

**Minerały promieniotwórcze i ziem rzadkich
w popiołach lotnych wytworzonych
w procesie spalania węgla kamiennego**

Bardzo dziękuję Prezesom zakładów energetycznych (Elektrociepłownia „Będzin” S.A., Elektrociepłownia „Tychy” S.A., Elektrociepłownia „Huta-Katowice”, Elektrownia „Łaziska” S.A., Elektrownia „Halemba”, Miejskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej w Piekarach Śląskich i Elektrociepłownia ELCHO Sp. z o.o.) za wyrażenie zgody na pobieranie próbek popiołów lotnych do badań.

Serdeczne podziękowania składam Panu prof. zw. dr hab. Januszowi Janeczkowi za cenne i konstruktywne uwagi merytoryczne oraz za cierpliwość i wszechstronną pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Bardzo dziękuję recenzentom wydawniczym – Panu dr hab. Janowi Skowronkowi i Panu dr hab. prof. IPIŚ PAN Tadeuszowi Magierze za krytyczne uwagi, dzięki którym monografia zyskała obecny kształt.

Za pomoc w wykonaniu pomiarów aktywności właściwej dziękuję Panu dr hab. Dariuszowi Malczewskiemu i Panu mgr Jerzemu Dordzie z Uniwersytetu Śląskiego.

Pragnę podziękować Panu prof. zw. dr hab. Markowi Michalikowi i Pani mgr Anie Łatkiewicz z Uniwersytetu Jagiellońskiego za pomoc w wykonaniu analiz w mikrooobszarze z emisją polową. Dziękuję także Pani mgr Ewie Teper z Wydziału Nauk o Ziemi UŚ. za pomoc w wykonaniu analiz z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Bardzo dziękuję Pani dr Marioli Jabłońskiej za dyskusję merytoryczną i wsparcie, szczególnie w końcowym etapie pisania pracy. Dziękuję również Państwu

dr hab. Irinie Gałuskinie i dr hab. prof. UŚ Evgenijowi Gałuskinowi za poświęcony mi czas i cenne uwagi. Szczególne podziękowania składam Pani mgr Marcie Wolny za pomoc w przygotowaniu zdjęć i wykresów do pracy. Za wsparcie, cierpliwość, zrozumienie i motywację do pracy dziękuję również mojemu mężowi Ewaldowi.

Danuta Smółka-Danielowska

**Minerały
promieniotwórcze i ziem
rzadkich w popiołach
lotnych wytworzonych
w procesie spalania
węgla kamiennego**



Uniwersytet Śląski



OFICyna WYDAWNICZA

Katowice 2013

Redaktor serii: Nauki o Ziemi
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci:
Tadeusz Magiera
Jan Skowronek

Publikacja sfinansowana ze środków Uniwersytetu Śląskiego

© 2013 by Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wszelkie prawa zastrzeżone

Wydanie I

Publikacja będzie dostępna – po wyczerpaniu nakładu – w wersji internetowej:
Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń	7
1. Wprowadzenie	9
1.1. Cel badawczy	10
2. Odpady energetyczne powstałe w procesie spalania węgla kamiennego w energetyce zawodowej	13
2.1. Urządzenia odpylające w energetyce	14
3. Promieniotwórczość węgla kamiennych	17
3.1. Aktynowce (uran i tor) w węglu kamiennym	19
3.2. Minerale zawierające uran i tor w węglu kamiennym GZW	20
4. Promieniotwórczość popiołów lotnych	21
4.1. Wymagania dotyczące popiołów lotnych odpadowych stosowanych w budownictwie mieszkaniowym i drogowym	23
5. Pierwiastki ziem rzadkich w węglu kamiennym i w popiołach lotnych	25
6. Materiał badawczy	27
6.1. Elektrociepłownia „Będzin” S.A. – Będzin	27
6.2. Elektrociepłownia „Tychy” S.A. – Tychy	27
6.3. Elektrociepłownia „Huta-Katowice” (obecnie „Nowa”) – Dąbrowa Górnicza	28
6.4. Elektrownia „Łaziska” S.A. – Łaziska Górne	28
6.5. Elektrownia „Halemba” (mokre składowisko) – Ruda Śląska	28
6.6. Miejskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej (MPEC) – Piekary Śląskie	28
6.7. Elektrociepłownia ELCHO Sp. z o.o. – Chorzów	29
6.8. Metody badań	29
7. Wyniki badań – badania gammaspektrometryczne węgla kamiennego i popiołów lotnych wytworzonych w procesie jego spalania	33
7.1. Węgiel kamienny	33
7.2. Popioły lotne – palenisko komorowe (pyłowe)	34
7.3. Popioły lotne – palenisko warstwowe (rusztowe)	40
7.4. Popioły lotne – palenisko z cyrkulacyjnym fluidalnym	42

7.5. Względny wskaźnik wzbogacania w radionuklidy (R_{ij}) popiołów lotnych z różnych technologii spalania węgla kamiennego	43
8. Instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna (INNA)	45
8.1. Popioły lotne	45
8.1.1. Koncentracje REE i ^{232}Th [ppm]	54
8.1.2. Koncentracje REE i ^{238}U [ppm]	59
8.2. Współzależność występowania REE i ^{40}K [%] w popiołach lotnych ..	62
8.2. Względny wskaźnik wzbogacania (REI) w U i Th oraz REE	63
9. Minerale pierwiastków ziem rzadkich i aktywnoców	67
9.1. Monacyt	67
9.2. Ksenotym	75
9.3. Cyrkon	78
9.4. Tlenki pierwiastków ziem rzadkich	79
10. Dyskusja wyników badań	83
11. Wnioski	95
12. Literatura	97
Summary	107
Резюме	109

1. Wprowadzenie

W Polsce zużycie węgla kamiennego jako podstawowego surowca energetycznego wynosi około 60%. Rocznie przybywa około 18 mln ton odpadów paleniskowych (popiołów lotnych i żużli) (GUS 2010) powstałych w różnych procesach technologicznych spalania węgla kamiennego. Węgiel kamienny charakteryzuje się zmienną zawartością naturalnych izotopów promieniotwórczych w zależności od ilości i rodzaju zanieczyszczeń mineralnych w nim zawartych (Michalik i in. 1986; Róg 2005). W węglu kamiennym Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) występują naturalne radionuklidy szeregów promieniotwórczych: uranowego i torowego. W węglach GZW średnia aktywność ^{238}U wynosi 18 Bq/kg a ^{232}Th 11 Bq/kg (Róg 2005). Rozkład stężeń ^{226}Ra na obszarze GZW nie jest równomierny i w niektórych rejonach GZW przewyższa wartości średnie (Pindel 2002). Według Wysockiej i Skowronka (1991), w węglach kamiennych GZW średnia aktywność właściwa ^{226}Ra wynosi 17 Bq/kg.

Znajomość zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w popiołach lotnych jest istotna ze względu na możliwości ich wykorzystania w różnych gałęziach gospodarki (głównie w budownictwie mieszkalnym) oraz ze względu na wymagania środowiskowe. W popiołach lotnych zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych jest wyższa niż w węglu kamiennym i wykazuje znaczne wahania. Zakresy aktywności podstawowych izotopów promieniotwórczych wynoszą: ^{40}K 384,8–1776 Bq/kg, ^{226}Ra 15,27–154,2 Bq/kg, ^{210}Pb 162,8–247,9 Bq/kg, ^{214}Bi 70,3–610,5 Bq/kg i ^{208}Tl 18,5–107,3 Bq/kg (Rosik-Dulewska 2002). Zawartość izotopów promieniotwórczych w popiołach lotnych pochodzących z energetyki zawodowej jest przedmiotem badań nie tylko w Polsce, ale i na całym świecie. Pomiary aktywności popiołów lotnych dotyczą przede wszystkim wskazania nowych możliwości ich gospodarczego wykorzystania (Yener i Uysal 1996; Akyüz i in. 1998; Zielinski i Budahn 1998; Seams i Wendt 2000; Karangelos i in. 2004; Liu i in. 2006; Mljač i Križman 2006; Mondal i in. 2006; Cevik i in. 2007; Flues i in 2007; Al-Masri i in 2008; Mahur i in. 2008).

Skład chemiczny i mineralogiczny popiołów lotnych z palenisk konwencjonalnych jest bardzo zróżnicowany i zależy głównie od rodzaju spalanego węgla, technologii jego spalania, urządzeń odpylających oraz miejsca pobierania próbek. Badania popiołów lotnych pochodzących z elektrowni i elektrociepłowni w Polsce

dotyczą głównie koncentracji uranu i toru oraz izotopów promieniotwórczych (Pacyna 1980; Jabłońska i in. 1996; Wyszomirski in 1996; Ratajczak i in. 1999; Pindel 2002; Bern i in. 2002; Rosik-Dulewska 2002; Michalik 2006; Olkusi i Stala-Szulgaj 2009a). Z danych literaturowych wynika, że minerałami promieniotwórczymi zawierającymi uran i tor w popiołach lotnych z palenisk konwencjonalnych są monacyt, ksenotym i cyrkon (Querol i in. 2001; Anthony i in. 2003; Goswami i Das 2003; Vassilev i in. 2003; Vassilev i Menendez 2005). Brak natomiast jest informacji o zachowaniu się minerałów zawierających uran i tor w trakcie spalania węgla kamiennego w różnych procesach technologicznych oraz ich form występowania w odpadach energetycznych, głównie popiołach lotnych. Wiadomo, że różna temperatura spalania węgla kamiennego może prowadzić do naruszenia równowagi promieniotwórczej i zróżnicowanej segregacji izotopów w poszczególnych rodzajach produktów spalania (Michalik 2006).

Według danych literaturowych (Hycnar 2006; Isajenko i in.2009; Jarema-Suchorowska i Kuczak 2009), popioły lotne i denne ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych spełniają wymagania określone dla surowców i materiałów budowlanych przeznaczonych m.in. na pobyt ludzi i zwierząt w zakresie promieniotwórczości naturalnej. Własności stałych produktów spalania w kotłach fluidalnych zależą od jakości paliwa, warunków spalania, sorbentu (rodzaju, jego właściwości i ilości), krotności cyrkulacji popiołu i sposobu jego odprowadzania.

1.1. Cel badawczy

Zasadniczym celem pracy jest identyfikacja i charakterystyka minerałów i substancji mineralnych – nośników pierwiastków promieniotwórczych i ziem rzadkich w popiołach lotnych oraz określenie ich zachowania się w czasie spalania węgla kamiennego w różnych reżimach technologicznych.

Ponadto, oszacowano zmiany aktywności promieniotwórczej popiołów lotnych w zależności od technologii spalania węgla kamiennego i typu urządzeń odpylających.

Badaniom poddano popioły lotne z konwencjonalnych palenisk, których własności zależą od rodzaju spalanego węgla kamiennego, parametrów technologicznych procesu spalania, typu urządzeń odpylających, transportu i składowania.

Właściwości i skład popiołów lotnych z palenisk fluidalnych są zależne od takich czynników jak: rodzaj paliwa i skład chemiczny jego części mineralnej, warunków spalania, krotności cyrkulacji popiołu, rodzaju i ilości użytego sorbentu.

Nowatorskim aspektem badań jest identyfikacja nośników uranu i toru w popiołach lotnych wydzielonych w elektrofiltrach w palenisku z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym oraz określenie zachowania się minerałów zawierających aktywnowce (U, Th) i pierwiastki ziem rzadkich w procesie spalania węgla kamiennego w paleniskach: pyłowych, rusztowym i fluidalnym. Do tej pory w kraju nie prowadzono takich badań.

- Dla realizacji celu pracy wyznaczono następujące zadania badawcze:
- określenie aktywności właściwej węgla kamiennego i powstałych w procesie jego spalania popiołów lotnych w elektrowniach, elektrociepłowniach i kotłowniach wyposażonych w różne typy palenisk: pyłowe, rusztowe i fluidalne (ze złożem cyrkulacyjnym) oraz wyposażone w urządzenia odpylające typu elektrofiltry i multicyklony
 - oznaczenie minerałów zawierających uran i tor w węglu kamiennym i w popiołach lotnych oraz stwierdzenie, czy ulegają jakimkolwiek przemianom w procesie spalania węgla kamiennego
 - określenie zależności pomiędzy zawartością ^{40}K , ^{238}U , i ^{232}Th a koncentracją pierwiastków ziem rzadkich w popiołach lotnych
 - określenie zależności pomiędzy koncentracją uranu i toru a zawartością lekkich pierwiastków ziem rzadkich (LREE) oraz pomiędzy itrem i ciężkimi pierwiastkami ziem rzadkich (HREE) w celu stwierdzenia, jaka część tych pierwiastków związana jest minerałami – nośnikami uranu, toru i ziem rzadkich w popiołach lotnych
 - określenie względnego wskaźnika wzbogacania REI (Relative Enrichment Index) dla uranu, toru, pierwiastków ziem rzadkich i itru w popiołach lotnych z zakładów energetycznych, w których znana jest zawartość popiołu w spalonym węglu kamiennym.

Danuta Smofka-Danielowska

Radioactive minerals and rare earth elements in fly ashes generated in the process of combustion of hard coal

S u m m a r y

The main source of uranium and thorium in the fly ashes from conventional furnaces (pulverized-fuel fired and grate furnaces) is monazite. Zirconium is prevalent over monazite, however no actinides were found in it. In the fluid bed volatile ashes the carriers of uranium and thorium are monazite and zirconium, as indicated by strong dependence of the content of REE on U+Th and REE on Y. Xenotime, due to the low amount of grains and low content of actinides, does not constitute an essential source of radioactivity in the examined fly ashes. The estimated activities of ^{238}U and ^{232}Th from monazite in the fly ashes indicate a smaller share of this mineral in the radioactivity of the ashes in comparison to the hard coal constituting a raw material in the combustion process.

Higher activity of the volatile ashes from pulverized-fuel fired furnaces as well as high content of SiO_2 and Al_2O_3 in the indicate an aluminosilicate glassy substance (?) which, probably, bounds radioactive uranium and thorium.

The specific activity of the radioactive isotopes (^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra) in the fly ashes from technologically diversified processes of combustion of the hard coal is significantly higher than in case of examined coals. The differences in activity of the fly ashes generated in the pulverized-fuel fired furnaces result mainly from the temperature of the conducted combustion process and properties of hard coal. The high activity of ^{238}U and ^{232}Th in the volatile ashes from the fluid furnace results mainly from the properties of the combusted hard coal and dynamics of the conducted combustion process.

The fly ashes have higher uranium and thorium content as well as elements of the rare elements than the combusted hard coal. To a various extent they are enriched with (the highest diversification of REE content is found in the fly ashes from the pulverized-fuel fired furnaces): Ce, La, Nd, Pr in relation to the combusted coal. The fluid bed fly ashes are significantly enriched with Y. This is manifested by the relative enrichment indices (REI) calculated on the basis of ash content of the hard coals used in the combustion process.

In the fly ashes from pulverized-fuel fired and fluid bed furnaces, there are multiple oxygen forms of the elements of rare earths which can possess influence on the general REE content in the examined ash samples. Presumably, their source is rhabdophane present in the mineral interlayers of hard coal. Admittedly, it was not determined in the examined samples of hard coal, however it cannot be excluded.

In the fly ashes from the pulverized-fuel fired furnaces, higher affinity to the organic matter of coal has been found in: La, Ce, Sm and to the mineral matter of coal – in Nd. In the fly ashes from the grate furnace the stronger affinity to the organic matter of the coal is manifested by: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb and Er and Gd is stronger bound to the mineral matter. In the volatile fluid bed ashes, the following are bound to the organic matter in a stronger manner: La, Pr, Sm, Gd, Tb and Er. The affinity to both organic and mineral substance of the coal is manifested by Ce and Nd.

Danuta Smofka-Danielowska

Радиоактивные минералы и редкоземельных элементов в летучих золах, образовавшихся в процессе сжигания каменного угля

Резюме

В летучих золах из конвенциональных горнов (пылевых и колосникового) главным источником урана и тория является монацит. Циркон преобладает над монацитом, но в нем не установлены актиниды. Во флюидальных летучих золах носителями урана и тория являются монацит и циркон, на что указывают сильные зависимости между содержаниями REE и U+Th, а также между REE и Y. Ксенохим из-за небольшого количества зерен и низкое содержание актинидов не является существенным источником радиоактивности в испытываемых летучих золах. Оцененные активности ^{238}U и ^{232}Th в летучих золах указывают на меньшее участие этого минерала в радиоактивности зол по сравнению с каменным углем, являющимся сырьем в процессе сжигания.

Высшая активность летучих зол из пылевых горнов, а также высокие содержания в них SiO_2 и Al_2O_3 указывают на стеклообразное алюмосиликатное вещество (?), которое по всей вероятности связывает радиоактивный уран и торий.

Удельная активность радиоактивных изотопов (^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra) в летучих золах, происходящих из разных по технологии процессов сжигания каменного угля, значительно выше, чем испытываемых углей. Разницы в активности летучих зол, образовавшихся в пылевых горнах вытекают прежде всего из температуры осуществляемого процесса сжигания и свойств каменного угля. Высокая активность ^{238}U и ^{232}Th в летучих золах из флюидального горна вытекает главным образом из свойств сжигаемого каменного угля и динамики осуществляемого процесса сжигания.

В летучих золах находятся более высокие содержания урана и тория, а также редкоземельных элементов, чем в сжигаемом каменном угле. Они в разной степени (самая большая дифференциация содержания REE выступает в летучих золах из пылевых горнов) обогащены: Ce, La, Nd, Pr по отношению к сжигаемому углю. Летучие флюидальные золы значительно обогащены Y. Об этом свиде-

тельствуют относительные указатели обогащения (REI) рассчитанные опираясь на зольность каменных углей, использованных в процессе сжигания.

В летучих золах из горнов: пылевых и флюидального выступают многочисленные окисные формы редкоземельных элементов, которые могут оказывать влияние на общее содержание REE в испытываемых пробах зол. По всей вероятности их источником является рабдофанит, который выступает в минеральных прослойках каменного угля. Хотя он не обозначался в испытываемых пробах каменного угля, но нельзя его исключить.

В летучих золах из пылевых горнов установлено более высокое сродство с органической материей угля: La, Ce, Sm а с минеральной материей угля Nd. В летучих золах из колосникового горна более высокое сродство с органической материей угля показывают: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb и Er, а с минеральной материей более сильно связан Gd. Во флюидальных летучих золах более сильно связанными с органической материей являются: La, Pr, Sm, Gd, Tb и Er. Сродство как с органическим так и с минеральным веществом угля показывают Ce и Nd.

Redaktor
Wacław Walasek

Korektor
Agnieszka Walasek

Projektant okładki
Michał Motłoch

Redaktor techniczny
Ireneusz Olsza

Skład i łamanie
Ireneusz Olsza

Copyright © 2013 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISBN 978-83-60743-79-9

Wydawca
Oficyna Wydawnicza Wacław Walasek
Katowice, ul. Mieszka I 15
wacek@oficynawww.pl

Wydanie I. Ark. druk. 7,0. Ark. wyd. 7,0. Przekazano do łamania
w lipcu 2013 r. Podpisano do druku we wrześniu 2013 r. Papier
offset. kl. III, 80 g. Nakład 120 + 50 egz.

Cena 22,00 zł + VAT

Druk: STUDIO NOA
www.studio-noa.pl