologia biochemiczna*. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa (2000).
- [29] Umamaheswaran K., Batra V.S., *Physico-chemical characterization of Indian biomass ashes*, *Fuel* 87, (2008), pp. 628–638.
- [30] Wang S., Miller A., Llamazos E., Fonseca F., Baxter L., *Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties*. *Fuel* 87, (2008), pp. 365–371.

The research was co-financed by the European Social Fund within the project “Invention - the potential of young researchers and knowledge/innovation transfer as support to key areas of the economy of Świętokrzyskie Province, identification number WND-POKL 08.02.01-26-020/1”

Agnieszka Seweryn

Właściwości sorpcyjne popiołów z biomasy drzewnej wobec związków biogenych i jonów metali ciężkich z wód zanieczyszczonych

1. Wstęp

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na energię i nowo powstającymi instalacjami, ilość wytwarzanych odpadów przemysłowych z sektora energetycznego ulega nieustannemu wzrostowi. Obecnie najbardziej popularne jest współspalanie węgla z biomasą [15]. Metoda współspalania ma wiele zalet w porównaniu ze spalaniem samych paliw kopalnych. W mieszance tej węgiel odgrywa rolę stabilizatora procesu spalania. Zastosowanie mieszanek węgla i biomasy ogranicza głównie emisję do atmosfery SO_2 , dzięki czemu nie jest wymagane odsiarczanie spalin. Wskaźnik emisji CO_2 podczas procesu spalania przyjmuje się jako zerowy [7].

Biomasa jest definiowana jako produkt pochodzenia rolniczego, wykorzystywany bezpośrednio w formie paliwa lub przetworzony przed spalaniem do innej postaci. W wyniku spalania uzyskuje się ciepło, które może być przetworzone na inne rodzaje energii, np. energię elektryczną. Zgodnie z definicją Unii Europejskiej (Dyrektywa 2001/77/WE) biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, czyli odpady i pozostałości z przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), z leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również odpady przemysłowe i miejskie. Wykorzystanie biomasy niesie ze sobą wiele korzyści: zmniejszenie emisji substancji szkodliwych dla środowiska, w tym SO_2 , NO_x i zanieczyszczeń organicznych, redukcja emisji CO_2 , odpowiedzialnego za efekt cieplarniany (współzależność z ilością biomasy wprowadzanej do spalania), ograniczenie degradacji środowiska w wyniku wydobywania paliw kopalnych oraz deponowania w środowisku odpadów o charakterze biomasy.

Obok korzyści wynikających z ochrony środowiska istnieją także korzyści ekonomiczne i społeczne: wykorzystanie potencjału energetycznego biomasy, rozwój lokalnych rynków pracy, rozwój wielu sektorów gospodarki, zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego kraju.

Biomasa wyrażana jest w jednostkach tzw. świeżej masy oraz suchej masy (masa bezwodna). Do celów energetycznych wykorzystuje się najczęściej:

- drewno
- słomę z upraw zbożowych, makuchy i inne odpady produkcji rolniczej
- odchody zwierząt
- odpady „zielone”, np. trawy
- oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce.

Zgodnie z dyrektywą IED z 8 listopada 2010 roku [8] nastąpi usztywnienie przepisów i zawężenie wydawania pozwoleń dla instalacji wysokoemisyjnych. Przyczyni się to do zamknięcia instalacji, które nie będą spełniać odpowiednich kryteriów dotyczących emisji. Stawia to przed instalacjami węglowymi bardzo rygorystyczne wymagania dotyczące dopuszczalnych standardów emisyjnych SO_2 , NO_x i pyłów. Żadna instalacja węglowa nie będzie mogła funkcjonować bez sprawnych systemów odsiarczania, odazotowania i odpylania spalin. Powoduje to konieczność poniesienia nowych wydatków (kosztów) inwestycyjnych.

W dyrektywie znalazł się także zapis umożliwiający przedłużenie eksploatacji źródeł ciepłowniczych na starych zasadach, pod warunkiem, że łączna moc nie przekracza 200 MW. Ponadto uzyskanie zintegrowanych pozwoleń przed 27 listopada 2002 roku, pozwoli dostarczyć do sieci ciepłowniczych 50% ciepła wytwarzanego w tych instalacjach. Nie można przekroczyć standardów ustalonych dla tego typu źródeł w dyrektywie 2001/80/UE. Polska, chcąc ograniczyć CO_2 i spełnić zalecenia dyrektywy, powinna wykorzystywać źródła odnawialne. Zastosowanie biomasy w Polsce w celu poprawy struktury zużycia paliw datuje się od 2002 r.

Zgodnie z przepisami o ochronie środowiska i narzuconym ustawowo wymaganiem udziału energii odnawialnej w produkcji energii w odniesieniu do zakładów energetycznych, mieszanka węgla z biomasą jest traktowana jak paliwo ekologiczne. Stosownie do obowiązujących regulacji prawnych w zakresie

rozwoju wykorzystania niekonwencjonalnych źródeł energii, w tym odnawialnych (Prawo energetyczne, Dz.U. 97.54.348), od 2002 roku zakłady energetyki przemysłowej w Polsce wdrażają współspalanie węgla z biomasą [11].

W niektórych instalacjach przemysłowych biomasa roślinna spalana jest samodzielnie. Ma to również zastosowanie w Elektrociepłowni w Kielcach, gdzie okresowo w sezonie pozagrzewczym, biomasę drzewną spala się w kotle OS-20. W wyniku spalania biomasy drzewnej powstaje produkt uboczny - popiół, który podobnie jak popiół z węgla kamiennego wymaga zagospodarowania, bądź zdeponowania na składowisku, zgodnie z wymogami ochrony środowiska.

Obecnie PGE Elektrociepłownia Kielce S.A. jest największym dostawcą energii cieplnej w Kielcach. W latach 2007/2008 spółka wybudowała blok kogeneracyjny o mocy docelowej 10,5 MW i sprawności powyżej 80%, oparty na spalaniu biomasy. Od tego czasu popiół z biomasy powstaje jako uciążliwy odpad bez możliwości jego zagospodarowania. Elektrociepłownia w Kielcach (dalej nazywana EC Kielce) posiada własne składowisko docelowe dla popiołów powęglowych, gdzie metodą mokrą składowane są popioły z kotłów węglowych. Jednak odpad popiołowy z biomasy jest tak odmienny pod względem fizyczno-chemicznym od popiołów powęglowych, że gromadzi się go selektywnie, nie odprowadzając na składowisko docelowe.

Przegląd aktualnego stanu wiedzy z zakresu możliwości wykorzystania popiołów w świetle potrzeb zgłaszanych przez Elektrociepłownię w Kielcach doprowadziły do ustaleń, że utylizację popiołów z biomasy można prowadzić na szereg różnych sposobów. W rolnictwie i ogrodnictwie popiół z biomasy może być stosowany jako nawóz [5, 14, 21]; w budownictwie drogowym [4]; w produkcji cementu [21, 30]; w produkcji betonu [12, 13]; w przemyśle ceramicznym [29]. Duża zawartość niespalonego węgla predestynuje go do wykorzystania jako taniego sorbentu [11].

Ponadto w literaturze można znaleźć doniesienia o próbach wykorzystania popiołów z biomasy w celu redukcji NO_x w emisji do atmosfery w procesach spalania [6] oraz w charakterze sorbentu zanieczyszczeń w wodach zanieczyszczonych [2, 20] z uwagi na znaczną zawartość bezpostaciowej krzemionki oraz niespalonego węgla [10].

Wykazano, że metoda sorpcji metali ciężkich na popiołach z biomasy może stanowić korzystną alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania wód

zanieczyszczonych, zwłaszcza w przypadku ścieków zawierających metale w stężeniu poniżej 100 mg/l [1, 16, 25].

W części eksperymentalnej skoncentrowano się na możliwości wykorzystania popiołów z biomasy jako sorbentów zanieczyszczeń obecnych w ściekach komunalnych i odciekach składowiskowych.

Ściekami określa się wody zużyte w gospodarstwach domowych, obiektach komunalnych, w przemyśle i działalności gospodarczej oraz wody opadowe. Ścieki przemysłowe powstają w zakładach produkcyjnych i usługowych podczas różnych procesów technologicznych, a ich ilość i rodzaj zależy od przedsiębiorstwa oraz zastosowanej w nim technologii produkcji. Wyniki badań prowadzone na terenie wielu aglomeracji miejskich dowodzą, że bez względu na rodzaj kanalizacji oraz na sposób odprowadzania ścieków przemysłowych i bytowo-gospodarczych ścieki miejskie będą zawsze zawierały metale ciężkie [9].

Odcieki ze składowisk komunalnych charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym. Oprócz substancji organicznych, obecne są w nich również metale ciężkie – zarówno w postaci wolnej, jak i związków chemicznych. W warstwie składowiska ulegają one przemianom chemicznym, prowadzącym do powstania innych połączeń, w tym również związków kompleksowych z kwasami fulwowymi i huminowymi. Powstanie tych związków jest szczególnie prawdopodobne na składowiskach ustabilizowanych, których odcieki zawierają znaczne ilości związków humusowych. Odcieki takie charakteryzują się dużym stosunkiem wartości ChZT do BZT₅ i są niepodatne na oczyszczanie biologiczne [14]. Do najważniejszych przyczyn trudności w opracowaniu wysokosprawnych metod oczyszczania odcieków należy występowanie w nich związków organicznych odpornych na biochemiczny rozkład oraz wysokie stężenia azotu.

Wcześniejsze badania wykazały dużą zdolność popiołu z biomasy drzewnej do sorpcji substancji organicznych, co zbadano z wykorzystaniem modelowego barwnika – błękitu metylenowego [26]. Obecnie prezentowane wyniki eksperymentu pozwalają ocenić zdolność popiołów z biomasy do usuwania biogenów oraz metali ciężkich znajdujących się w ściekach bytowych oraz w odciekach ze składowiska odpadów komunalnych.

2. Część eksperymentalna

Celem badań było określenie skuteczności usuwania związków biogenych oraz jonów metali ciężkich z rzeczywistych ścieków komunalnych i odcieków

ze składowiska odpadów komunalnych z wykorzystaniem popiołu z biomasy drzewnej jako sorbentu. Jako podstawę rozwiązania przyjęto trwałe wiązanie jonów metali ciężkich na sorbencie.

Przedmiotem badań jest popiół z biomasy pochodzący z Elektrociepłowni Kielce, powstający jako produkt uboczny w procesie spalania zrębków drzewnych pochodzenia leśnego i częściowo z wierzby energetycznej w kotle parowym OS-20. Kocioł OS-20 jest klasycznym kotłem walczkowym z naturalną cyrkulacją, składającym się z czterech pionowych ciągów. Temperatura nad rusztem w czasie pracy kotła utrzymuje się na poziomie 850°C.

Popiół z biomasy drzewnej tworzą frakcje pyłowe wychwytywane ze spalin w wysokosprawnych odpylaczach tkaninowych. Według katalogu odpadów popiół ten został zakwalifikowany do grupy o kodzie 10 01 03 – popioły lotne z torfu i drewna nie poddane obróbce chemicznej. Popiół charakteryzuje się odczynem zasadowym, stałą konsystencją, kolorem czarnym. Badany popiół pobierano z instalacji przemysłowej w stanie powietrzno-suchym. Pobór prób odbywał się zgodnie z normą PN-EN 450-1. Popiół poddano badaniom straty prażenia oraz wykonano analizę składu tlenkowego, mineralnego, jakościowego i ilościowego. Do oznaczenia ilościowego faz krystalicznych i określenia sumarycznej zawartości faz amorficznych wykorzystano metodę pomiaru z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego z wprowadzonym wzorcem wewnętrznym – tabela 1.

Analizę rozkładu wielkości cząstek wykonano metodą dyfrakcji laserowej z zastosowaniem analizatora Mastersizer Microplus firmy Malvern. Pomiar wykonano w 0,1% roztworze pirofosforanu sodowego w warunkach recykulacji. W trakcie pomiarów stosowano ultradźwięki do rozbicia aglomeratów – czas stosowania ultradźwięków dobierano zależnie od czasu ponownej aglomeracji. Otrzymane wyniki tą metodą prezentuje rysunek 1.

Ocenę morfologii ziaren popiołu wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego QUANTA FEG250. Badanie uziarnienia popiołu w celu określenia zawartości poszczególnych frakcji w popiele wykonano metodą sitową, z użyciem zestawu 6 sit o wymiarze oczek 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,05; 0,01 mm. Popiół przeznaczony do analizy sitowej wysuszono do stałej masy w temperaturze 105°C.

Ścieki przeznaczone do badań pobrano w miejskiej oczyszczalni ścieków w Sitkówce–Nowiny. Odcieki pobrano z komunalnego składowiska odpadów w Promniku, obsługującego aglomerację Kielc. Po-

bór prób ścieków i odcieków wykonano zgodnie z obowiązującymi normami PN-ISO 5667-10:1997, PN-EN ISO 5667-13:2004.

Analizę sorpcji metali ciężkich wykonano za pomocą spektrometru iCE 3000 C113500118 v1.30 w technice płomieniowej.

3. Wyniki badań

Jak wykazały badania składu elementarnego popiołu (tabela 1), w jego masie występują metale ciężkie. Zawartość kadmu występuje w stężeniach powyżej norm ustalonych dla osadów i odpadów kwalifikowanych do rolniczego wykorzystania wg. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [22]. Ponadto zawartość kadmu oraz ołowiu w badanej próbce popiołu przekracza dopuszczalną wartość powyższych zanieczyszczeń określonych dla nawozów wapniowych i wapniowo–nawozowych w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 19 października 2004 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [23].

Zatem, biorąc pod uwagę zawartość metali ciężkich w składzie chemicznym popiołu należy stwierdzić, że pomimo obecności składników biogennych (N,P,K) – przemawiających za przydatnością nawozową – nie może być on wykorzystywany w procesie odzysku metodą R10 – Rozprowadzanie na powierzchni ziemi [24].

Ilustrację wyników badań składu granulometrycznego prezentuje rysunek 1. Krzywe kumulacyjne składu ziarnowego podają zawartość w badanym materiale ziaren o średnicach mniejszych lub większych od wybranej średnicy ziaren. Pozwala także określić procentową zawartość poszczególnych frakcji. Obserwacje mikroskopowe morfologii ziaren popiołu wykazały obecność zróżnicowanych struktur, zarówno nieregularnych, jak i o kulistych kształtach – rysunek 2.

Ze względu na znaczne zróżnicowanie wielkości ziaren rozsortowano popiół w celu oddzielenia ziaren o różnej wielkości. W każdym przypadku sita badawczego obraz makroskopowy frakcji nadsitowej jest zdecydowanie różny od obrazu frakcji podsitowej. Potwierdzają to również obserwacje mikroskopowe (rys. 3).

Po rozsortowaniu popiołu na sitach, zbadano zdolność sorpcyjną każdej frakcji z osobna oraz popiołu nie poddanego rozsortowaniu. Do badań sorpcji wykorzystano roztwory o określonej koncentracji metali oraz naturalne wody zanieczyszczone: ścieki i odcieki ze składowiska. Na potrzeby badania przyjęto oznaczenia klasy ziarnowej popiołu z biomasy przedstawione w tabeli 2.

Usuwanie biogenów

Zarówno ścieki komunalne, jak i odcieki ze składowisk, charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym. Oznaczenia zawartości wybranych wskaźników przedstawiono w tabeli 3.

Występowanie w wodach zanieczyszczonych wysokich stężeń azotu jest przyczyną trudności w opracowaniu wysokosprawnych metod ich oczyszczania. Związki azotu ulegają biochemicznym i fizykochemicznym przemianom, w wyniku których powstaje amoniak. Związek ten jest toksyczny dla żywych organizmów. Związki fosforu nie oddziałują toksycznie na organizmy wodne, ale ich obecność powoduje proces eutrofizacji wód. Ponieważ największe ilości związków biogenych trafiają do wód powierzchniowych ze zrzutów ścieków miejskich i przemysłowych, należy usuwać te związki w procesach oczyszczania ścieków [26]. Usuwanie związków amonowych ze ścieków metodami chemicznymi jest kosztowne, zaś zagospodarowanie powstających osadów bywa kłopotliwe. Inną drogą usuwania nieorganicznych związków azotu ze ścieków jest ich biologiczny rozkład [25].

Zdolności sorpcyjne popiołów z biomasy drzewnej wobec fosforanów obecnych w wodach zanieczyszczonych pokazano na rysunku 4. Z obserwacji wynika, że najlepszą sorpcję wykazują frakcje powyżej 0,1 mm w przypadku ścieków komunalnych, natomiast w odciekach fosforany sorbują się najlepiej na frakcjach pomiędzy 0,1 a 1 mm. Najlepszą sorpcję azotanów obecnych w wodach zanieczyszczonych, zwłaszcza azotu amonowego, wykazano na frakcjach popiołu powyżej 0,5 mm.

Usuwanie metali

Do oceny zdolności sorpcyjnej popiołu z biomasy drzewnej względem jonów metali ciężkich przeprowadzono badanie wstępne za pomocą roztworów wzorcowych o określonej zawartości jonów Cu, Cd i Pb. Badanie wstępne miało na celu rozpoznanie skali sorpcji metali ciężkich w roztworach o zadanych koncentracjach metali. Na tym etapie badania polegały na wymieszaniu naważki popiołu (1 g) z odpowiednio przygotowanym roztworem w ilości 0,1 dm³. Próbkę wytrząsano przez 4 godziny, następnie przesączono na sączku średnim i badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100. Badanie sorpcji prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w temperaturze pokojowej.

Stężenie początkowe jonów Cu w roztworze wynosiło 1,136 ppm. Po kontakcie z poszczególnymi frakcjami popiołu w założonych warunkach stwierdzono,

że najlepszy wynik uzyskano dla frakcji B_N100, czyli klasy uziarnienia popiołu 0,01–0,25 mm. Najślabszy efekt sorpcji charakteryzuje frakcję B_N500 z przedziału 0,50–1,00 mm.

Stężenie początkowe jonów Pb w roztworze wynosiło 31,145 ppm. Po kontakcie z poszczególnymi frakcjami popiołu w założonych warunkach stwierdzono, że najlepszy wynik uzyskano dla frakcji B_N100, czyli klasy uziarnienia popiołu 0,01–0,25 mm. Najślabszy efekt sorpcji charakteryzuje frakcję B_N1 z przedziału 1,00–2,00 mm.

Stężenie początkowe jonów Cd w roztworze wynosiło 4,595 ppm. Po kontakcie z poszczególnymi frakcjami popiołu w założonych warunkach stwierdzono, że najlepszy wynik uzyskano dla frakcji B_N1, czyli klasy uziarnienia popiołu 1,00–2,00 mm. Najślabszy efekt sorpcji charakteryzuje frakcję B0, czyli z klasy uziarnienia poniżej 0,01 mm.

W kolejnym etapie analizy zostały przeprowadzone na rzeczywistych ściekach komunalnych i odciekach składowiskowych, koncentrując się na Fe, jako reprezentancie metali. Ścieki poddane wytrząsaniu przez 4 godziny z popiołem poddano badaniu na spektrometrze.

Natomiast odcieki składowiskowe przed analizami rozcieńczono wodą destylowaną w stosunku 1:5. Badanie przeprowadzono na spektrometrze ICE 3500 w technice płomieniowej.

Największe zdolności sorpcyjne wobec żelaza wykazują frakcje drobne. Wyjaśnienia można szukać w dużej zawartości amorficznej krzemionki, która tworzy wiązania trwałe z jonami metali ciężkich. Reakcje takie możliwe są w szerokim zakresie temperatury i są trwałe. Uwarunkowane są jednak zmianami ciśnienia atmosferycznego oraz zmianami pH [3, 18]. W badanych ściekach i odciekach pH oscyloowało na poziomie 7,9. Badania sorpcji prowadzono w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono na rysunku 9.

W przypadku sorpcji żelaza ze ścieków najlepsze wyniki uzyskuje się przy frakcji B_N100 oraz B_N2, co odpowiada frakcjom popiołu 0,01–0,25 mm oraz powyżej 2 mm. Natomiast sorpcja żelaza z odcieków składowiskowych była wyższa dla drobniejszych frakcji popiołu. Takie zróżnicowanie podatności żelaza na sorpcję w zależności od charakteru wody zanieczyszczonej może wynikać z różnych form występowania tego metalu. W celu potwierdzenia tej hipotezy należy równoległe do badań sorpcji przeprowadzić analizę sekwencyjną metali (specjację).

Ponadto interpretacji zróżnicowania zdolności sorpcyjnych wysortowanych poszczególnych frakcji popiołu z biomasy należy szukać w morfologii ziaren, powierzchni właściwej, charakterystyce składu elementarnego, zawartości niespalonego węgla. Będzie to przedmiotem dalszych badań.

4. Wnioski

Zawartość substancji szkodliwych (metale ciężkie), w popiołach z biomasy drzewnej sprawia, że staje się zasadne poszukiwanie innych niż rolnicze sposobów jego zagospodarowania.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono:

- popiół z biomasy spalanej w EC Kielce nie może być wykorzystany w rolnictwie ze względu na ponadnormatywną zawartość metali ciężkich;
- badany popiół z biomasy charakteryzuje się dużymi zdolnościami sorpcyjnymi, wobec substancji organicznych – co wykazano wcześniej na modelowym barwniku (błękitie metylenowym), a w prezentowanym eksperymencie wykazano zdolność usuwania biogenów: fosforu i azotu;
- potwierdzono również zdolność sorpcji popiołów wobec metali ciężkich na przykładzie roztworów wzorcowych jonów miedzi i kadmu. Badania sorpcji jonów miedzi wykazały zdolność usuwania tego metalu w obecności wysortowanej frakcji drobnej z efektywnością ponad 99% i do 50% efektywność sorbowania jonów kadmu. Względem jonów ołowiu zdolność sorbowania popiołu jest znikoma;
- w celu poprawy zdolności sorpcyjnych popiołów z biomasy należy poddać rozsortowaniu na frakcje.

„Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA – Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL 08.02.01-26-020/1”.