

## WSTĘPNA OCENA EMISJI PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W WYNIKU SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO

JOANNA STAISZ, ANNA PASOŃ-KONIECZYŃSKA,  
JAN KONIECZYŃSKI

Politechnika Śląska, Katedra Ochrony Powietrza,  
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice

Keywords: trace elements, emission, combustion of coal.

### PRELIMINARY ESTIMATION OF TRACE ELEMENTS EMISSION DURING COMBUSTION OF BITUMINOUS COAL

The occurrence of trace elements in coal and their concentration ranges are presented. The paper describes the origin of trace elements in coal, modes of accumulation, binding with mineral and organic matter as well as their behaviour during combustion. The presence of trace elements of coal origin should be taken into consideration when evaluating harmful impact of coal-fired furnaces due to significant concentration of fly ash from combustion in suspended dust. On the basis of analytical data emission of 15 trace elements from coal combustion in Poland is presented.

#### Streszczenie

Przedstawiono dane o występowaniu pierwiastków śladowych w węglu kamiennym i zakres stężeń spotykany w różnych zagłębiach węglowych. Omówiono pochodzenie pierwiastków śladowych w węglu, sposób ich nagromadzenia, powiązanie z organiczną i nieorganiczną substancją węglową, a także ich zachowanie podczas procesu spalania. Ze względu na istotny udział pyłu ze spalania węgla w pyłe zawieszonym, występowanie w nim pierwiastków śladowych pochodzenia węglowego powinno być brane pod uwagę przy ocenie szkodliwego oddziaływania źródeł, w których spalany jest węgiel. Przystępując do badań w tym zakresie dokonano szacunku emisji 15 pierwiastków śladowych (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Hg) z różnych typów palenisk węglowych, posługując się opracowanymi wcześniej wskaźnikami emisji.

#### WPROWADZENIE

Pomimo znacznego spadku emisji substancji zanieczyszczających powietrze w Polsce, co potwierdza tabela 1 [14] odnosząca się do podmiotów gospodarczych uznanych za uciążliwe dla środowiska, w powietrzu w aglomeracjach miejsko-przemysłowych utrzymuje się nadmierne stężenie pyłu zawieszonego. W znacznym stopniu spowodowane jest to dominacją węgla jako głównego

Tabela 1. Zmiany w emisji substancji zanieczyszczających powietrze, w tys. Mg [14]  
Emission changes of air pollutants, as  $10^3$ Mg [14]

Rodzaj substancji zanieczyszczającej Type of pollutants	1985 r.	1996 r.
Pyły Particulates	1788	391
Gazy* Gases	4932	2672
W tym dwutlenek siarki Including sulphur dioxide	2652	1610

\* bez dwutlenku węgla

\* without carbon dioxide

paliwa, a także niewystarczającą skutecznością zainstalowanych urządzeń odpylających. Zużycie węgla kamiennego i brunatnego w strukturze energii pierwotnej stanowiło aż 80% w roku 1985 i dopiero w roku 2000 zmniejszy się do 65% i choć jakość paliw węglowych stopniowo się poprawia, to jednak lotne popioły nadal wprowadzane są do powietrza w wielkich ilościach. Wspomniana ograniczona skuteczność urządzeń odpylających nie wynika z przyczyn technicznych, gdyż technika odpylania osiągnęła bardzo wysoki poziom, lecz z utrzymywania znacznej liczby przestarzałych i zużytych urządzeń, o czym przekonuje tabela 2 [14], w której zamieszczono informacje o skuteczności podstawowych urządzeń odpylających według klasyfikacji Głównego Urzędu Statystycznego.

Tabela 2. Podstawowe urządzenia do redukcji zanieczyszczeń powietrza w 1996 r. [14]  
Air pollution control equipments in 1996 [14]

Urządzenie Equipment	Ogółem In general	Urządzenia o skuteczności Dedusting efficiency		
		niskiej low	średniej middle	wysokiej high
Cyklony Cyclones	6555	1034	2324	3197
Multicyklony Multicyclones	1118	193	537	388
Filtry tkaninowe Fabric filters	3501	739	1355	1407
Elektrofiltry Electrofilters	753	32	170	551
Mokre urządzenia odpylające Wet dedusting devices	2461	933	809	719

Uznana szkodliwość pyłu zawieszonego spowodowana jest licznymi właściwościami, a także zawartością różnych substancji, w tym niektórych pierwiastków śladowych. Przy istotnym udziale spalania węgla w emisji drobnego pyłu na skład i własności pyłu zawieszonego w powietrzu wpływają pierwiastki śladowe występujące w węglu. Trzeba dodać, że choć większość z nich opuszcza palenisko wraz z pyłem, to jednak występują w węglu również takie pierwiastki śladowe, które w spalinach znajdują się w postaci par.

Zamierzeniem badawczym podjętym w naszej katedrze jest analiza obciążenia powietrza pierwiastkami śladowymi pochodzącymi ze spalania węgla kamiennego w kraju. Wstępem do tego jest oszacowanie skali emisji.

Już w roku 1990 podjęto prace nad ustaleniem wskaźników emisji pierwiastków śladowych ze źródeł energetycznych. Prace te były oparte na ograniczonym materiale badawczym [6]; oszacowaniem wielkości emisji zajmował się również S. Hławiczka [3].

## GENEZA PIERWIĄSKÓW ŚLADOWYCH W KOPALNYCH PALIWACH STAŁYCH

Węgiel jako kopalina jest układem złożonym pod względem chemicznym, mineralnym i petrograficznym. W skład substancji zarówno organicznej, jak i mineralnej węgla wchodzi wiele związków o zróżnicowanej strukturze oraz różnych właściwościach fizycznych, chemicznych i toksycznych [1].

Większość pierwiastków śladowych związana jest z mineralną substancją węgla. Jej składniki miały wpływ na formowanie się złóż węgla, przebieg procesu uwęglania i tworzenie się określonych typów struktury węgla. W procesach użytkowania i przetwórstwa węgla zawartość, rodzaj i skład substancji mineralnej ma istotne znaczenie. Substancja mineralna węgla kamiennego stanowi niejednorodną mieszaninę związków chemicznych, z których tylko niewielka ilość jest chemicznie związana z substancją węglową albo tworzy z nią jednorodną mieszaninę; jest to tak zwana wewnętrzna substancja mineralna węgla. Przeważająca część substancji mineralnej tworzy w węglu osobne skupiska różnej wielkości: od drobnych, dostrzegalnych tylko pod mikroskopem, do pasm o grubości wielu centymetrów – jest to substancja mineralna zewnętrzna [4]. Stwierdzono, iż występujące w węglu metale ciężkie w przeważającej większości związane są z „wolną” (zewnętrzną) substancją mineralną, która może być w 40–60% usunięta tradycyjnymi metodami wzbogacania węgla [8].

Pierwiastki śladowe występujące w węglu mogą pochodzić ze związków kompleksowych w organicznej substancji węglowej i z połączeń nieorganicznych, wypełniających w uwęglonej tkance roślinnej puste przestrzenie między- i wewnątrzkomórkowe, tworzących naloty, soczewki, warstewki i warstwy. Określone dla różnych pierwiastków śladowych powinowactwo do substancji organicznej węgla można uszeregować następująco: Ge, Be, Ga, Ti, B, Y, Ni, Cr, Co, Mo, Cu, Sn, La, Zn. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglania zawartość pierwiastków śladowych w węglu maleje [4].

Stwierdzono, że niektóre z pierwiastków śladowych występują w pokładach węgla w większych stężeniach w porównaniu ze stężeniami, w jakich występują one w skorupie ziemskiej [15]. W popiołach współczesnych roślin pierwiastki śladowe również występują w stężeniach wyższych od ich przeciętnych stężeń w skorupie ziemskiej. Do scharakteryzowania stopnia nagromadzenia pierwiastków śladowych w popiołach węglowych stosowany jest współczynnik wzbogacenia, mierzony stosunkiem stężenia pierwiastka śladowego w popiele węglowym do przeciętnego stężenia tego pierwiastka w skorupie ziemskiej. W klasycznych badaniach przeprowadzonych w latach trzydziestych V.M. Goldschmidt [2] wyznaczył współczynniki wzbogacenia licznych pierwiastków, wynoszące najczęściej ponad 10, ale też takie, których wartość przekraczała nawet 1000.

Nawiązując do genezy węgla należy zauważyć, że wzbogacenie w pierwiastki śladowe substancji węglowej nastąpiło w trzech okresach:

- wegetacji roślin węglotwórczych,
- rozkładu roślin w stadium biochemicznym,
- rozkładu w stadium geochemicznym.

Mechanizm wzbogacania węgla w pierwiastki śladowe był następujący. W okresie wegetacji roślinności karbońskiej odbywało się gromadzenie licznych pierwiastków w drodze wchłaniania roztworów wodnych przez system korzeniowy. W miejscach intensywnego parowania w liściach roślin następowało zateżnienie roztworów związków różnych pierwiastków i tworzenie kompleksów metaloorganicznych. Podczas rozkładu obumarłych roślin część najłatwiej rozpuszczalnych związków ulegała zługowaniu, natomiast związki słabiej rozpuszczalne wchodziły w skład tworzącego się humusu. W dalszym etapie tworzenia się substancji węglowej humus zalegał pod wodą, co sprzyjało intensyfikacji wzbogacania składników mineralnych. Z jednej strony zachodziły procesy wymywania z materiału roślinnego rozpuszczalnych związków wielu pospolitych pierwiastków, z drugiej zaś odbywała się sorpcja niektórych pierwiastków w koloidzie gnilnym, a później w torfie. Sprzyjały temu reakcje hydrolizy soli tych pierwiastków, a także procesy redukcji siarkowodorem i działanie bakterii. W okresie, kiedy materiał węglowy był już uformowany, trwał etap akumulacji polegający na dalszej, choć już wielokrotnie wolniejszej wymianie składników nieorganicznych z otoczeniem w drodze cyrkulacji wód bogatych w składniki mineralne; niektóre z nich były adsorbowane lub krystalizowały na rozwiniętej powierzchni substancji węglowej. Przedstawioną wyżej hipotezę procesu akumulacji pierwiastków śladowych w węglu potwierdzają analizy popiołów roślin i węgla. Na ogół popioły węglowe zawierają mniejsze ilości łatwo rozpuszczalnych, ruchliwych pierwiastków aniżeli popiół roślinny, natomiast pierwiastki mało ruchliwe, tworzące związki trudno rozpuszczalne wykazują w popiołach węglowych wspomniany już wyżej 10-krotny i większy współczynnik wzbogacenia [5].

## WYSTĘPOWANIE PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W WĘGLU

Pierwiastki śladowe występują we wszystkich węglach badanych i wydobywanych na świecie. Badaniem ich zawartości w węglu zajmowali się liczni badacze: Swaine i Goodarzi [17], a w Polsce Koniecznyński [5], Pacyna [11], Rózkowska [16], Parzentny [12] i inni. W tabeli 3 przedstawiono zakresy stężeń niektórych pierwiastków występujących w większości węgla występujących na świecie [17].

Tabela 3. Zakresy stężeń wybranych pierwiastków śladowych w większości węgla wydobywanych na świecie, ppm [17]

Ranges of values for most coals, as ppm [17]

Pierwiastek Element	Zakres Range	Pierwiastek Element	Zakres Range
As	0,5–80	Mo	0,1–10
B	5–400	Ni	0,5–50
Ba	20–1000	P	10–3000
Be	0,1–15	Pb	2–80
Cd	0,1–3	Sb	0,05–10
Cl	50–2000	Se	0,2–10
Co	0,5–30	Sn	1–10
Cr	0,5–60	Th	0,5–10
Cu	0,5–50	Tl	< 0,2–1
F	20–500	U	0,5–10
Hg	0,02–1	V	2–100
Mn	5–300	Zn	5–300

Ważnym aspektem w badaniach nad pierwiastkami śladowymi w węglu jest związek z organicznymi lub mineralnymi składnikami węgla. Ilustracją takich prac badawczych jest tabela 4, przedstawiająca sposób związania wybranych pierwiastków w węglu ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) [12, 13].

Tabela 4. Sposób związania miedzi, kobaltu, niklu, cynku, kadmu i ołowiu w węglu ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego [12]

Mode of occurrence of six heavy metals found in coal from eastern part of Silesian Coal Basin [12]

Pierwiastek Element	Część organiczna Organic matter		Część nieorganiczna Inorganic matter	
	ppm	%	ppm	%
Cu	9,9	6,0	148,7	94,0
Co	32,1	12,0	244,1	88,0
Ni	28,5	17,0	135,3	83,0
Zn	27,1	9,0	258,5	91,0
Cd	0,6	8,0	7,0	92,0
Pb	6,6	3,0	209,1	97,0

Przemysłowe wzbogacanie węgla podnoszące jego jakość sprowadza się do zmniejszenia zawartości substancji mineralnej. W związku z powiązaniem znacznej części pierwiastków śladowych z zewnętrzną substancją mineralną, skutkiem wzbogacania węgla jest redukcja pierwiastków śladowych. Stopień redukcji określa się według zależności:

$$R = \frac{\frac{C_S}{Q_S} - \frac{C_W}{Q_W}}{\frac{C_S}{Q_S}},$$

gdzie:

- $R$  – redukcja,
- $C_S$  – stężenie pierwiastka śladowego w węglu surowym,
- $C_W$  – stężenie pierwiastka śladowego w węglu wzbogaconym,
- $Q_S$  – wartość opałowa węgla surowego,
- $Q_W$  – wartość opałowa węgla wzbogaconego.

Jak widać, przy ocenie redukcji duże znaczenie ma wartość opałowa. Węgiel wzbogacony zawiera mniej pierwiastków śladowych, a ponieważ ma większą wartość opałową, na wyprodukowanie jednostki energii zużywa się go mniej. W ten sposób z mniejszym strumieniem paliwa wprowadzanego do paleniska maleje też strumień pierwiastków śladowych, i to w stopniu większym, niż wynikałoby to z bilansu energetycznego urządzenia kotłowego. Rezultaty badań wskazują, że obliczony w podany sposób stopień redukcji niektórych pierwiastków śladowych przekracza 80% [17].

## ZACHOWANIE SIĘ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W TRAKCIE SPALANIA WĘGLA

Podczas spalania węgla część substancji niepalnych przechodzi do żuźla, część zaś do popiołu lotnego, a część jest emitowana do atmosfery. Zaobserwowano, że w strumieniu zanieczyszczeń opuszczającym palenisko w najwyższych stężeniach znajdują się metale: As, Sb, Pb, Ni, Se i Zn. Wchodzą one również w skład najmniejszych emitowanych cząstek, łatwo przechodzących przez urządzenia odpylające. Zauważono również, że nie wszystkie metale są emitowane do atmosfery w formie stałej. Około 90% rtęci w spalonym węglu występuje w spalinach w postaci par [10]. Proces spalania węgla powoduje zatem wprowadzenie do atmosfery pierwiastków śladowych zarówno w postaci par, jak i cząstek stałych, przy czym stężenie pierwiastków śladowych w emitowanych cząstkach stałych jest większe w porównaniu z węglem, żuźlem i popiołem. Badania nad tym zagadnieniem przeprowadził J. Pacyna, który stwierdził, że im bardziej metale wykazują własności niemetaliczne, tym lepiej wzbogacają się i odwrotnie, wszystkie analizowane metale i metale przejściowe o cechach

metalicznych w miarę wzrostu tych cech [11] wzbogacane są w coraz mniejszym stopniu.

Zachowaniem się pierwiastków śladowych podczas spalania węgla zajmuje się wielu autorów. M.R. Martinez-Tarazona i D.A. Spears [9] przestudiowali zachowanie 15 pierwiastków śladowych (As, Ba, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn i Zr) i 10 występujących jako główne i mniejsze składniki (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si i Ti) w węglu spalonym w elektrowni. Autorzy analizowali związek między składem popiołu lotnego a jego składem ziarnowym. Wartości stężenia badanych pierwiastków śladowych w ośmiu frakcjach popiołu lotnego zostały przedstawione w tabeli 5 [9]. Na podstawie zachowania podczas procesu spalania pierwiastki śladowe podzielono na trzy grupy. Klasyfikacja pierwiastków śladowych została przedstawiona w tabeli 6.

Tabela 5. Stężenie pierwiastków śladowych w wybranych frakcjach popiołu lotnego, ppm [9]  
Concentrations of trace elements in the given eight size fractions of fly ash, as ppm [9]

Pierwiastek Element	Frakcja, $\mu\text{m}$ Size fraction, $\mu\text{m}$							
	> 65	40–65	25–40	15–25	10–15	5–10	2,5–5	< 2,5
As	18	29	37	57	96	154	186	278
Ba	584	530	537	599	732	734	838	976
Cr	136	221	189	196	206	232	307	448
Cu	470	203	253	286	377	546	849	1480
Mn	601	1108	711	597	562	546	605	736
Mo	5	5	9	12	20	45	43	69
Nb	16	18	20	24	24	22	22	26
Ni	111	170	161	170	187	215	264	325
Pb	35	31	52	68	96	153	232	247
Rb	153	103	129	151	160	177	176	172
Sr	224	194	245	282	316	320	313	366
V	242	290	284	324	350	425	498	580
Y	51	46	56	62	68	68	62	67
Zn	54	60	69	99	129	193	312	397
Zr	178	260	239	229	219	206	191	201

Tabela 6. Klasyfikacja pierwiastków śladowych oparta na ich zachowaniu w kotle [17]  
Classification of elements based on research performed at pulverised coal-fired dry-bottom boilers [17]

Grupa I Group I	Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti
Grupa II Group II	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sr, Tl, U, V, W, Zn
Grupa III Group III	B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S, Se

Pierwiastki grupy I to takie, które nie odparowują podczas spalania, ich stężenie jest we wszystkich stałych produktach spalania takie samo, a co za tym idzie stopień wzbogacenia jest w przybliżeniu równy 1. Inne pierwiastki odparowują w kotle, a następnie w wyniku ochłodzenia spalin z około 1600°C do około 120°C następuje kondensacja par na cząstkach popiołu lotnego. Ponieważ cząstki najdrobniejsze mają większą powierzchnię właściwą, więc w głównej mierze na nich następuje kondensacja. Wszystkie pierwiastki, które kondensują na drodze od paleniska do komina, zalicza się do grupy II. Pierwiastki, które emitowane są w postaci par, zalicza się do grupy III.

Fluor i jod (średnio w 90%), bor, brom i rtęć (średnio w 50%) i selen (średnio w 15%) są obecne w postaci par w strumieniu spalin oczyszczanych w elektrofiltrze. Zauważono również taką prawidłowość, że jeśli stężenie HCl w spalinach jest wysokie, to ilość rtęci w formie par jest niższa; jeśli natomiast stężenie HCl jest niskie, to ilość rtęci w formie par jest wysoka. Rtęć uchodzi w postaci pary rtęci lub w postaci  $HgCl_2$  [11, 17].

### PIERWIASTKI ŚLADOWE JAKO SKŁADNIKI PYŁÓW ZAGRAŻAJĄCE ŚRODOWISKU NATURALNEMU

Jak już wspomniano, ważna jest znajomość występowania pierwiastków śladowych w węglu, sposób ich związania, geneza nagromadzenia oraz ilości, w jakich dany pierwiastek występuje. W tabeli 7 przedstawiono formy występowania pierwiastków śladowych w węglu; dane te oparte są w głównej mierze na wynikach badań D.J. Swaine'a i R.B. Finkelmanna [17]. Pogrubioną czcionką zaznaczono pierwiastki zaliczane przez Environmental Protection Agency (EPA) do niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza – Hazardous Air Pollutants – HAPs. W tabeli przedstawiono prawdopodobny sposób występowania danego pierwiastka, a skala od 1 do 10 w sposób umowny obrazuje stopień pewności występowania pierwiastka w podanej formie.

Tabela 7. Formy występowania w węglu pierwiastków śladowych [17]

Likely modes of occurrence of 25 elements found in coal and of level of confidence estimate [17]

Pierwiastek Element	Forma występowania Mode of occurrence	Stopień pewności Level of confidence
<b>Antymon</b> <b>Antimony</b>	związany z pirytem, również jako dodatek w siarczkach in pyrite and accessory sulfides	4
<b>Arsen</b> <b>Arsenic</b>	związany z pirytem in pyrite	8
Bar Barium	jako baryt barite	6
<b>Beryl</b> <b>Beryllium</b>	związany z częścią organiczną organic association	4
Bor Boron	związany z częścią organiczną organic association	6



Pierwiastek Element	Forma występowania Mode of occurrence	Stopień pewności Level of confidence
<b>Kadm</b> <b>Cadmium</b>	w sfalerycie in sphalerite	8
<b>Chlor</b> <b>Chlorine</b>	występuje jako jony chlorkowe w wodzie lub zaadsorbowany na macerałach chloride ions in pore water or adsorbed onto macerals	6
<b>Chrom</b> <b>Chromium</b>	związany z częścią organiczną lub materiałem ilastym organic or clay association	2
<b>Kobalt</b> <b>Cobalt</b>	związany z pirytem i częściowo jako dodatek w siarczках in pyrite, some in accessory sulfides	4
<b>Miedź</b> <b>Copper</b>	jako chalkopiryt chalcopyrite	8
<b>Fluor</b> <b>Fluorine</b>	występuje w różnych minerałach various minerals	5
<b>Ołów</b> <b>Lead</b>	występuje w galenie in galena	8
<b>Rtęć</b> <b>Mercury</b>	związana z pirytem in pyrite	6
<b>Mangan</b> <b>Manganese</b>	występuje w węglanach, syderycie i ankerycie in carbonates, siderite and ankerite	8
<b>Molibden</b> <b>Molybdenum</b>	prawdopodobnie w siarczках probably sulfides	2
<b>Nikiel</b> <b>Nickel</b>	brak danych unclear	2
<b>Fosfor</b> <b>Phosphorus</b>	w fosforanach phosphates	6
<b>Selen</b> <b>Selenium</b>	związany z częścią organiczną, występuje w piryty, siarczках i selenkach organic association, in pyrite and accessory sulfides and selenides	8
<b>Srebro</b> <b>Silver</b>	występuje w różnych siarczках various sulfides	4
<b>Tal</b> <b>Thallium</b>	związany z pirytem associated with pyrite	4
<b>Tor</b> <b>Thorium</b>	jako monazyt z niską koncentracją w ksenotymie i cyrkonie monazite with lower concentrations in xenotime and zircon	8
<b>Cyna</b> <b>Tin</b>	jako tlenki cyny i siarczki cyny Sn oxides and Sn sulfides	6
<b>Wanad</b> <b>Vanadium</b>	występuje w glinie oraz związany z częścią organiczną in clays and organic association	3
<b>Uran</b> <b>Uranium</b>	związany z częścią organiczną, częściowo w cyrkonie organically associated, some in zircon	7
<b>Cynk</b> <b>Zinc</b>	w sfalerycie sphalerite	8

## SZACUNKOWE OKREŚLENIE WIELKOŚCI EMISJI PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń uzyskanych w Katedrze Ochrony Powietrza Politechniki Śląskiej [7] powstała możliwość oceny wielkości emisji pyłu o uziarnieniu 0–10  $\mu\text{m}$  (pył zawieszony) z kotłów z paleniskami pyłowymi, z paleniskami z rusztem mechanicznym i z palenisk domowych przy uwzględnieniu typowego dla tych palenisk stopnia redukcji unosu w wyniku stosowania właściwych urządzeń odpylających lub cech konstrukcyjnych paleniska. Tak więc przedstawione niżej szacunkowe obliczenia nie dotyczą grubych frakcji ziarnowych pyłu, przyczyniających się do zanieczyszczenia środowiska pyłem opadającym w bliskim otoczeniu źródła emisji.

Do oszacowania wielkości emisji niezbędne są dane o zużyciu węgla kamiennego i zawartości pierwiastków śladowych w węglu i popiele. Zużycie węgla kamiennego w trzech rozpatrywanych typach urządzeń kotłowych lub palenisk wyprowadzono z danych GUS [14]. W roku 1997 wynosiło ono w przybliżeniu 46 mln Mg w paleniskach pyłowych, 35 mln Mg w paleniskach z rusztem mechanicznym i 15 mln Mg w paleniskach z rusztem stałym, głównie domowych. Dane o zawartości pierwiastków śladowych pochodzą z badań własnych. Próbki węgla w liczbie 15, pochodzące z dużych transportów węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) w asortymentach: miał, groszek, orzech i kostka, pobrano i uśredniono w sposób praktykowany przez służby kontroli jakości węgla. Próbki zostały wysuszone, a następnie zmielone w młynie agatowym na ziarno analityczne. Następnie każda ze zmielonych próbek została podzielona na dwie części: pierwszą przeznaczono do spopielenia w temperaturze 815°C, a drugą do spopielenia w temperaturze 1200°C. Po spopieleniu próbki były poddane analizie metodą fluorescencji rentgenowskiej. Oznaczono 17 pierwiastków śladowych, a wyniki analiz przedstawiono w kolejnych tabelach. Analiza próbek węgla tego samego asortymentu (groszek), lecz pochodzących z różnych kopalń, wykazuje zróżnicowanie stężeń badanych pierwiastków. Zwłaszcza odnosi się to do baru, kadmu, manganu, niklu i strontu (tabela 8). Z kolei analiza próbek węgla różnych asortymentów pochodzących z jednej kopalni wykazuje, jeśli pominąć chrom, duże podobieństwo wartości stężeń badanych pierwiastków śladowych (tabela 9).

Przy ocenie emisji pierwiastków śladowych w procesie spalania węgla na podstawie analizy popiołu należy mieć na uwadze, że spalanie w celach energetycznych odbywa się w innych warunkach, niż spalanie próbki węgla w celu oznaczenia zawartości popiołu. Istotna różnica odnosi się do temperatury spalania. W palenisku wynosi ona 1200°C, a w piecu laboratoryjnym 815°C. Przeprowadzono analizy porównawcze popiołu z tych samych 6 próbek węgla (miały energetyczne z 3 kopalń) spalanych w piecu laboratoryjnym przy temperaturach 815 i 1200°C. Biorąc pod uwagę różny asortyment (MI i MII), różne zawartości popiołu (od 9,43 do 20,77%) i pochodzenie węgla, a także uwzględniając stratę prażenia głównych składników popiołu, można uznać, że różnice stężeń pierwiastków śladowych wykazane w tabeli 10 nie są istotne.

Tabela 8. Stężenie pierwiastków śladowych w popiołach węglowych (asortyment: groszek) z trzech kopalń górnośląskich, ppm

Trace elements concentration in coal ash from three Silesian coal-mines (coal grades: pea), as ppm

Pierwiastek Element	1. GK	2. GK	3. GK
Popiół, % wag. Ash, weight %	6,74	5,96	3,68
Ag	< 2	< 2	< 2
As	< 6	17	< 6
Ba	2101	2404	6925
Cd	5	< 4	17
Co	77	110	141
Cr	140	105	119
Cu	126	300	427
Mn	1006	623	1993
Mo	< 4	< 4	14
Ni	74	364	175
Pb	113	139	116
Rb	81	117	77
Sb	< 3	< 3	< 3
Sn	< 4	< 4	< 4
Sr	1181	2960	2953
V	294	337	276
Zn	541	186	316

Tabela 9. Stężenie pierwiastków śladowych w popiołach węglowych w różnych asortymentach pochodzących z jednej kopalni, ppm

Trace elements concentration in coal ash in different coal grades from one coal-mine, as ppm

Pierwiastek Element	Miał (MI) Duff coal (MI)	Miał (MII) Duff coal (MII)	Groszek Pea	Orzech Nut	Kostka Cobble
Popiół, % wag. Ash, weight %	9,43	13,10	6,74	7,88	8,10
Ag	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
As	14	< 6	< 6	< 6	7
Ba	2026	1646	2101	1863	1962
Cd	8	< 4	5	< 4	< 4
Co	87	80	77	86	69
Cr	214	835	140	173	743
Cu	211	125	126	222	215
Mn	1175	1223	1006	1228	1214
Mo	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Ni	95	225	74	74	168
Pb	65	50	113	68	68
Rb	106	119	81	84	95
Sb	< 3	< 3	< 3	4	< 3
Sn	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Sr	966	659	1181	1005	1004
V	280	225	294	243	230
Zn	144	125	541	114	117

Tabela 10. Stężenie pierwiastków śladowych w popiołach powstałych ze spalania badanych próbek węgla w temperaturze 815 i 1200°C, ppm

Trace elements concentration in coal ash burning in 815 i 1200°C, as ppm

Pierwiastek Element	Stężenie Concentration	
	815°C	1200°C
Ag	< 2	< 2
As	< 6	< 6
Ba	2485	2579
Cd	< 13	< 6
Co	67	85
Cr	172	217
Cu	129	128
Mn	1048	1376
Mo	< 4	< 4
Ni	105	59
Pb	56	65
Rb	166	124
Sb	< 3	< 3
Sn	< 4	< 4
Sr	978	952
V	263	255
Zn	142	168

Tabela 11. Przedziały stężeń pierwiastków śladowych w popiołach węglowych, ppm

Trace elements concentration in coal ash, as ppm

Pierwiastek Element	Zawartość Range
Ag	0–2
As	0–36
Ba	373–3737
Cd	0–9
Co	44–173
Cr	82–306
Cu	98–466
Mn	136–1586
Mo	4–16
Ni	40–364
Pb	50–200
Rb	74–119
Sb	0–3
Sn	0–4
Sr	659–2960
V	182–597
Zn	117–3242

Tabela 12. Emisja szacunkowa, Mg/r  
Estimated emission, as Mg/a

Pierwiastek Element	Emisja Emission
Ag	do 0,8
As	14,3
Ba	148,2–1484,3
Cd	do 3,6
Co	17,5–68,7
Cr	32,6–121,5
Cu	38,9–185,1
Mn	54,0–630,0
Mo	1,6–6,4
Ni	15,9–144,6
Pb	19,9–79,4
Rb	29,4–47,3
Sb	do 1,2
Sn	do 1,6
Sr	261,8–1175,7
V	72,3–237,1
Zn	46,5–1287,7

Jak już wspomniano, do oszacowania wielkości emisji w skali kraju niezbędna jest dobra znajomość zawartości pierwiastków śladowych w węglu i popiele. W kolejnej tabeli (tabela 11) przedstawiono przedziały stężeń pierwiastków śladowych w popiołach węglowych obejmujące wyniki analiz wspomnianych wyżej 15 próbek węgla i dodatkowych 20 próbek węgla wcześniej analizowanych, łącznie 35 próbek węgla z kilkudziesięciu kopalń GZW. Przedziały w wyniku obróbki statystycznej zawężono tak, aby obejmowały 80% populacji próbek popiołu.

W tabeli 12 przedstawiono szacunkową wielkość emisji pierwiastków śladowych związanych z fazą stałą w spalinach elektrownianych w Polsce. W celu obliczenia szacunkowej emisji posłużono się wskaźnikami emisji substancji towarzyszących spalaniu węgla [7], wynikami oznaczeń pierwiastków śladowych w popiołach węglowych; przyjęto również założenia, które zostały wcześniej wymienione.

## PODSUMOWANIE

Spalanie węgla jest istotnym źródłem licznych pierwiastków śladowych emitowanych do powietrza. Większość z nich, związana głównie z pyłem, uchodzi w ilościach ograniczonych skutecznością urządzeń odpylających. Wyniki szacunków świadczą, że są to znaczne ilości – setki, a nawet ponad tysiąc ton rocznie. Można oczekiwać, że powszechne wprowadzenie urządzeń odpylających o wysokiej skuteczności zmniejszy emisję tej grupy pierwiastków śladowych dwu-, a nawet trzykrotnie. Emisję lotnych pierwiastków śladowych można ograniczyć stosując mokre metody oczyszczania gazów, np. w dużych obiektach energetycznych wyposażonych w instalacje do odsiarczania spalin. Skrubery zainstalowane za elektrofiltrami przyczyniają się ponadto do ograniczenia emisji wszystkich pierwiastków śladowych.

## LITERATURA

- [1] Biedroń J.: *Ekologiczna rola powinowactwa pierwiastków śladowych z substancją organiczną węgla na przykładzie ołowiu i kadmu*, Ochrona Powietrza, **26**, 116–118 (1992).
- [2] Goldschmidt V.M.: *Rare elements in coal ashes*, Ind. Eng. Chem., **27**, 1100 (1935).
- [3] Hławiczka S.: *Emisja metali do powietrza z procesów energetycznego wykorzystania paliw w Polsce*, Ochrona Powietrza, **28**, 143–145 (1994).
- [4] Jasienko S.: *Chemia i fizyka węgla*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- [5] Koniecznyński J., T. Kaczyńska, J. Tarkowski: *Występowanie metali śladowych we frakcjach ziarnowych popiołów lotnych emitowanych z elektrowni*, Ochrona Powietrza, **15**, 128–133 (1981).
- [6] Koniecznyński J., A. Pasoń, P. Górka: *Wskaźniki emisji metali pierwiastków śladowych przy spalaniu węgla*, Ochrona Powietrza, **24**, 83–86 (1990).
- [7] Koniecznyński J., A. Pasoń-Koniecznyńska: *Scalony wskaźnik emisji substancji zanieczyszczających powietrze w procesie spalania węgla*, Arch. Ochr. Środ., **25**, 29–40 (1999).

- [8] Koziół J.: *Wybrane zagadnienia z zakresu analizy pierwiastków śladowych w węglu*, Biuletyn Kwartalny Węglokoks S.A., **41**, 19–23 (1997).
- [9] Martinez-Tarazona M.R., D.A. Spears: *The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station*, Fuel Processing Technology, **47**, 79 (1996).
- [10] Mniszek W.: *Określanie emisji rtęci ze źródeł przemysłowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Zeszyty naukowe Nr 1305, Gliwice 1995.
- [11] Pacyna J.: *Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Prace naukowe Nr 47, Wrocław 1979.
- [12] Parzenty H.: *Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu w profilu pojedynczego pokładu*, Przegląd Górniczy, **45**, 17–21 (1989).
- [13] Parzenty H.: *Prawidłowości występowania niektórych pierwiastków śladowych w węglu z pokładu 620 w północno-wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*, Przegląd Górniczy, **46**, 34–38 (1990).
- [14] Rocznik Statystyczny 1997, GUS, Warszawa 1998.
- [15] Roga B.: *Kopalne paliwa stałe*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1958.
- [16] Rózkowska A.: *Pierwiastki podrzędne i śladowe w węglu z głębokich poziomów karbonu produkcyjnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW)*, Przegląd Geologiczny, **41**, 780–785 (1993).
- [17] Swaine D.J., F. Goodarzi: *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1995.

Wpłynęło: 27 czerwca 1999, zaakceptowano do druku: 27 sierpnia 1999.