

Danuta SMOLKA-DANIELOWSKA  
Uniwersytet Śląski, Sosnowiec

## SKŁAD FAZOWY POPIOŁÓW LOTNYCH POWSTAŁYCH W WYNIKU ENERGETYCZNEGO SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO I JEGO WPŁYW NA ŚRODOWISKO

**Streszczenie.** W niniejszej pracy analizowano skład chemiczno-mineralogiczny popiołów lotnych odseparowanych w elektrofiltrach. Badano skład granulometryczny popiołów, identyfikowano fazy mineralne i badano własności morfologiczne pojedynczych cząsteczek popiołów i ich agregatów. Analizowano rozpuszczalność składników tworzących popioły. Określono wpływ popiołów lotnych na stan czystości środowiska przyrodniczego.

## PHASE COMPOSITION IN FLY ASHES DERIVED FROM COAL COMBUSTION IN POWER STATION AND INFLUENCE OF ENVIRONMENT

**Summary.** The aims of the complex investigations were : grain composition, identification of mineral phases, characterization of morphology and chemical composition of particles and their aggregates, water solubility components in fly ashes. Above mentioned investigations are essential for the environment preservation cause.

### Wprowadzenie

Celem pracy było określenie składu granulometrycznego i chemiczno-mineralnego popiołów lotnych, określenie form morfologicznych cząstek tworzących popioły lub ich agrega-

ty oraz analiza części rozpuszczalnych popiołów. Badania te wykonano ze względu na rolę, jaką popioły lotne odgrywają w zanieczyszczeniu środowiska.

Stałymi produktami spalania węgla kamiennego są popioły lotne i żużle, których skład chemiczny w decydującej mierze zależy od własności fizykochemicznych węgla i zanieczyszczeń mineralnych w nim zawartych, warunków jego spalania oraz technologii odpylania spalin. Rodzaje źródeł energii, w których spalany jest węgiel kamienny, można podzielić na kilka grup, które stanowią [1]: elektrownie i elektrociepłownie, ciepłownie rejonowe, lokalne kotłownie komunalne, kotłownie przemysłowe i indywidualne paleniska domowe. Obecnie węgiel kamienny w największej ilości jest używany przede wszystkim w energetyce, w ilości około 56 mln t/rok [2], co stanowi około 56% w strukturze zużycia paliw energetycznych.

## Material badawczy

Material badawczy stanowią popioły lotne, które powstały w wyniku spalania węgla kamiennego w wybranych elektrowniach Górnego Śląska, w kotłach parowych i wodnych (z paleniskiem pyłowym i pyłowo-gazowym). Popioły te zostały odseparowane w elektrofiltrach (w kolejnych 6 lejach), których skuteczność eksploatacyjna jest na poziomie 96-98%. Stanowią one 75-85% masy odpadów paleniskowych.

Węgiel kamienny do komory paleniskowej kotła podawany jest w postaci mieszanki pyłowo-powietrznej, w której średnica cząstek węgla kamiennego stanowi około 200  $\mu\text{m}$ .

## Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych analiz granulometrycznych wyodrębniono w sposób umowny pięć klas ziarnowych, z których najliczniej reprezentowana jest klasa ziarnowa poniżej 20  $\mu\text{m}$ . Średni udział tej frakcji w popiołach lotnych wynosi 71,60 % (tabela 1).

Tabela 1

Uśredniony skład ziarnowy (% wag.) popiołów lotnych

Klasa ziarnowa ( $\mu\text{m}$ )	Wartość najniższa	Wartość średnia	Wartość najwyższa
200-160	0,10	2,10	3,90
160-90	0,40	2,60	4,60
90-50	1,20	7,30	15,60
50-20	5,50	16,40	22,10
< 20	55,80	71,60	91,20

### Skład mineralny i chemiczny popiołów

W trakcie spalania węgla kamiennego przemiany zachodzą zarówno w węglu, jak i w składnikach mineralnych w nim zawartych i te nowo tworzące się fazy wchodzi dodatkowo w reakcje chemiczne. W zależności od temperatury spalania i miejsca w palenisku wynik końcowy spalania zmienia się w szerokich granicach. Przeobrażenia cząstek surowego węgla w końcowej fazie spalania prowadzą do powstania przetopionych cząstek szklistych lub zawierających pewną ilość składników krystalicznych (tabela 2).

Tabela 2

Skład fazowy popiołów lotnych

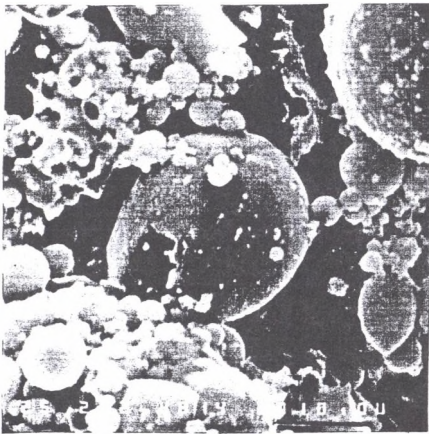
Skład fazowy (mineralny)	Klasa ziarnowa ( $\mu\text{m}$ )				
	200-160	160-90	90-50	50-20	< 20
Kwarc	XX	X		X	X
Mullit	XX	X		X	X
Faza amorficzna (glinokrzemianowa, węgli- sta)	X	X	X	XXXX	XXXX
Magnetyt		X	X		X
Hematyt	X	X	X	X	X
Wüsty		X			
Tlenki tytanu		X	X		X
Metaliczne żelazo		X			
Gips			X	X	X
Bassanit					X
Tlenek magnezu			X	X	X
Tlenek wapnia		X		X	X
Anhydryt		X	X		X

X-zawartość niska

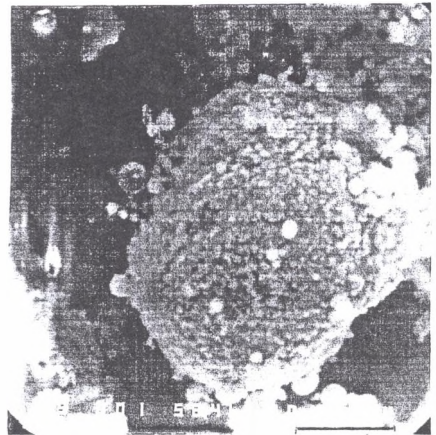
XXXX-zawartość bardzo wysoka

Na podstawie przeprowadzonych rentgenowskich analiz dyfrakcyjnych i analiz w mikroskopii elektronowej stwierdzono, że faza amorficzna w badanych popiołach lotnych, dla cząstek o średnicy powyżej 50  $\mu\text{m}$  stanowi maksymalnie około 20% obj. Natomiast dla cząstek popiołów o średnicy poniżej 50  $\mu\text{m}$  jej ilość jest na poziomie 65-75% obj.

Cząstki szkliste tworzące popioły lotne składają się głównie z substancji glinokrzemianowej. Cząstki te tworzą formy zarówno gładkie (ryc.1), jak i porowate. Ostatnie z nich charakteryzują się licznymi kanalikami i zagłębieniami, w których oznaczono zmienne ilości następujących tlenków: sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza, tytanu, manganu, siarki, fosforu i baru [3]. Morfologia cząstek popiołów złożonych z tlenków żelaza (magnetyt, wüstyt) jest podobna, ponieważ w obrębie kulistych i owalnych form obserwuje się struktury szkieletowe: dendrytowe, wachlarzowate, wachlarzowato-tabliczkowe i choinkowe (ryc.2).



Ryc.1. Cząstka glinokrzemianowa - podziałka 10  $\mu\text{m}$   
Fig. 1. Fly ash particle of aluminosilicate - scale 10  $\mu\text{m}$



Ryc.2. Cząstka tlenku żelaza - podziałka 10  $\mu\text{m}$   
Fig. 2. Fly ash particle of iron oxides - scale 10  $\mu\text{m}$

Hematyt występuje najczęściej w postaci lametek w magnetycie lub w postaci grubotabliczkowej.

Oznaczone składniki główne w popiołach lotnych ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ) wskazują na wysoki udział  $\text{SiO}_2$  w klasie ziarnowej 200-160  $\mu\text{m}$  (51% - 71%) oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w klasach ziarnowych 160-90  $\mu\text{m}$  (18% - 26%) i 90-50  $\mu\text{m}$  (12% - 16%). Dotyczy to przede wszystkim popiołów lotnych otrzymanych w wyniku spalania węgla kamiennego w kotłach z paleniskiem pyłowo-gazowym.

Kształt, morfologia i skład chemiczny drobnodispersyjnych, antropogenicznych zanieczyszczeń ma istotne znaczenie ze względu na ochronę atmosfery. Głównymi składnikami pyłów emitowanych z procesów energetycznych są kuliste formy szkliska zawierające glin,

krzem, miedź, żelazo, mangan, tytan, chlor, fosfor i siarkę [4][5][6]. Składniki główne w pyłach atmosferycznych (np. kwarc, uwodnione siarczany wapnia, faza glinokrzemianowa, tlenki żelaza, grafit) są obserwowane zarówno na całym obszarze Gómośląskiego Okręgu Przemysłowego, jak i poza nim [7]. Ten fakt wskazuje na to, iż emitowane pyły ze względu na swój drobnodispersyjny charakter mogą być daleko transportowane i osadzone na znacznych odległościach.

Biologiczne oddziaływanie pyłów na organizmy żywe jest uzależnione przede wszystkim od wielkości cząstek, od stężenia, składu chemicznego, charakteru działania i sposobu przenikania do organizmu. W jamie nosowej zatrzymuje się około 50% cząstek o średnicy aerodynamicznej 5  $\mu\text{m}$ , 80% cząstek o średnicy aerodynamicznej 12  $\mu\text{m}$  i 90% o średnicy aerodynamicznej 20  $\mu\text{m}$ . Natomiast w pęcherzykach płucnych zatrzymują się ziarna o wymiarach 5  $\mu\text{m}$  i mniejsze [7].

## Rozpuszczalność składników

Biorąc pod uwagę rozpuszczalność składników tworzących popioły lotne należy zwrócić uwagę przede wszystkim na występowanie faz amorficznych, które znacznie łatwiej rozpuszczają się w wodzie od substancji krystalicznej, o tym samym składzie chemicznym. To głównie substancje łatwo rozpuszczalne w wodzie przenikają do wód powierzchniowych i gruntowych, są adsorbowane przez minerały glebowe i systemy korzeniowe roślin.

Rozpuszczalność składników zależy głównie od rozpuszczalnika. Może być nim np. opad atmosferyczny działający bezpośrednio na popioły lotne umieszczone na zwałowiskach. Celem scharakteryzowania popiołów lotnych pod kątem ich wymywalności wykonano test ekstrakcji w wodzie destylowanej (pH=7,05) (tabela 3) i w opadzie atmosferycznym (pH=3,90-4,55). Analiza chemiczna ekstraktu wodnego obejmowała oznaczenie jonów: siarczanowych, chlorkowych, sodowych i potasowych oraz pH ekstraktów wodnych.

Tabela 3

Uśredniony skład wyciągów wodnych popiołów:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Oznaczone jony	Klasa ziarnowa ( $\mu\text{m}$ )					
	Dopuszczalne stężenie ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) [8]	200-160	160-90	90-50	50-20	< 20
$\text{SO}_4^{2-}$	500,00	918,00	1 723,00	1 175,00	706,00	717,00
$\text{Cl}^-$	1000,00	22,88	62,60	97,20	97,90	65,20
$\text{Na}^+$	800,00	137,00	230,00	181,20	209,20	178,90
$\text{K}^+$	80,00	121,00	140,00	153,00	175,00	164,00
pH	6,5 - 9,0	11,56	11,90	12,08	12,30	12,38

[8] najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi

Spośród składników krystalicznych w ekstraktach wodnych popiołów oznaczono głównie chlorki (halit i sylwin) oraz duże ilości uwodnionych siarczanów: potasu, sodu i wapnia.

Dane literaturowe wskazują, iż największy wpływ na zmianę chemizmu wód mają głównie jony chlorkowe i siarczanowe [9]. Długotrwałe oddziaływanie zanieczyszczeń przemysłowych może być przyczyną zmian chemicznych i biologicznych w środowisku glebowym, głównie przez związki siarki ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeS}$ ) i sodu ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) oraz metale ciężkie. Zakwaszenie gleby, wywołane zanieczyszczającymi powietrze związkami siarki, a docierającymi do gleb i wód w postaci kwaśnych opadów lub suchego opadu, powoduje hamowanie rozwoju organizmów i niszczenie szaty roślinnej. Wysoka alkaliczność gleb prowadzi natomiast do chlorozy liści i powoduje zakłócenia metabolizmu węglowodanów i białek.

## Podsumowanie

- Dominującym składnikiem popiołów lotnych jest substancja amorficzna (głównie glinokrzemianowa) w największej ilości oznaczona w klasach ziarnowych poniżej  $50 \mu\text{m}$ , tworząca formy kuliste i owalne, zarówno gładkie, jak i porowate.
- Klasa ziarnowa  $160-90 \mu\text{m}$  popiołów lotnych zasobna jest w tlenki żelaza, głównie magnezyt i hematyt, które tworzą formy dendrytowe, wachlarzowate, tabliczkowo-wachlarzowate

i choinkowe. Liczne kanaliki i zagłębienia pomiędzy domenami krystalicznymi wypełniają sól, potas, krzem i glin występujące w zmiennych ilościach.

- Składowanie popiołów na zwałowiskach może powodować zakwaszenie gleb i wód gruntowych poprzez rozkład uwodnionych siarczanów i chlorków z jednej strony, natomiast wybitnie alkaliczne środowisko ekstraktów wodnych popiołów ich alkalizację. Obydwa czynniki wpływają niekorzystnie na stan czystości wód i gleb.

## LITERATURA

1. Hławiczka S.: Emisja metali do powietrza z procesów energetycznego wykorzystania paliw w Polsce. Cz.1 Spalanie węgla kamiennego. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, Nr 6, 1994.
2. Główny Urząd Statystyczny, "Rocznik Statystyczny", 1998.
3. Smółka D.: Badania geochemiczno-mineralogiczne popiołów lotnych z wybranych elektrociepłowni. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. Ł.Karwowskiego, Wydział Nauk o Ziemi UŚ. 1998.
4. Manecki A., Tarkowski J., Tokarz M.: Wpływ przemysłowych zanieczyszczeń atmosfery na zmiany geochemii środowiska przyrodniczego Puszczy Niepołomickiej. Prace Mineralogiczne, Nr 71, 1981.
5. Wilczyńska-Michalik W., Michalik M.: Charakterystyka morfologiczna i chemiczna produktów spalania paliw stałych. Aura, Nr 5, 1996.
6. Mukhopadhyay P.K., Lajeunesse G., Crandlemire A.L.: Mineralogical speciation of elements in an eastern Canadian feed coal and their combustion residues from Canadian power plant. Coal Geology. No.32, 1996, pp.279-312.
7. Jabłońska M.: Skład fazowy pyłów atmosferycznych z wybranych miast Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. J.Janeczka, Wydział Nauk o Ziemi UŚ. 1999.
8. Dz U Nr 116. Poz. 503, Zał. nr 2, "Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi". Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku w

- sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi.
9. Szymański K., Thomas O.: Wpływ odcieków wysypiskowych na procesy mineralizacji wód podziemnych. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, Nr 11-12, 1987.
  10. Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E., Plana F.: Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, Vol.30, No.21, 1996, pp.3557-3572.
  11. Borm P.J.A.: Toxicity and occupational health hazards of coal fly ash (CFA). A review of data and comparison to coal mine dust. *British Occupational Hygiene Society*, Vol.41, No.6, 1997, pp. 659-676.

Recenzent: Dr hab. inż. Bronisława Hanak  
Prof. Politechniki Śląskiej

## Abstract

During combustion process both organic and mineral matter undergo eminent changes. The solid products of this process are fly ash and slag. Before coal particles enter combustion chamber of pulverised fuel boiler they are grinded to fraction below 200  $\mu\text{m}$ . Pulverised fuel boilers are characterised by the highest temperature of combustion ranging from 1200 $^{\circ}\text{C}$  to 1600 $^{\circ}\text{C}$ , the highest rate and shortest time of combustion. Samples of fly ash collected from electrostatic precipitators have been separated into fractional sizes ranging from less than < 20  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$ .

A major proportion of the fly ash particles lies between < 20  $\mu\text{m}$  is given in table 1. The inorganic part consist mainly of amorphous components (phase aluminosilicate and carbonaceous) and amounts of crystalline components represented by quartz, mullite, magnetite, hematite, wüstite, gypsum, lime, oxides of titanium (table 2). Amorphous phases makes from 65% to 75% of the whole mass of fly ash depending on the particular sample (mainly of the fly ash particles < 50  $\mu\text{m}$ ). Aluminium and silica are major elements of fly ash. According to author [3] these glassy particles can be divided into two groups: smooth particles (Al/Si/O-rich glaze) and porous particles (Al/Si/O-rich/other elements : Na, K, Ca, Mg, Fe,



Ti, Mn, S, P, Ba). A part of aluminosilicate glassy particles is rich in oxides of iron. It forms characteristic structures of skeleton, dendritic and fan (fig.2).

Primary components of fly ash water-soluble is given in table 3. The major mineral phases identified in water extract of fly ashes were : chlorides and hydration sulfates (Na, K, Ca).

Small particles ( $< 20 \mu\text{m}$ ) of fly ash are transported on longer distances from the source of their emission and also can influence on atmospheric conditions causing for example steam condensation. Dlugi and Jordan [10] demonstrated the important catalytic role of the primary fly ash particles for  $\text{SO}_2$  oxidation during the heterogeneous condensation and aerosols formation. When fly ash particles are inhaled and deposited in the lung they can impose health risks by leaching genotoxic compounds, and through the alteration of immunological mechanisms [11].