

Danuta SMOLKA-DANIELOWSKA  
Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi  
41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60

## **BADANIA SKŁADU FAZOWEGO POPIOŁÓW POWĘGLOWYCH Z INDYWIDUALNYCH PALENISK DOMOWYCH I JEGO WPŁYW NA ŚRODOWISKO**

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań składu mineralnego (fazowego) popiołów pochodzących ze spalania paliwa stałego w indywidualnych paleniskach domowych. Analizowano skład chemiczny wyciągów wodnych popiołów. Określono potencjalny wpływ popiołów na środowisko naturalne.

## **PHASE COMPOSITION STUDIES OF COAL ASH FROM THE INDIVIDUAL DOMESTIC FURNACES AND THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT**

**Summary.** The paper presents analytical results on mineral (phase) composition of coal ash from the individual domestic furnaces. The chemical composition of water solubility components in coal ash was analysed. Contamination potential influence of coal ash on the natural environment.

### **Wstęp**

Emisja zanieczyszczeń związana z użytkowaniem paliw stałych (mułu i grubszych sortymentów węgla kamiennego) w indywidualnych paleniskach domowych określana jest mianem niskiej emisji, a jej udział w zanieczyszczeniu środowiska wynosi 40-70%.

Znajomość składu fazowego badanych popiołów ma istotne znaczenie przy ocenie ich wpływu na poszczególne komponenty środowiska.

Spalanie miału węglowego w paleniskach domowych przebiega warstwowo, często z niedoborem tlenu w komorze spalania. Jest to przyczyną emisji do atmosfery pierwiastków śladowych, takich jak: arsen, ołów, cynk, nikiel, kadm, kobalt, chrom i miedź.

Popioły powęglowe mogą być także źródłem zanieczyszczenia wód gruntowych i podziemnych poprzez ich niewłaściwe składowanie. Za najważniejsze cechy, które świadczyć mogą o zanieczyszczeniu wód, uznaje się: twardość, utlenialność, podwyższoną zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych oraz związków azotu.

## Metody badań

Próby popiołów uzyskanych po spaleniu mułu węglowego pobrano z kilkunastu indywidualnych palenisk domowych zlokalizowanych na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

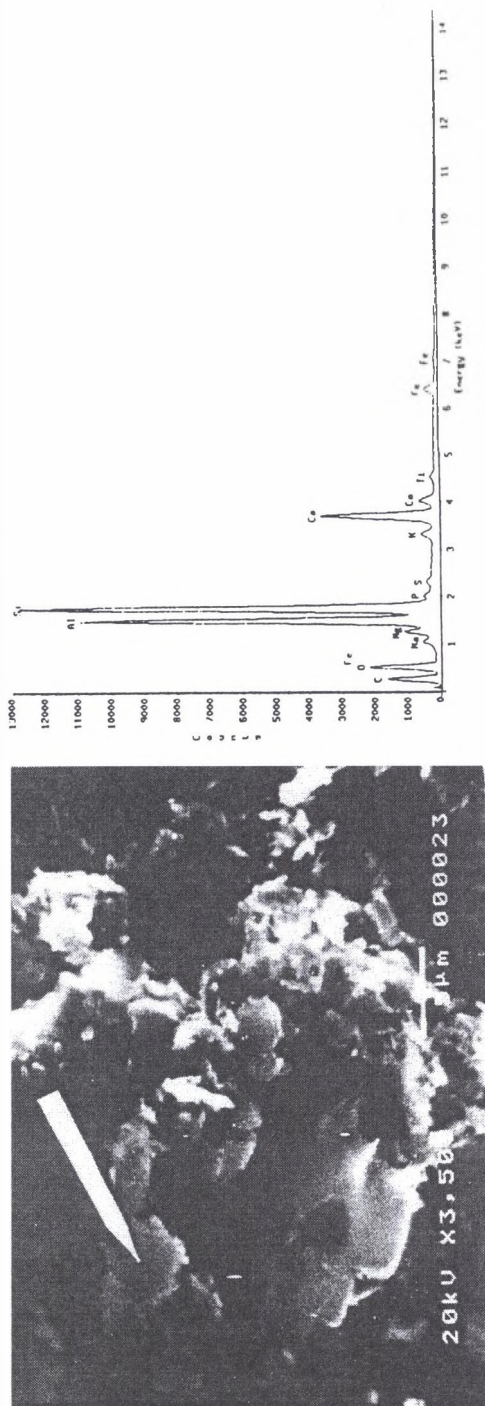
W celu określenia składu mineralnego zebrany materiał poddano analizom w skaningowej mikroskopii elektronowej i przy użyciu mikroskopy elektronowej. Wykorzystano także polaryzacyjny mikroskop kruszcowy i wykonano jakościową analizę przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Określono zawartość pierwiastków śladowych (As, Pb, Zn, Ni, Cd., Co, Cu i Cr) metodą ICP. Wykonano analizy ekstraktów wodnych (w wodzie destylowanej i opadzie atmosferycznym), które obejmowały pomiar odczynu i przewodnictwa elektrycznego, analizę podstawowego składu jonowego ekstraktów ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ) i zjonizowanej krzemionki.

## Wyniki badań

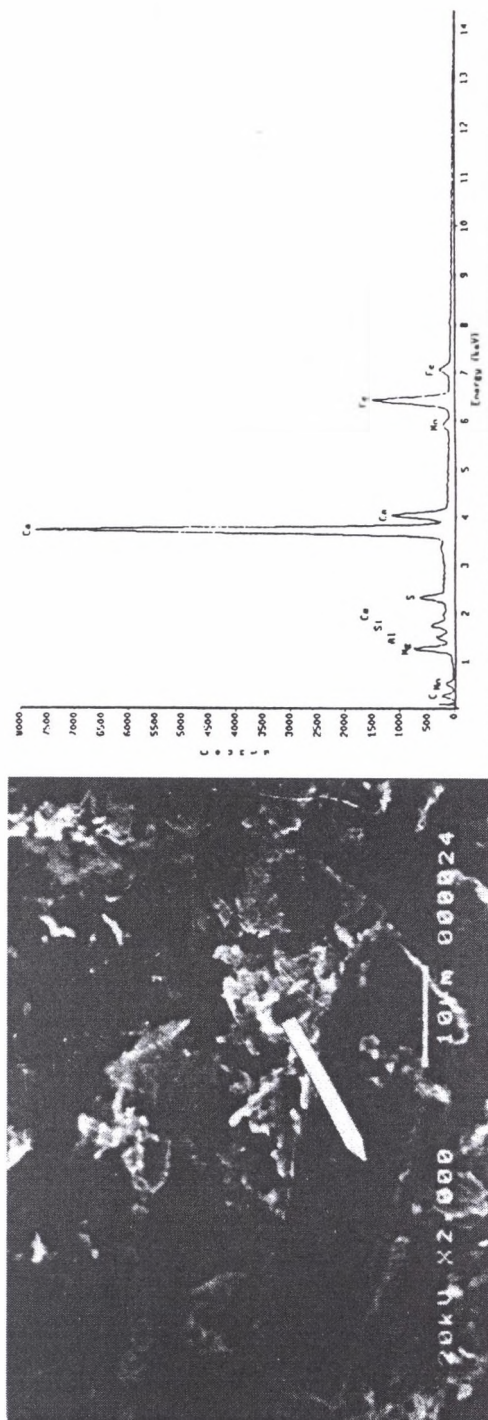
W popiele po spaleniu mułu węglowego w paleniskach domowych obserwowano dwa rodzaje cząsteczek zbudowanych z amorficznej fazy glinokrzemianowej, której udział szacuje się na około 55-60% obj.

Cząsteczki popiołów zbudowane z fazy glinokrzemianowej pierwszego rodzaju bogate były w wapń (9,47-30,10% obj.) i żelazo (21,13-32,43% obj.) (fot.1), natomiast pozostałe zawierały jeszcze potas, sód, magnez, fosfor, tytan, siarkę i mangan.

Pojedyncze cząsteczki popiołów zbudowane z amorficznej fazy glinokrzemianowej tworzą najczęściej formy nieregularne o średnicy poniżej 20  $\mu m$ , które łączą się w agregaty. Cząsteczki zbudowane z substancji glinokrzemianowej tworzą formy porowate, rzadziej gładkie. Na powierzchni cząsteczek zbudowanych z substancji glinokrzemianowej obserwuje



Fot. 1. SEM. Cząsteczka glinokrzemianowa  
 Photo 1. SEM micrograph of aluminosilicate particle



Fot. 2. SEM. Cząsteczka tlenku wapnia  
 Photo 2. SEM micrograph of calcium oxide particle

się często skupienia występujące w formie igiełek i słupków (skład chemiczny wskazuje na mullit), których rozmiary nie przekraczają 5µm.

Obserwowane w popiołach cząsteczki złożone z tlenków wapnia występują w formie nakładających się na siebie płytek (fot.2), tworząc grubotabliczkowe agregaty, których rozmiary nie przekraczają kilkunastu mikrometrów. Znacznie rzadziej tlenki te występują w formie nieregularnej w postaci skupień, w cząsteczkach zbudowanych z fazy glinokrzemianowej.

Ponadto, w popiołach obserwowano siarczany, głównie wapnia i sodu, które także występowały w nieregularnych, ostrokrawędzistych formach.

Występujące w badanych popiołach tlenki żelaza (magnetyt i hematyt) tworzą najczęściej formy nieregularne lub występują jako wprysnięcia w substancji glinokrzemianowej. Sporadycznie w badanych popiołach obserwowano cząsteczki zbudowane z tlenków żelaza o sferycznej i szkieletowej budowie. Natomiast w popiołach pochodzących z zakładów energetycznych, które wyposażone są w urządzenia odpylające i posiadają instalację odsiarczania spalin, obserwuje się sferyczne cząsteczki tlenków żelaza o dobrze wykształconej budowie szkieletowej [3][4][6]. Szacunkowy udział tlenków żelaza w badanych popiołach nie przekracza 4% obj.

Ponadto, w popiołach obserwowane były cząsteczki niespalonego węgla, a udział niespalonej materii organicznej szacuje się na 20-30%obj.

Proces spalania węgla dostarcza do atmosfery także pierwiastki śladowe zarówno w postaci par, jak i cząsteczek stałych. Część metali, takich jak arsen, ołów, cynk, miedź i molibden po odparowaniu w palenisku kondensują się na najdrobniejszych cząsteczkach popiołów [5], przez co w dużych ilościach są emitowane do atmosfery i biorą udział w dalszym obiegu geochemicznym.

Tabela 1

Średnia zawartość pierwiastków śladowych w popiołach lotnych i popiołach powęglowych [g/Mg]

Oznaczony pierwiastek	As	Pb	Zn	Ni	Cu	Cd	Co	Cr
Popiół po mule węglowym (palenisko domowe)	-	30	392	43	143	-	15	41
Popiół lotny (urządzenia odpylające typu elektrofiltry)	21	184	356	190	168	3	63	125
Popiół lotny (urządzenia odpylające typu cyklony)	55	216	459	134	123	3	67	59



Analiza zawartości wybranych pierwiastków śladowych (tab.1) w badanych popiołach wskazuje na zdecydowanie mniejszy ich udział w porównaniu z popiołami pochodzącymi z elektrowni lub elektrociepłowni, w których zainstalowano urządzenia odpylające.

Stopień wzbogacenia w pierwiastki śladowe cząsteczek popiołów wynika z ich zawartości w spalanej paliwie, własności fizykochemicznych, morfologicznych i powierzchni właściwej [1].

Skład chemiczny ekstraktu wodnego uzyskanego z wymywania popiołów powęglowych w określonych warunkach charakteryzuje ilość i jakość substancji rozpuszczalnych w wodzie. Wstępnych informacji o właściwościach fizykochemicznych ekstraktów wodnych popiołów dostarczają pomiary pH i przewodnictwa elektrycznego właściwego. Są to parametry, które świadczą między innymi o ilości rozpuszczonych w wodzie soli (tab.2).

Skład mineralny rozpuszczonych składników (w wodzie destylowanej) wskazuje głównie na siarczany, natomiast dla popiołów rozpuszczonych w opadzie atmosferycznym analiza składu fazowego stwarza pewne trudności. Wynika to z faktu, że zawarte w opadzie atmosferycznym zanieczyszczenia wchodzi w reakcje ze składnikami popiołów tworząc nowe fazy, często trudne do interpretacji.

Tabela 2

Skład chemiczny ekstraktów wodnych popiołów powęglowych

Rodzaj ekstraktu	pH	C <sub>25</sub> [μS/cm]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	SiO <sub>2</sub> [mg/l]	Ca <sup>2+</sup> [mg/l]	K <sup>+</sup> [mg/l]	Na <sup>+</sup> [mg/l]
Popiół w wodzie destylowanej	6,8	790	523,30	0,0	10,70	3,60	210,00	46,00	31,70
Popiół w opadzie atmosferycznym	8,9	1146	759,00	14,00	19,50	6,90	420,00	77,00	77,50

Wartości oznaczonych składników chemicznych są zdecydowanie wyższe dla popiołów rozpuszczonych w opadzie atmosferycznym. Wynika to zapewne z pH opadów, które zaliczyć można do kwaśnych (4,2 -5,4).

Wyniki badań wskazują, że jedynie zawartość jonów siarczanowych została przekroczona w ekstraktach popiołów po opadzie atmosferycznym. Najwyższy dopuszczalny wskaźnik zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi wynosi dla SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 500 mg/l [2].

Wyraźna zależność przewodnictwa od stężenia zjonizowanej krzemionki wskazuje na dobrą rozpuszczalność amorficznej fazy glinokrzemianowej.

Niewłaściwe składowanie tego typu popiołów będzie powodowało, że zawarte w nim zanieczyszczenia w formie rozpuszczonej i nie rozpuszczonej dostając się do powierzchni gruntu będą wchodziły w poszczególne fazy obiegu hydrogeochemicznego.

## Podsumowanie

Amorficzne cząsteczki glinokrzemianowe popiołów zasobne są w pierwiastki alkaliczne, głównie wapń, sód i magnez. Przewaga amorficznych faz powoduje, iż są one łatwiej rozpuszczalne niż ich krystaliczne odpowiedniki, a tym samym łatwiej wchodzi w dalszy obieg geochemiczny.

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność prowadzenia kompleksowych badań popiołów pochodzących z indywidualnych palenisk domowych ze względu na emisję zanieczyszczeń do atmosfery i utylizację popiołów. Mogą dostarczyć także cennych informacji o wpływie opadów atmosferycznych na skład chemiczny popiołów, głównie ich rozpuszczalnych składników.

## LITERATURA

1. Aunela-Tapola L., Hatanpää E., Hoffren H., Laitinen T., Larjava K., Rasila P., Tolvanen M.: A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants. II Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulphurisation facilities. *Fuel Processing Technology*, 55, 1998.
2. DzU Nr 116, poz.501: Zał. Nr 2 - Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń wprowadzanych do wód i do ziemi, 1991.
3. Mukhopadhyay P.K., Lajeunesse G., Crandlemire A.L.: Mineralogical speciation of elements in an eastern Canadian feed coal and their combustion residues from a Canadian power plant. *International Journal of Coal Geology* 32, 1996.
4. Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P.: Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych. PTMiN Prace Specjalne, Zeszyt 13, 1999.
5. Smith I.: Trace elements from coal combustion : emissions. IEA Report, Coal Research, 1987.

6. Smołka-Danielowska D.: Badania chemiczno-mineralogiczne frakcji ziarnowych popiołów lotnych z wybranych elektrociepłowni. PTMiN Prace Specjalne, Zeszyt 15, 1999.

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

### Abstract

Comparison of phase composition of coal ash from individual domestic furnace is important to estimate of influence in the natural environment.

All collected materials were examined by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and reflecting microscope.

Amorphous aluminosilicate phases were observed in coal ash from the individual domestic furnaces. They were irregular forms sometimes usually needle-shaped. Aluminosilica particles in coal ash are rich in calcium (9,47-30,10% vol.) and iron (21,13-32,43% vol.). Another kind of particles are amorphous of K, Na, Mg, P, Ti, S and Mn (Fig.1). Carbon ash include about 55-60% vol. of amorphous particles. Aluminosilicate particles are the results of non-efficient coal combustion.

The particles of calcium oxide are lamellar (Fig.2), that caused it is aggregated. The grain size of calcium oxide is 20 microns.

Iron oxide particles are represented by magnetite and hematite. The particles of iron oxide are irregular, rare spherical [3]. Iron oxide is observed in a four volume percent.

The trace elements in coal ash and is given Table 1. Coal combustion is one the major sources of atmosphere pollution by toxic trace elements [5].

Primary components of coal ash water-soluble is given in Table 2.

Therefore amorphous aluminosilica phases can take part in a long way off biogeochemical processes.