



Phase characterization of fly ash samples from “Republika” thermoelectric power plant, Pernik

Фазова характеристика на пепели от ТЕЦ „Република“, Перник

Irena Kostova, Denica Apostolova, Elena Issaeva
Ирена Костова, Деница Апостолова, Елена Исаяева

Софийски Университет „Св. Кл. Охридски“, Катедра Геология, палеонтология и изкопаеми горива,
бул. Цар Освободител 15, 1000 София; E-mails: irenko@gea.uni-sofia.bg; denicaapostolova@abv.bg; isaeva1988@abv.bg

Abstract. This study is based on fly ash samples collected from “Republika” thermoelectric power plants. The goal of the present investigation is to examine with traditional optical methods coupled with microbeam and spectroscopic techniques the mineral composition of fly ash particles, their connection with toxic volatile elements like Hg, As, Se, Cd, Sb, Pb, Mo, Zn, Ni, its morphological and structural features. The data shows that major minerals are anhydrite, maghemite, magnetite, hematite, goethite, mullite, quartz, pyrite, and a number of Fe-sulfates. Nanoscale minerals can contain hazardous elements (Hg, As, Se) and, along with metal-bearing multiwalled carbon nanotubes, can be a path for the entry of hazardous fly ash particles into human body.

Key words: “Republika” TPP, fly ash, mineral composition.

Въведение, материал и методика

С цел детайлизиране на минераложките изследвания на пепелните частици, които се изхвърлят във въздуха при изгаряне на въглищата в топлоелектрически централи, бяха подбрани пепели от трите полета на електрофилтрите (ЕФ1, ЕФ2 и ЕФ3) на ТЕЦ „Република“, Перник, която изгаря високопепелни лигнити. Върху тях бяха приложени оптични, електронно-микроскопски, дифракционни и спектроскопски методи за изследване. За целта са използвани сканиращ електронен микроскоп, снабден с приставка за елементарен анализ (FE-SEM/EDS), високо разделителен трансмисионен микроскоп, снабден с приставка за елементарен анализ (HR-TEM/EDS), рентгенов дифрактометър (XRD) и Мьосбауеров спектрометър.

Резултати

Под оптичен микроскоп беше направена петрографска характеристика на пепелните частици по методика, описана от Hower et al. (2005). Резултатите от изследването показват преобладаване на стъклени сфери (аморфно вещество) – 70–98 об.%, в значително по-малко количество – скални фрагменти (1–10 об.%), шпинел (1–2 об.%) и изотропен кокс (1–22 об.%). Около 1 и <1 об.% се срещат още неизгорели въглищни частици, инертинит, анизотропен кокс, сулфиди, кварц и мулит.

След комбинирано прилагане на EDS, XRD и Мьосбауерова спектроскопия на пепелите от ТЕЦ „Република“, в неорганичното им вещество

бяха установени основно анхидрит, гьотит, хематит, магхемит, мулит и кварц. В по-малка степен се срещат барит, ярозит, хромит, рутил и натриев хидроген сулфат. Макар и рядко се наблюдават още анатаз, швертманит, магнетит, пирит и вюрцит (табл. 1).

Таблица 1. Минерали, установени в летливи пепели от ТЕЦ „Република“ (EDS, XRD и Мьосбауерова спектроскопия)

Минерал	ЕФ1	ЕФ2	ЕФ3
Аморфно вещество	X	X	X
Анатаз, TiO ₂	X		
Анхидрит, CaSO ₄	X	X	X
Барит, BaSO ₄		X	X
Гьотит, FeOOH	X	X	X
Хематит, α-Fe ₂ O ₃	X	X	X
Ярозит, KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		X	X
Швертманит, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂			X
Магхемит, γ-Fe ₂ O ₃	X	X	X
Магнетит, Fe ₃ O ₄	X		
Хромит FeCr ₂ O ₄	X		X
Муллит, Al ₆ Si ₂ O ₁₃	X	X	X
Кварц, SiO ₂	X	X	X
Рутил, TiO ₂	X		X
Пирит, FeS ₂			X
Вюрцит, FeO	X		
Мериетерит, K ₂ Fe(SO ₄) ₂ · H ₂ O	X		
Na хидроген сулфат, NaHSO ₄		X	X
Микроклин, среден-KAlSi ₃ O ₈			X

Чрез електронно-микроскопски наблюдения и спектроскопски изследвания са установени размерът, структурата, формата и други морфоложки детайли на пепелните частици, а също и химичният им състав. Наблюденията показват, че те представляват своеобразни многостенни нанотръбички, съдържащи редица вредни и токсични елементи като Hg, As, Cd, Sb, Pb, Mo, Zn, Ni, Co, Cr и др. по повърхността и/или във вътрешността им. Тези нанотръбички често асоциират с аморфно вещество, което съдържа Cu, Ni, Se и V. Данните от микросондовите анализи на пепелни частици показват присъствието на пиритни нанокристали, които съдържат As, а също и наличието на ярозитни нанокристали с Cr и Cu. Установено е присъствие на Hg, включен в кристалната решетка на магнетит, като за идентификация на кристалните фази в пепелните наночастици е използвана FFT/HR-TEM.

След изгаряне на въглищата в ТЕЦ и отделяне на тези наночастици в атмосферата е възможно те да бъдат вдишани, да попаднат в белите дробове и по този начин да достигнат и увредят много органи и системи в човешкото тяло (Silva et al., 2012).

Заклучение

Проведените петроложки, минераложки и геохимични изследвания на пепелни частици от ТЕЦ „Република“, която изгаря лигнити, бяха получени следните резултати и направени следните изводи. Петрографски пепелните частици са изградени предимно от стъклени сфери и от скални фрагменти. Последните са с остъклена периферна част и непроменена (недоизгоряла) вътрешност, която съдържа известно количество въглерод. Недоизгорялите въглищни частици в летливите пепели от ТЕЦ „Република“ се срещат под формата на овъглен въглерод, за разлика от пепелите, получени при изгаряне на битуминозни въглища, при които въглеродсъдържащите пепелни частици обикновено се наблюдават под формата на кокс (Kostova et al., 2013).

Основните идентифицирани неорганични фази са гьотит, хематит, магхемит, мулит, кварц, анхидрит, Fe-сулфиди (пирит), Fe-сулфати (основно ярозит и по-рядко швертманит, мериеит и Na водороден сулфат) и аморфно вещество, представено от различни по размери стъклени сфери (табл. 1). Трансформацията, която Fe-съдържащите минерали претърпяват по време на горивния процес, включва: 1) окисление на As-, Cu-, Hg-, Ni-, Sb- и Se-съдържащи сулфиди, сулфати, шпинел и хидроксици; 2) дехидратация и дехидролизация на H₂O-съдържащите минерали; 3) формиране на хематит и Fe-силикати и 4) освобождаване (изпускане) на токсични летливи елементи като Hg, Se, Cd, As и др.

Проведените HR-TEM и FE-SEM/EDS изследвания върху летливите пепелни частици показва, че те са изградени от многостенни нанотръбички, по повърхността и във вътрешността на които се установяват силно токсични летливи елементи като Hg, Se, As и др. Тези летливи пепелни частици с микроскопични размери (наночастици) могат да попаднат в човешкия организъм като причинят поражения на различни органи и системи в него.

Благодарности: Изследването е осъществено в рамките на договор № 123/2014, финансиран от ФНИ на СУ.

Литература

- Hower, C., I. Suárez-Ruiz, M. Mastalerz. 2005. An approach toward a combined scheme for the petrographic classification of fly ash: revision and clarification. – *Energy Fuel*, 19, 653–655.
- 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. Coal Geol.*, 116–117, 227–235.
- Silva, L., K. DaBoit, C. Sampaio, A. Jasper, M. Andrade, I. Kostova, F. Waanders, K. Henke, J. Hower. 2012. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. – *Sci. of the Total Environment*, 416, 513–526.