



Characterization of mercury organic compounds in coal and fly ash samples from thermoelectric power plants

Характеристика на органичните съединения на живака във въглищни и пепелни проби от ТЕЦ

Irena Kostova¹, Denica Apostolova¹, Kalinka Markova¹, Shifeng Dai²

Ирена Костова¹, Деница Апостолова¹, Калинка Маркова¹, Шифенг Дай²

¹ СУ „Св. Кл. Охридски“, 1504 София; E-mail: irenko@gea.uni-sofia.bg; denicaapostolova@abv.bg; markova@gea.uni-sofia.bg

² University of Mining and Technology, Beijing, China; E-mail: daishifeng@gmail.com

Abstract. This study is based on several coal and fly ash samples which were collected from three Bulgarian and Greek thermoelectric power plants. The separation procedures, extraction of humic acids from lignite and infrared spectroscopy (FTIR) were applied on the samples. The goal of the present investigation is to examine the connection between mercury and coal and fly ash organic matter.

Key words: organic compounds, mercury, coal, fly ash.

Въведение

Цел на изследването е да се получи информация за вида и характера на органичните съединения на Hg, в проби с повишено съдържание на този елемент, която да доведе до разкриване на химичната природа на Hg-съдържащите органични съединения във въглищата и пепелите от топлоелектрически централи (ТЕЦ). Върху две проби от лигнитни въглища, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“ (Димитровград) и в ТЕЦ „Агиос Деметриос“ (Южна Гърция) е извършена екстракция на хуминови киселини и е определено съдържанието на Hg в тях. Върху един от получените екстракти и върху три, обогатени на органично вещество пепелни проби от ТЕЦ „Марица 3“ и от ТЕЦ „Варна“ е приложена инфрачервена спектроскопия. Получените резултати дават най-обща информация за вида и характера на органичните съединения, в които е свързан Hg, както във въглища, изгаряни в ТЕЦ, така и в отпадните им продукти (пепели). За получаване на по-подробни данни е необходимо да бъдат приложени съвместни диференциално-термични (ДТА), хроматографски и масспектроскопски анализи.

Материал и методи на изследване

Взети са проби от въглища, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“ и в ТЕЦ „Агиос Деметриос“. Въглищата са с неогенска възраст, с нисък ранг (лигнити) и с високо пепелно съдържание. Опробвани са и пепелите, уловени от различни редове на електрофилтрите (ЕФ) на ТЕЦ „Марица 3“ и ТЕЦ „Варна“. Извършена е екстракция на хуминовите киселини от въглищните проби по стандартна методика. С

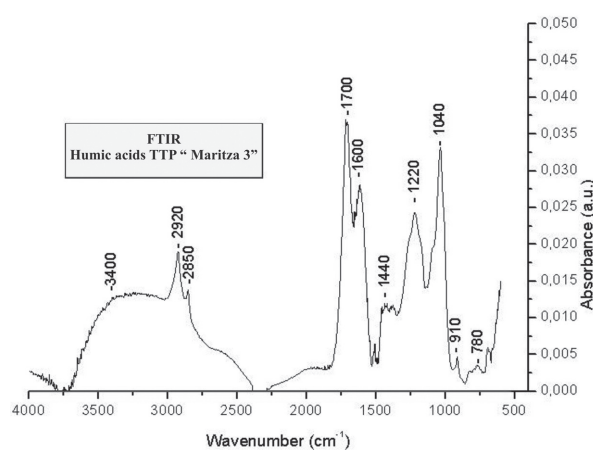
цел получаване на пепелни фракции, с максимално съдържание на неизгоряло органично вещество е извършена сепарация на 3 общи пепелни проби, които са с предварително доказано високо съдържание на Hg. При сепарацията им е приложена схемата: 1) промиване с дестилирана вода до получаване на промити пепели и воден извлек и 2) флотационна сепарация и разделяне в делителна фуния до получаване на лека и тежка пепелни фракции с последващо ръчно отделяне под бинокулярен микроскоп на неизгорели въглищни компоненти от получената лека отфилтрувана пепелна фракция. Така от всяка пепелна проба е получена фракция, която е максимално обогатена на неизгорели въглищни компоненти (органично вещество). Върху така получените 3 пепелни фракции (1AD-char, 3AD-char и 5AV-char) и върху един екстракт от хуминови киселини на въглища от ТЕЦ „Марица 3“ (Humic acids TPP “Maritza 3“), всички с повишено съдържание на Hg, е приложена инфрачервена спектроскопия. Пробите са анализирани с FTIR спектрометър „Tenzor 27“, Bruker инструмент. Определянето на съдържанието на Hg в общите проби и в отделените сепарати е извършено в Университета по минно дело и технологии в Пекин, с апарат Milestone DMA-80.

Резултати и заключения

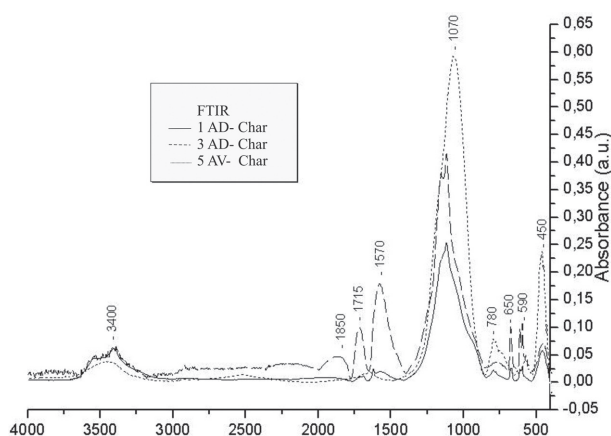
Екстракция на хуминови киселини от въглищните проби. За целта са подбрани въглища нисък ранг – лигнити от басейн Марица изток (изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“) и лигнити от басейн Птолемайск (изгаряни в ТЕЦ „Агиос Деметриос“), които имат най-голям потенциал за извличане на хуминови

киселини. В редица статии (Yudovich, Ketris, 2005; López-Antón et al., 2012; Kostova et al., 2013) се посочват данни за това, че Hg във въглища нисък ранг, в голямата си част е свързан с органичните съединения във въглищата и с недоизгорелите въглищни компоненти на пепелите. Резултатите от настоящото изследване показват, че съдържанието на Hg в екстрахираните хуминови киселини е високо, като при лигнитите, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“, то е половината от общото количество на Hg (0,213 ppm), а при лигнитите, изгаряни в ТЕЦ „Агиос Деметриос“, концентрацията на Hg (0,121 ppm) е ~2,5 пъти по-висока в хуминовите киселини от тази в общите въглищни проби. За сравнение, количеството на Hg в общите въглищни проби е 0,453 ppm в лигнитите от ТЕЦ „Марица 3“ и 0,044 ppm в лигнитите от ТЕЦ „Агиос Деметриос“. Следователно, може да се направи извода, че голяма част от Hg във въглища нисък ранг е свързан с органичните съединения на хуминовите киселини.

Приложение на инфрачервената спектроскопия. Върху 4 проби (1 екстракт от хуминови киселини от лигнитите на ТЕЦ „Марица 3“ и 3 пепелни фракции, богати на недоизгоряло въглищно вещество от 1-ви и 3-ти ред на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“ и 5-ти ред на ЕФ на ТЕЦ „Варна“), за които предварително е установено, че съдържат повишено количество Hg, е приложена инфрачервена спектроскопия. За екстракта от хуминови киселини (фиг. 1) се установи силна абсорбция в областта на 1710 cm^{-1} , която е характерна за карбонилните групи. Добре изразени са вибрациите на $\text{C}=\text{C}$ -ароматните връзки (1600–1611 cm^{-1}). Очертават се силни абсорбции в областта 1000–1200 cm^{-1} , които показват присъствието на кислородни функционални групи. Абсорбционните линии за CH_3 , CH_2 и CH -групи са със значително с по-малък интензитет. На спектъра се наблюдава интензивно абсорбционно плато при 3000–3500 cm^{-1} свързано с валентни трептения характерни за Н-свързаните



Фиг. 1. Инфрачервен спектър на проба от хуминови киселини, екстрахиран от лигнити, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“



Фиг. 2. Синтезирани инфрачервени спектри на пепелни сепарати, обогатени на неизгоряло органично вещество от ТЕЦ „Марица 3“ (1AD и 3AD) и ТЕЦ „Варна“ (5AV)

хидроксилни групи. От получените резултатите, може да се направи изводът, че в екстрахираните хуминови киселини, Hg вероятно е свързан с органичното вещество, най-вече като комплексно органометално съединение и в по-малка степен като метилживак. Инфрачервените спектри на трите пепелни фракции (1AD-Char, 3AD-Char и 5AV-Char) са представени на фиг. 2. На тях се очертава силна абсорбция в областта 1100–950 cm^{-1} с максимум при 1040 cm^{-1} , която е характерна за антисиметричните Si-O-Si вибрации на кварц и Si-O вибрации на силикатите. Наблюдава се максимален пик при 3400 cm^{-1} , който показва абсорбцията на фенолните групи. Единствено за пепелите от ТЕЦ Варна се откроява пик при 1850 cm^{-1} , който се дължи на вибрационни трептения на сложни естери. За пепелните проби, както и за пробата от хуминовите киселини се отчита присъствие на карбонилни групи (1715 cm^{-1}) и ароматни спрегнати $\text{C}=\text{C}$ връзки (1600–1500 cm^{-1}). И за трите пепелни сепарата се отчитат деформационни вибрации на Н атоми, свързани в ароматни системи (780 cm^{-1} , 650 cm^{-1}), а също и присъствие на пирит (450 cm^{-1}). За пепелните фракции можем да предположим, че вследствие температурната трансформация, на която са били подложени, Hg вероятно се е свързал в подходяща форма с ароматните структури, богати на кислородсъдържащи функционални групи.

Литература

- Kostova, I., C. Vassileva, S. Dai, J. Hower, D. Apostolova. 2013. Influence of surface area properties on mercury capture behaviour of coal fly ashes from some Bulgarian power plants. – *Intern. J. of Coal Geology*, 116–117, 227–235.
- López-Antón, A., M. Díaz-Somoano, R. Ochoa-González, R. Martínez-Tarazona. 2012. Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products. – *Intern. J. of Coal Geology*, 94, 44–53.
- Yudovich, Y. E., M. P. Ketris. 2005. Mercury in coal: a review. Part I. Geochemistry. – *Intern. J. of Coal Geology*, 62, 107–134.