ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W POPIOŁACH LOTNYCH

T. Czech, A. Jaworek, A. Marchewicz,
A. Krupa, A.T. Sobczyk
Institute of Fluid Flow Machinery,
Polish Academy of Sciences,
ul. Fiszera 14, 80-231 Gdańsk, Poland

STRESZCZENIE

W Polsce powstaje znaczna ilość odpadów energetycznych (popiołów) po spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego. Każdy z popiołów posiada inne właściwości fizykochemiczne, które zależą od rodzaju węgla, temperatury spalania i rodzaju kotła. Właściwości fizykochemiczne usuniętych frakcji popiołu zależą od metody odpylania popiołu. Cząstki popiołu lotnego po spalenia węgla kamiennego mają kulisty kształt o średnicy do 50 μm, a ich skład chemiczny to głównie glinokrzemiany z dodatkiem tlenków metali. Obecne są również związki siarki, wapnia, magnezu oraz metali alkalicznych. Obecnie popiół lotny wykorzystuje się do produkcji betonu a pewne frakcje stosuje się jako dodatki do tworzyw. Obecność metali ciężkich (baru, skandu, selenu, arsenu czy kadmu) w cząstkach ogranicza jednak ich praktyczną przydatność. Metale ciężkie pojawiają się w popiołach, jako tlenki, chlorki lub siarczki tych metali. Odsetek pierwiastków toksycznych (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Cr, Sr, Be, V, U) zazwyczaj wynosi poniżej 0,1% udziału masowego.

Stwierdzono, że zawartość metali ciężkich w próbkach popiołu lotnego zebranego w elektrofiltrze ma następującą sekwencję: Ba (około 1g/kg) > Sr> Zn> Cu> Ni> Cr> As> Co> Cd, niezależnie od typu spalanego węgla. Celem pracy jest znalezienie zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich a rozkładem wielkości cząstek po spaleniu węgla odpylonych w poszczególnych strefach elektrofiltru.

1.WPROWADZENIE

Celem pracy jest zbadanie własności popiołów lotnych zatrzymanych w procesie elektrofiltracji w trzystrefowym elektrofiltrze (ESP) ze szczególnym uwzględnieniem zawartości metali ciężkich w ich składzie chemicznym. W Polsce w elektrowniach i elektrociepłowniach spalane są zasadniczo 3 rodzaje węgli:

Węgiel kamienny z Zagłębia Górnośląskiego,
Węgiel kamienny z Zagłębia Lubelskiego,
Węgiel brunatny.

Wartość opałowa tych węgli wynosi 19.8÷21.4 kJ/kg, zawartość popiołu (16÷22% a siarki od 0.5%÷1.2% (Szwed H.[2002]). Analizowane węgle pod względem parametrów energetycznych nie wykazują zasadniczych różnic, posiadają zbliżoną wartość opałową i zawartość wilgoci natomiast większe różnice występują w zawartości popiołu i siarki. Z faktu, że pochodzą z rożnych zagłębi węglowych, węgle te posiadają inny skład substancji mineralnych. W skład substancji mineralnych pochodzących z zagłębia górnośląskiego wchodzą twarde skały zawierające piaskowce, natomiast z zagłębia lubelskiego substancje mineralne stanowią łupki ilaste (glina) wraz z drobnoziarnistymi iłami (Bach [2001]). Substancje mineralne występują w postaci tlenków, siarczanów lub siarczynów.

Średnia zawartość kadmu, manganu i rtęci w polskim węglu kamiennym wynosi poniżej of 0.1 ppm dla Cd i Hg to oraz maksymalnie (150-180 ppm) dla Mn (Juda-Rezler i Kowalczyk [2013]).

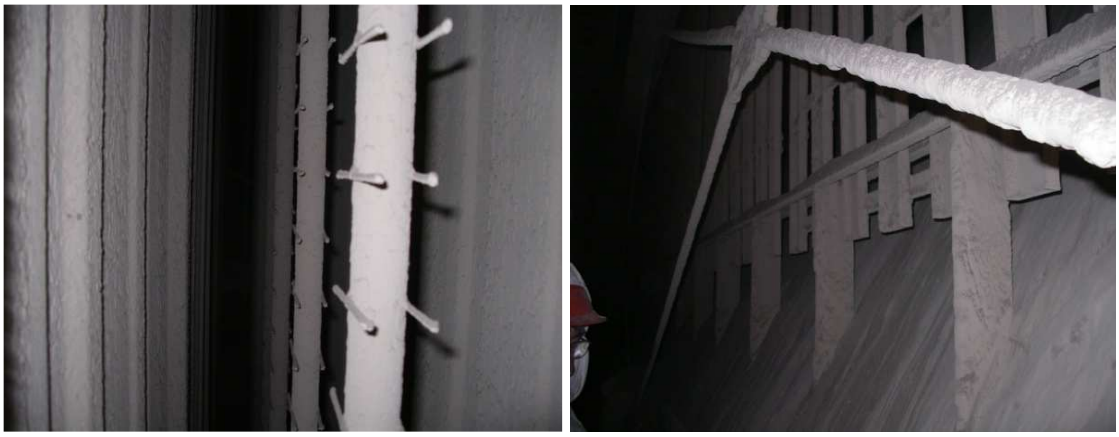
Badania wykazały, że głównymi składnikami popiołów są SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, których suma mas stanowi ok. 89% zawartości. Spośród metali ciężkich w popiołach najmniejszą zawartość wykazuje rtęć, natomiast zwiększa się zawartość baru, kadmu, selenu i arsenu. Wynika to prawdopodobnie z procesów adsorpcji par tych związków na powierzchni cząstek lub względnie łatwiejszej zmiany fazowej związków. Ciepło parowania selenu (26 kJ/mol) jest ponad dziesięciokrotnie niższe niż chromu (344.4 kJ/mol)

W pracy przedstawiono rezultaty analizy popiołów lotnych po spaleniu węgla kamiennego z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, a w szczególności z kopalni „Bogdanka" w jednej z elektrociepłowni w centralnej Polsce.

2. METODYKA POMIARU

2.1. Pobieranie próbek popiołów

Popiół lotny o masie około 0.5 kg pobrano do hermetycznych pojemników z jednej z Polskich elektrociepłowni bezpośrednio z elektrod zbiorczych elektrofiltru oraz konfuzora (Rys.1).



Rys. 1. Widok elektrod emisyjnych i zbiorczej w I sekcji elektrofiltru oraz konfuzora.

Przedmiotowy elektrofiltr był dwusekcyjny, trójstrefowy o aktywnej wysokości pola 7,5 m i podziałce międzyrzędowej elektrod 300 mm. Wyposażenie wewnętrzne stanowi układ elektrod zbiorczych typu CSH-oraz układ elektrod ulotowych typu pręt z ostrzami zorientowanymi równolegle do płyty elektrody zbiorczej i zgodnie z kierunkiem przepływu spalin umieszczony za kotłem OP-430, który był opalany pyłem węgla kamiennego. Elektrociepłownia spalała węgiel kamienny typu płomieniowego (ang. *gas flame*) dostarczany z kopalni „Bogdanka" z Zagłębia Lubelskiego.

2.2. Analiza kształtu wielkości i składu pierwiastkowego cząstek popiołu lotnego

Struktura (kształt) cząstek popiołów została określona za pomocą mikroskopu skaningowego SEM (EVO-40, firmy Zeiss). Skład pierwiastkowy próbek popiołów określano metodą rozpraszania wiązki elektronów (EDS), korzystając z mikroanalizatora Quantax 400 z detektorem SDD X-flash 5010, 10 mm^2, 125 eV firmy Bruker. Obszar analizy wynosił około 25 μm^2. Wszystkie próbki badano w co najmniej 3 różnych miejscach przy powiększeniu ×5000. Wykonano zdjęcia SEM przy różnych powiększeniach aby ukazać ogólną strukturę pyłu oraz poznać morfologię cząstek submikronowych i nanocząstek zawartych w popiołach lotnych. Analizę składu pierwiastkowego wykonywano przy powiększeniu ×10000, a kształt cząstek określono zgodnie z obowiązującą metodą opisową określoną w Polskiej Normie PN-EN ISO 3252:2002.

2.3. Oznaczanie zawartości metali ciężkich

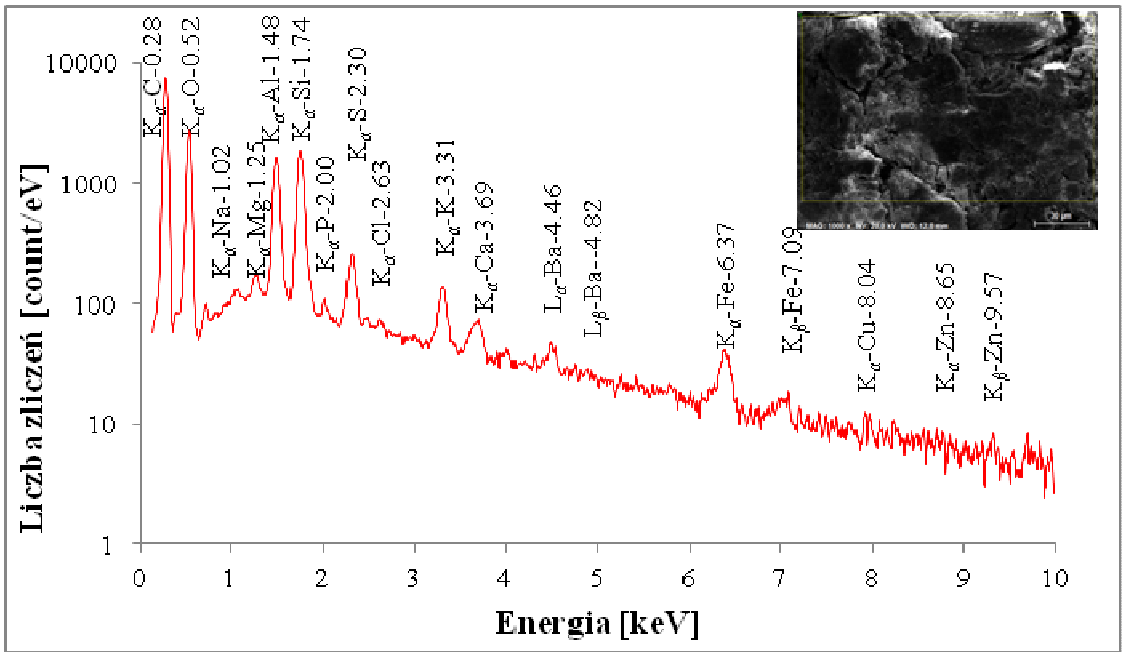
Oznaczenie zawartości metali ciężkich wykonano z wykorzystaniem techniki ICP-OES, lub AAS zgodnie ze standardową procedurą badawczą. Pomiar ilościowy (w mg/kg popiołu) metali ciężkich w próbkach popiołu lotnego zebranego z różnych stref elektrofiltru wykonano za pomocą techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). W badaniu wykorzystano spektrometr AAS firmy Thermo model ICE 3300.

3. REZULTATY

3.1 Skład pierwiastkowy węgla kamiennego

Spalany węgiel kamienny wydobywany w lubelskiej niecce węglowej cechuje duża wartość mułowców i iłowców. Wyznaczone parametry wskazują, że węgiel jest węglem płomieniowym typu 31, średnia zawartość siarki wynosi 1.92%. (Zdanowski [2010]).

Analizy przeprowadzone metodą spektroskopii EDS potwierdzają te wyniki (Rys.2), choć rozrzut analiz jest znaczny a otrzymany wynik jest nieporównywalny nawet dla próbek z sąsiednich miejsc ich poboru.



Pierwiastek % at.	% at.
węgiel	69.52
tlen	27.07
magnez	0.12
Aluminium	1.26
krzem	1.38
siarka	0.18
potas	0.08
żelazo	0.05

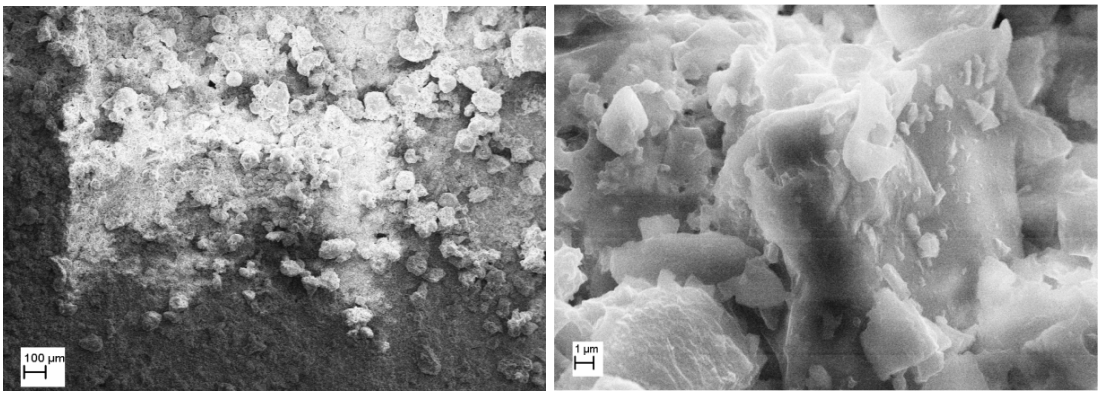
Pierwiastek % at.	% at.
sód	0.15
bar	0.02
fosfor	0.02
chlor	0.01
wapń	0.04
cynk	<0.01
miedź	<0.01

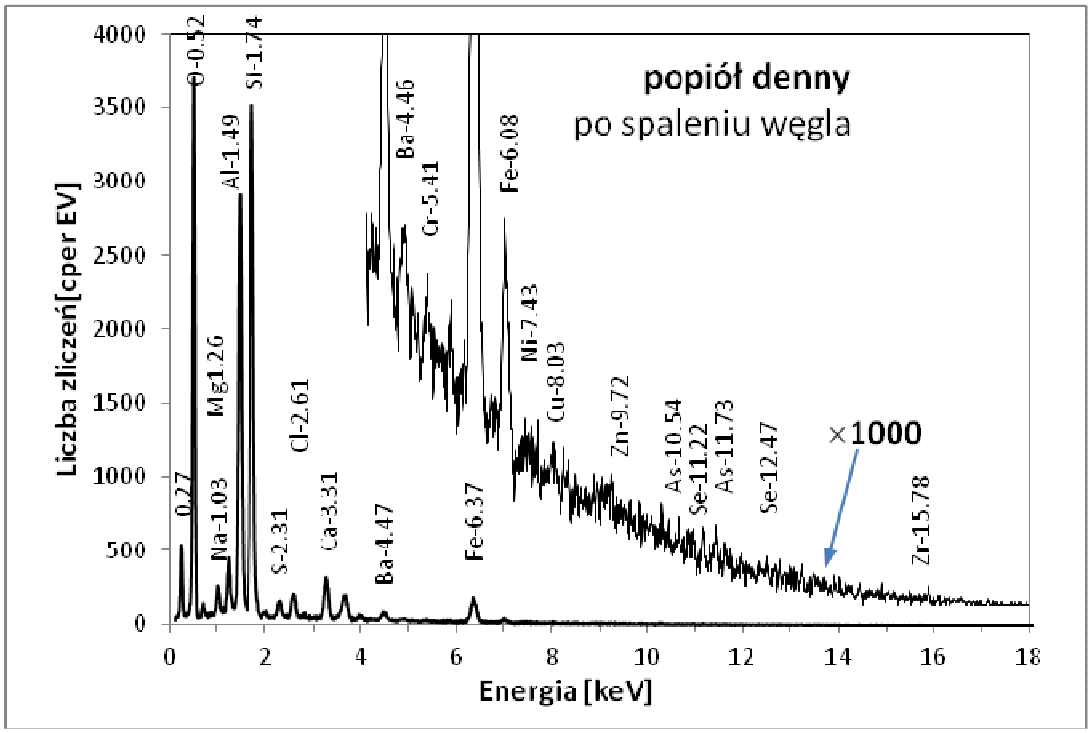
Rys. 2. Sygnał EDS oraz tablica wyznaczonego składu pierwiastkowego próbki węgla (wewnątrz obraz obszaru pomiarowego).

Analiza pierwiastkowa bryłki węgla kamiennego wskazuje, że obok głównego składnika, czyli pierwiastkowego węgla występują domieszki magnezu, sodu, potasu, siarki fosforu chloru, wapnia oraz żelaza, aluminium i krzemu. Wysoka zawartość tlenu wskazuje na obecność tych związków w postaci tlenków lub soli (np. węglanów, siarczanów lub chlorków). Na granicy czułości metody (poniżej 0.01% at.) stwierdzono ślady związków miedzi i cynku oraz znacznie większy udział procentowy baru (Rys.2).

3.2. popiół denny

Jednym z produktów spalania paliwa stałego jest popiół denny. Jest to pozostałość węgla kamiennego wyprowadzona spod komory paleniskowej (rusztowej lub pyłowej). Są to drobne cząstki nieregularne, porowate o średnicach powyżej 10 μm składające się z cząstek o wymiarze poniżej 1 μm, zawierające w swym składzie pierwiastkowym związki krzemu i aluminium ale także związki alkaliczne (potasu, sodu, wapnia) oraz w śladowych ilościach metale (najwięcej żelaza, cynku, miedzi, selenu, baru (Rys. 3). Związki te ulegają kumulacji w popiołach dennych po spaleniu znacznej ilości węgla.



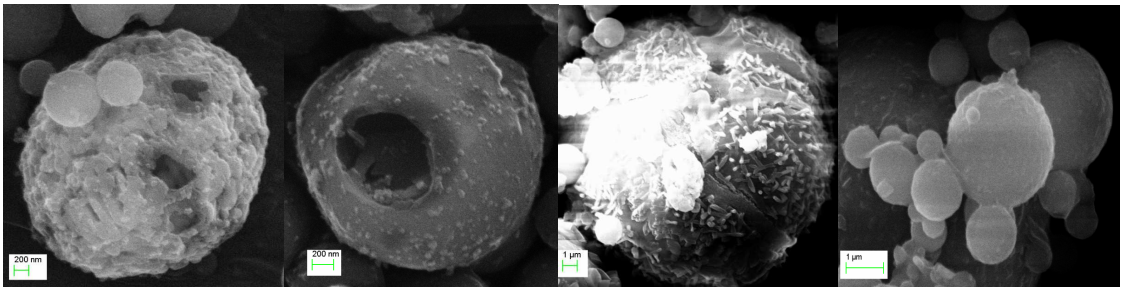


popiół denny				
pierwiastek	norm. % at		pierwiastek	norm. % at
selen	0.02		fosfor	0.04
arsen	<0.01		krzem	9.00
miedź	0.02		aluminium	7.88
żelazo	1.01		magnez	1.20
chrom	0.01		sód	0.93
bar	0.13		tlen	55.79
wapń	0.67		węgiel	21.78
potas	0.98		nikiel	<0.01
siarka	0.26			

Rys.3. Obrazy SEM oraz widmo EDS popiołu dennego oraz skład pierwiastkowy popiołu dennego po spaleniu węgla kamiennego.

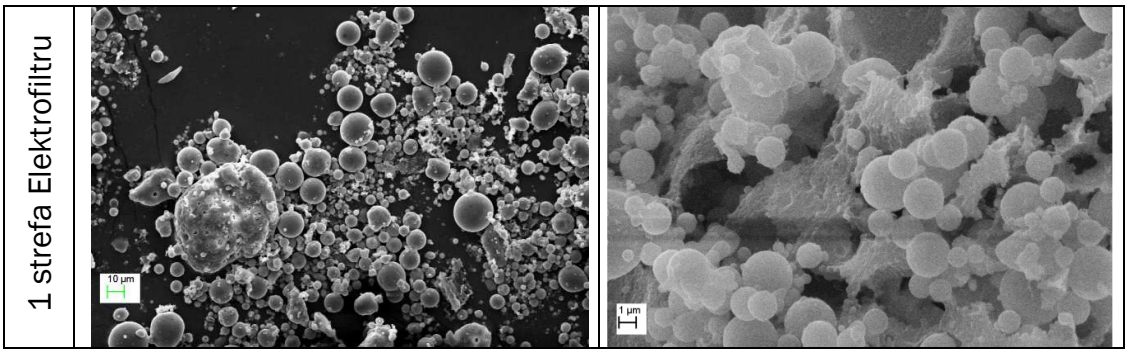
3.3. Charakterystyka popiołów lotnych zatrzymanych w Elektrofiltrze

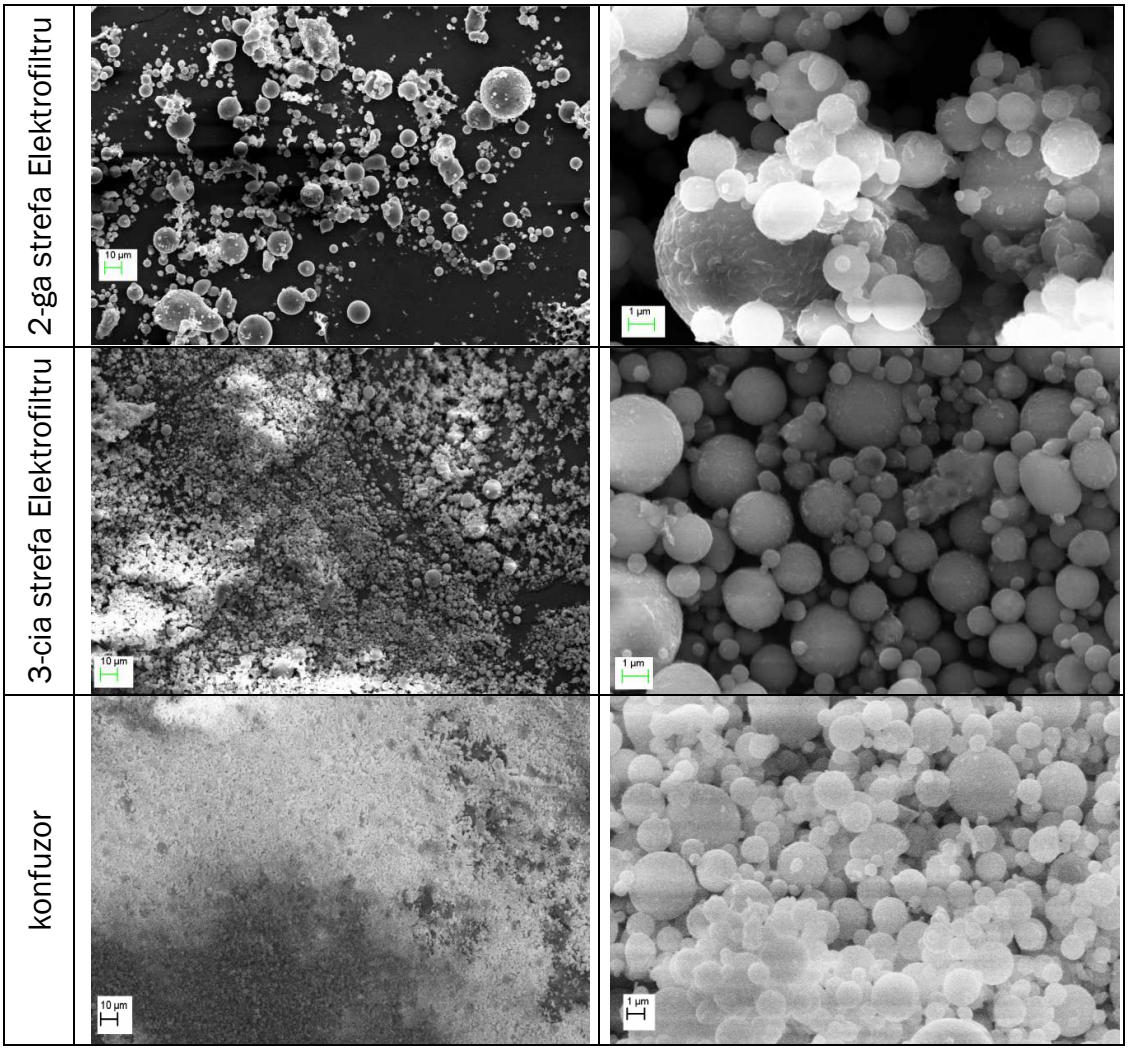
W procesach spalania węgla kamiennego substancje mineralne występujące w postaci domieszek wpływają na skład zarówno popiołów lotnych jak i skład gazów odlotowych. Pomiary wskazują, że w popiołach lotnych główną frakcją sa glinokrzemiany w postaci kulistych ziaren. Związki wapnia wpływają na kształt cząstek popiołu lotnego, tworząc połączenia pomiędzy cząstkami lub cząstki pokryte są minerałami ilastymi oraz fazą krystaliczną $CaSO_4$ lub kalcytu $CaCO_3$ i w związku z tym charakteryzują się znaczną porowatością (Rys.4). Ziarna popiołu lotnego tworzą kulki o średnicy 0.01÷100μm, przy czym średnica cząstki zależy od strefy elektrofiltru w której nastąpiło zatrzymanie popiołu.



Rys. 4. Przykłady różnych kształtów cząstek zatrzymanych w elektrofiltrze.

Niektóre z tych cząstek tworzą większe aglomeraty bądź są zrośnięte z innymi składnikami popiołu lub nawet stopione z innymi składnikami (Rys.4). Na rysunku 5 zestawiono obrazy mikroskopowe cząstek popiołu lotnego powstałego po spaleniu węgla zebranego w różnych strefach elektrofiltru, zaś w tabeli 1. porównano skład pierwiastkowy popiołów dennych oraz popiołów lotnych zatrzymanych w różnych strefach elektrofiltru.





Rys. 5. Zdjęcia SEM cząstek popiołu lotnego po spaleniu węgla z trzech stref elektrofiltru i konfuzora, powiększenie ×1000 oraz×10000.

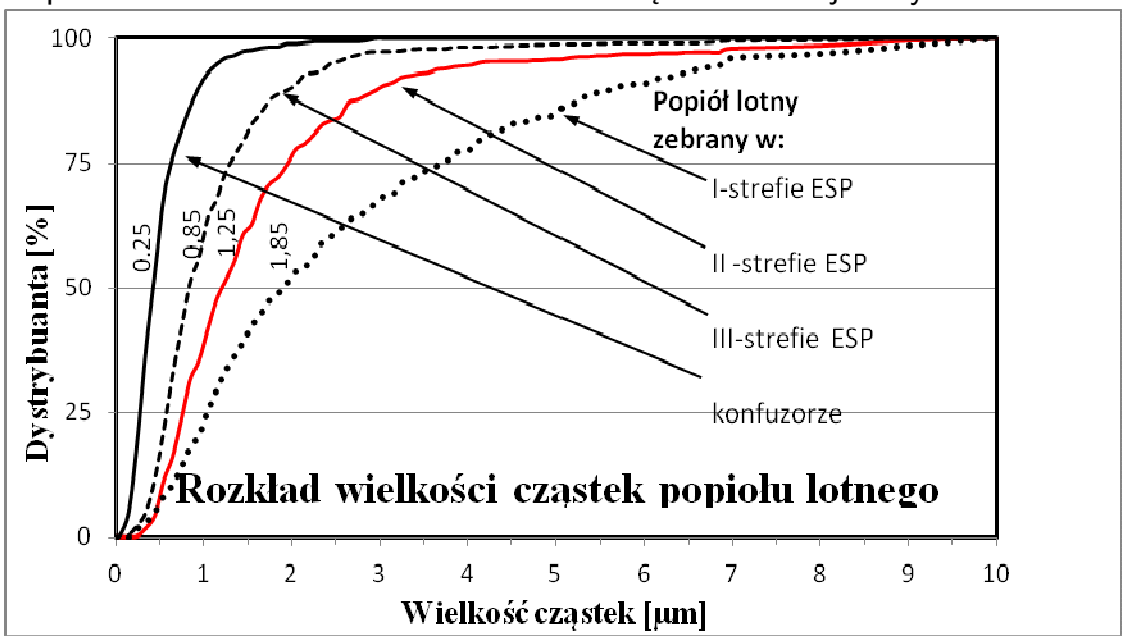
W strefie pierwszej elektrofiltru obserwujemy ziarno pyłu o znacznych średnicach, ich liczba i wielkość cząstek zmniejsza się w kolejnych strefach. W popiołach tych obserwujemy również nieregularne cząstki o wymiarach powyżej 20 µm, będącymi prawdopodobnie niedopalonymi ziarnami węgla (którego w popiele jest znaczna ilość). W kolejnych strefach elektrofiltru cząstek o średnicach około 10 µm jest coraz mniej i zaczynają dominować gładkie sferyczne ziarna kuliste o średnicy <10µm, czasami otoczone niekreślonymi związkami. W porównaniu z popiołem dennym w popiołach lotnych jest miej związków węgla, sodu, magnezu żelaza, potasu, wapnia zaś więcej lub na podobnym poziomie siarki fosforu, krzemu czy aluminium. Rośnie również zawartość baru, co jest skorelowane z zawartością pierwiastkowego żelaza.

Tabela 1. Porównanie składu pierwiastkowego popiołu dennego i popiołu lotnego zatrzymanego różnych strefach elektrofiltru (na podstawie pomiaru widm EDS).

Pierwiastek	popiół denny	popiół lotny [norm. % at.]		
		I-strefa ESP	II- strefa ESP	III-strefa ESP
węgiel	21.78	17.20	27.97	16.64
tlen	55.79	55.76	51.44	55.82
sód	0.93	0.70	0.32	0.54
magnez	1.20	0.77	0.52	0.71
krzem	9.01	11.25	7.64	10.85
aluminium	7.88	10.9	7.11	10.31
fosfor	0.04	0.30	0.21	0.19
siarka	0.26	0.34	0.92	0.67
potas	0.98	1.11	0.99	0.92
wapń	0.67	0.50	0.46	0.45
bar	0.13	0.28	0.20	0.27
żelazo	1.01	0.92	0.93	1.12
inne:	0.32	0.05	1.29	1.33

3.4. Rozkład wielkości cząstek zatrzymanych w poszczególnych strefach elektrofiltru

Metodą analizy obrazowej określono rozkład wielkości cząstek sferycznych na podstawie obrazów SEM dla około 2000 cząstek z każdej strefy elektrofiltru.



Rys. 6. Rozkład wielkości cząstek zatrzymanych w poszczególnych strefach elektrofiltru oraz w konfuzorze po spaleniu węgla kamiennego (liczby przy krzywych są średnią średnicą objętościową dla dengo rozkładu).

Średnia średnica objętościowa cząstek wskazuje, że w każdym kolejnej strefie elektrofiltru zatrzymywane są coraz mniejsze ziarna popiołu lotnego. Najmniejsze cząstki popiołu lotnego osadzają się w konfuzorze na wylocie z elektrofiltru (Tabela 2 i Rys.6), natomiast w I-strefie ESP osadzone są cząstki o największych średnicach (Rys.5).

Tabela 2. Średnia średnica objętościowa cząstek D_{30} w zależności od miejsca poboru próbki popiołu lotnego

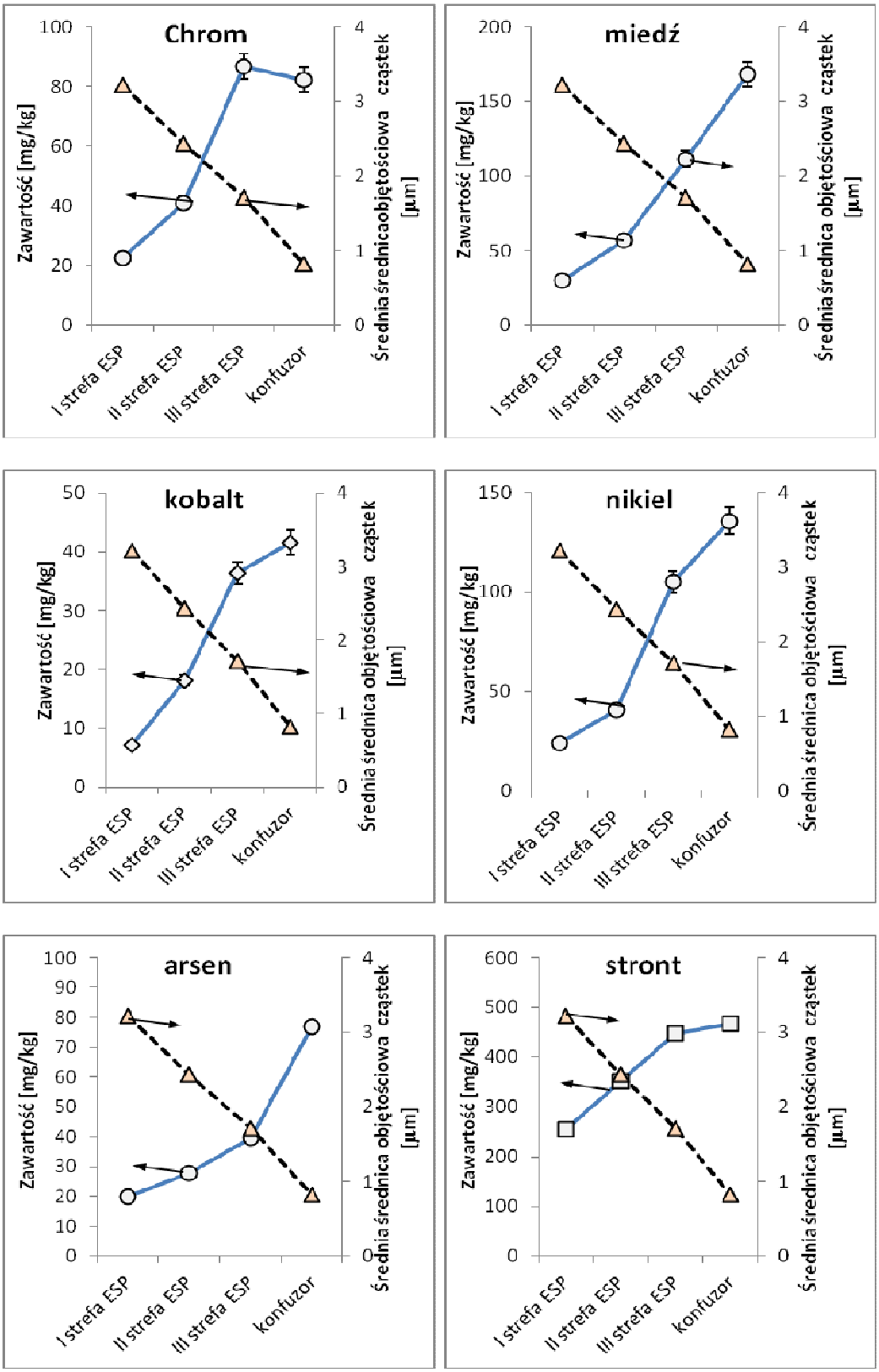
Miejsce poboru pyłu	D_{50}	sr. masowa	średnia objętościowa średnica cząstki [μm] D_{30}
I strefa -ESP	1.85	33.60	3.22
II strefa -ESP	1.25	14.40	2.43
III-strefa ESP	0.85	5.05	1.72
konfuzor	0.35	0.6	0.83

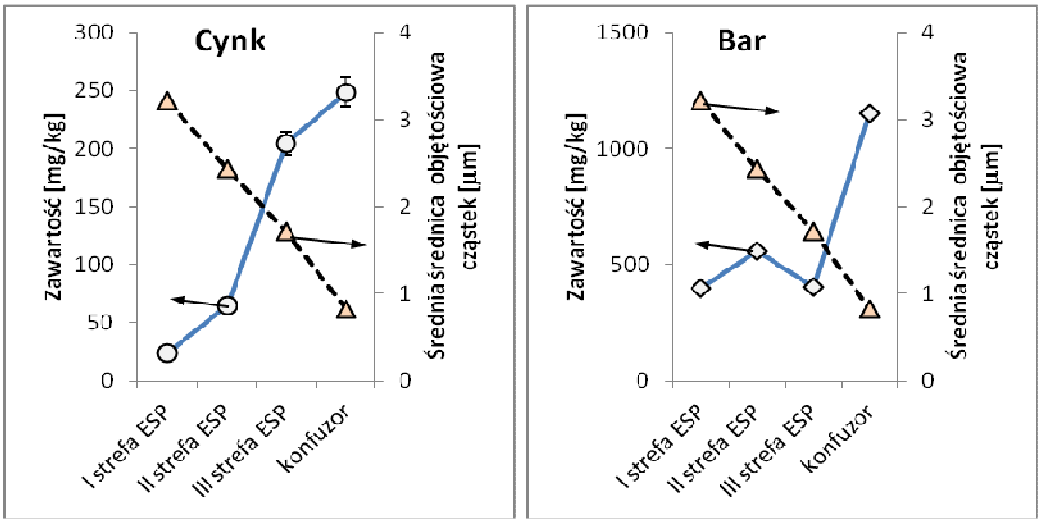
Skumulowany rozkład wielkości cząstek przedstawiono na rys. 6. Wynika z niego, że najdrobniejsze cząstki osadzają się w konfuzorze, bowiem 50% cząstek ma średnicę poniżej 0.25 mikrometrów. Największe cząstki są odpylane z gazów odlotowych w I strefie ESP.

3.5 Metale ciężkie a średnica cząstek

Analiza EDS składu pierwiastkowego ograniczona jest czułością układu detekcji i może być użyteczna do wyznaczenia zawartości większościowych składników (o udziale ilościowym >0.1%). Spośród metali ciężkich zawartych w popiołach lotnych oznaczano jedynie żelazo i bar (tabela1) Dlatego w celu określenia procentowego udziału metali ciężkich wykorzystano Metodę atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzaniem plazmowym (ICP). Tą metodą wykryto obecność chromu, cynku, kadmu, kobaltu, miedzi, niklu, ołowiu, arsenu i strontu w popiołach lotnych pochodzących różnych stref elektrofiltru. W popiołach lotnych zebranych w pierwszej strefie ESP zawartość metali ciężkich układa się w następujący ciąg malejących zawartości: Ba>Sr>Cu>Ni>Zn>Cr>As>Co>Pb. W popiele lotnym zebranym w trzeciej strefie elektrofiltru również dominuje bar i stront, przy czym malejący ciąg zawartości pierwiastków pozostaje taki sam. Jedynym ważnym odnotowania jest znaczący (prawie 200% wzrost zawartości ołowiu. Być może jest to efekt adsorpcji par ołowiu przez ziarno popiołu lotnego w wyniku schładzania gazów odlotowych. Na podstawie badań można wyznaczyć metale o największej koncentracji w dane strefie odpylania.

Zawartośc metali ciężkich dla popiołów lotnych pobranych z różnych stref elektrofiltru przedstawiono na rys. 7. Wykresy te wskazują, że udział procentowy metali ciężkich rośnie dla kolenej strefy elektrofiltru, przy malejącejśredniej wartości średnicy cząstek.


Chrom
miedź
kobalt
nikiel
arsen
stront
Zawartość [mg/kg]
Średnia średnica objętościowa cząstek [µm]
I strefa ESP
II strefa ESP
III strefa ESP
konfuzor



Rys.7. Zawartość metali ciężkich w zależności od miejsca pobrania popiołu z komory ESP.

4.WNIOSKI

Po spaleniu węgla kamiennego z kopalni Bogdanka z Lubelskiego Zagłębia węglowego w popiele dennym stwierdzono śladowe ilości (na granicy poziomu wykrywalności metodą EDS (<0,01% at.) arsenu, selenu, miedzi oraz chromu.

W popiołach lotnych osadzonych w konfuzorze i opuszczających elektrofiltr zarejestrowano znaczną zawartość metali ciężkich.

Procentowa zawartość metali ciężkich zwiększa się w cząstkach o mniejszej średnicy. Zależność ta nie zależy od rodzaju metalu ciężkiego.

Bar i stront są głównymi metalami ciężkimi zatrzymywanymi w poszczególnych sekcjach elektrofiltru. Ich procentowy udział rośnie odpowiednio z około 400 mg/kg i 250 mg/kg w pierwszej strefie do 1200 mg/kg i 500 mg/kg w konfuzorze. W popiołach tych obserwujemy znaczną ilość baru który posiada niską energię parowania (142 kJ/Mol).

5. LITERATURA

[1] **Szwed H.**(2002)"Kryteria doboru urządzeń odpylających dla wybranych procesów technologicznych, " VI konferencja Naukowo-Techniczna „Elektrofiltry" Kraków 2002 p.3-11.

[2] **Bach St**, „Praca elektrofiltrów przy odpylaniu gazów powstałych ze spalania węgla z zagłębia Lubelskiego" Problemy projektowe, No.2 (2001).

[3] **Zdanowski A.** (2010)" Jakość węgla w Lubelskim Zagłębiu Węglowym "Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego **439**,189-196.

[4] **Juda-Rezler K. Kowalczyk D.** (2013)Distribution of trace elements contents of coal Ely Ash from pulverized boilers"Journal Environment .Studies.vol.22no.1(2013)25-40.

6. PODZIĘKOWANIA

Praca była finansowana częściowo przez NCBiR w ramach projektu badawczego nr 208429 ELAGLOM "Opracowanie innowacyjnej metody ograniczenia emisji cząstek submikronowych w spalinach i gazach odlotowych", oraz prac statutowych w ramach tematu O1/T3/Z4 "Oczyszczanie gazów odlotowych w energetyce".

HEAVY METALS CONTENT OF FLY ASH

ABSTRACT

A significant amount of ash remaining after the combustion of coal is generated in Poland. Ashes have different physicochemical properties, which depend on the kind of fuel, combustion temperature and type of boiler. Physicochemical properties of fractions removed from flue gases depend on the type of removal device. Fly ash remained after bituminous coal burning are spherical of size up to 50 μm and their chemical composition is dominated by aluminosilicates with the addition of metal oxides. Sulfur, alkaline compounds also appear in fly ash samples. At present fly ash is utilized as the additive to concrete, and some fractions are added to thermoplastics. Unfortunately, the presence of heavy metals (e.g. barium, scandium, selenium, arsenic, cadmium) in particles limits their practical application. Heavy metals appears in ashes as oxides, chlorides, sulfides of these metals. Toxic elements percentage (As, Cd, Hg, Ni, Pb, Cr, Sr, Be, V, U) usually is below 0.1wt.%. It was found that the concentration of heavy metals in particles collected by electrostatic precipitator forms the following sequence: Ba (about 1g/kg) > Sr> Zn> Cu> Ni> Cr> As> Co> Cd, independently of the kind of burned carbon. The aim of this paper is to find the relation between the heavy metal content of fly ash and the particle size distribution after coal combustion precipitated by different stages of electrostatic precipitator.