

## WŁAŚCIWOŚCI EMISJI PYŁU I METALI CIĘŻKICH W PROCESIE SPALANIA WĘGLA W PALENISKACH DOMOWYCH

STANISŁAW HŁAWICZKA<sup>1</sup>, KRYSZYNA KUBICA<sup>2</sup>,  
URSZULA ZIELONKA<sup>1</sup>, KRZYSZTOF WILKOSZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, ul. Kossutha 6, 40-832 Katowice

<sup>2</sup> Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze

Keywords: air pollutants, coal combustion, home furnaces, heavy metals, partition factors, particulate matter, size distribution.

### PROPERTIES OF PARTICULATE MATTER AND HEAVY METALS EMISSION FROM THE PROCESS OF COAL COMBUSTION IN RESIDENTIAL FURNACES

Size distribution of particulate matter (PM) emitted from coal combustion in residential furnaces as well as emission of Hg, Zn, Pb and Cu were investigated.

The metals emission was characterised by partition factors  $\kappa$ . The factor expresses the distribution of metal streams between the feed coal and its combustion products emitted to the atmosphere. The values of factors  $\kappa$  for Zn, Pb and Cu were 0.59, 0.33 and 0.34 respectively; the relevant variance coefficients were 37, 46 and 44%. Much better variance coefficient of factor  $\kappa$  (17%) appeared in the case of mercury. It was found that 52% of Hg in feed coal was emitted to the air in gaseous form. Particulate matter emission from 7 coal combustion sources was investigated and fine particles were found as the main fraction. About 76% of PM were emitted as the size fractions up to 12  $\mu\text{m}$ . The share of size fractions between 12–29  $\mu\text{m}$  was 9%. It means that the impact of PM emission from residential furnaces is not of local scale but the particles containing heavy metals can be transported on long distances in the atmosphere.

#### Streszczenie

Wykonano badania składu frakcyjnego pyłów emitowanych z procesu spalania węgla kamiennego w paleniskach domowych oraz badania uwalniania się rtęci, cynku, ołowiu i miedzi z węgla spalane w tych źródłach.

Emisje metali charakteryzowano przez wyznaczanie współczynników podziału  $\kappa$ , który wyraża stosunek masy metalu emitowanego do powietrza do masy tego metalu zawartej w jednostkowej

ilości węgla przed spalaniem. Wyznaczone wartości  $\kappa$  cynku, ołowiu i miedzi wynosiły odpowiednio 0,59, 0,33 i 0,34 ze współczynnikami zmienności tego parametru wynoszącymi odpowiednio 37, 46 i 44%. Dużo lepszą powtarzalność wartości  $\kappa$ , wynoszącą 17%, uzyskano w przypadku Hg. Stwierdzono, że w procesie spalania węgla kamiennego w paleniskach domowych 52% rtęci zawartej w węglu emitowane jest do powietrza w postaci gazowej. Badania emisji pyłu z palenisk domowych wykazały, że w poszczególnych frakcjach pyłów emitowanych z 7 badanych źródeł spalania przeważały emisje frakcji drobnych. Średnio około 76% emitowanych pyłów mieściło się we frakcjach o wymiarach ziaren do 12  $\mu\text{m}$ , czyli należących do frakcji pyłu zawieszonoego. Udział frakcji ziaren w zakresie od 12 do 29  $\mu\text{m}$  wynosił 9%. Dane te wskazują, że oddziaływanie emisji pyłów z tych źródeł nie ogranicza się do zasięgów lokalnych, lecz pyły te i zawarte w nich metale mogą być przenoszone w atmosferze na znaczne odległości.

## WPROWADZENIE

Znany jest fakt wyjątkowo niekorzystnej struktury użytkowania paliw do celów energetycznych w Polsce. Ponad 70% pierwotnych nośników energii stanowi węgiel, co powoduje, że procesy spalania węgla są głównym źródłem krajowej emisji do powietrza większości zanieczyszczeń stałych i gazowych. Pyłom emitowanym z procesów spalania węgla towarzyszy emisja do powietrza znacznych ilości metali ciężkich. Bilans emisji metali do powietrza w Polsce wskazuje, że procesy, o których mowa, zdecydowanie dominują jako główne źródło emisji metali ciężkich do powietrza [7, 11].

Z istniejących w kraju rodzajów instalacji spalania węgla, tj. elektrowni, elektrociepłowni, ciepłowni rejonowych, komunalnych i przemysłowych oraz indywidualnych palenisk domowych, ciepłownictwo komunalne i indywidualne zajmuje pierwszą pozycję wśród źródeł emisji zanieczyszczeń do atmosfery co do ilości emitowanych zanieczyszczeń [13, 14]. Stwierdzono, że spalanie węgla w paleniskach domowych przyczynia się do zanieczyszczenia powietrza w stopniu 8-krotnie większym w porównaniu z paleniskiem pyłowym stosowanym w dużych obiektach energetycznych [16]. Również w przypadku emisji metali ciężkich głównym źródłem ich emisji do powietrza jest ostatnie z wymienionych źródeł ciepła [5, 11]. Problem jest istotny, gdyż wg danych GUS [3] w 1998 roku w gospodarstwach domowych zużyto 321 750 TJ węgla kamiennego. W roku 1990 ilość ta wynosiła 425 000 TJ, co wskazuje, że zachodzi eliminacja tego rodzaju palenisk, niemniej emisje metali i pyłu z tych źródeł długo jeszcze będą istotną pozycją w krajowym bilansie emisji zanieczyszczeń do powietrza.

Ocenia się, że zwłaszcza pyły mają dominujący udział w ogólnym ładunku emisji zanieczyszczeń emitowanych do powietrza z palenisk domowych. Na przykład w Krakowie emisja pyłów jedynie z pieców ceramicznych jest taka, jak emisja z pozostałych źródeł określanych jako lokalne źródła ciepła [2].

Powodem bardzo wysokich emisji pyłu i zawartych w nim metali do powietrza jest brak urządzeń ochrony powietrza, które z technicznych i ekonomicznych powodów nie są instalowane w emitorach palenisk domowych.

Krajowe emisje metali ciężkich emitowanych do powietrza w 1994 roku z emitorów palenisk domowych wynosiły [8] [Mg]: arsen – 30; kadm – 47; miedź – 169; chrom – 38; nikiel – 149; rtęć – 3,5; ołów – 294; cynk – 1185. W krajowym bilansie emisji tych metali do powietrza ilości te stanowiły: w przypadku kadmu – prawie 60%; arsenu, niklu i cynku – ok. 40%; miedzi, chromu i ołowiu – ok. 30%, a rtęci – 10%. Są to ilości znaczące, które wskazują, że eliminacja lub przynajmniej zmniejszenie ilości węgla spalanego w paleniskach domowych może istotnie obniżyć wielkość krajowej emisji metali ciężkich do powietrza. Maksymalna eliminacja palenisk domowych jako źródeł ciepła jest tym ważniejsza, że prognozy emisji metali w 2010 roku wskazują, iż nawet w takiej perspektywie czasowej urządzenia te będą nadal istotnym źródłem emisji metali i pyłu do powietrza [12].

Przedstawione wyżej dane, dotyczące zarówno wielkości krajowego ładunku metali emitowanych do powietrza, jak i struktury tej emisji, wyznacza się wykorzystując wartości wskaźników emisji, tj. wielkości emisji danego metalu przypadającej na jednostkową wielkość produkcji, zużycia surowców lub masę zużytego paliwa [21]. Wskaźniki emisji są głównym parametrem wykorzystywanym w różnych systemach inwentaryzacji emisji różnej skali obszarowej [4, 10, 23]. Wartości wskaźników emisji są przydatne szczególnie w szacowaniu wielkości emisji z procesów spalania paliw. W odniesieniu do procesów spalania węgla w urządzeniach energetycznych stosowanych w Polsce większości danych o wartościach wskaźników emisji metali ciężkich dostarczają prace [5, 6, 15, 16, 18, 23]. W przypadku badań emisji rtęci z elektrowni węglowych praktycznym sposobem charakteryzowania tego procesu okazało się stosowanie współczynników podziału, tj. wartości bezwymiarowej określającej, jaka część rtęci zawartej w węglu opuszcza komorę spalania podczas spalania węgla [18, 19]. Parametr ten, wobec bardzo dużej rozpiętości zawartości rtęci w węglu i związanymi z tym problemami określenia średniej wartości wskaźnika emisji, okazał się wielkością charakteryzującą proces uwalniania rtęci z węgla w sposób bardziej uniwersalny. Uwzględniając ten fakt, w podobny sposób w niniejszej pracy podjęto badania procesu uwalniania się rtęci, cynku, ołowiu i miedzi z węgla kamiennego spalanego w paleniskach domowych. W przedstawianej pracy podjęto również badania składu frakcyjnego pyłów emitowanych z tych źródeł. Brak jest danych o składzie frakcyjnym pyłów emitowanych z procesów spalania węgla w paleniskach domowych, tymczasem znajomość wielkości emitowanych cząstek pyłu jest niezbędna, zwłaszcza w analizach rozprzestrzeniania się pyłów w atmosferze i ocenach zasięgu ich oddziaływań.

## MATERIAŁY I METODY POMIARÓW

### SPALANE PRÓBY WĘGLA

Przedstawione w pracy dane uzyskano z 7 testów spalania próbek węgla kamiennego pochodzącego z dwu różnych kopalń. Każda próbka charakteryzowana była przez określenie następujących parametrów: zawartość siarki całkowitej, azotu i popiołu, wartość opałowa i ciepło spalania oraz wilgotność; uwzględniając cel pracy, w próbkach węgla przed spalaniem oznaczano zawartość Zn, Pb, Cu i Hg.

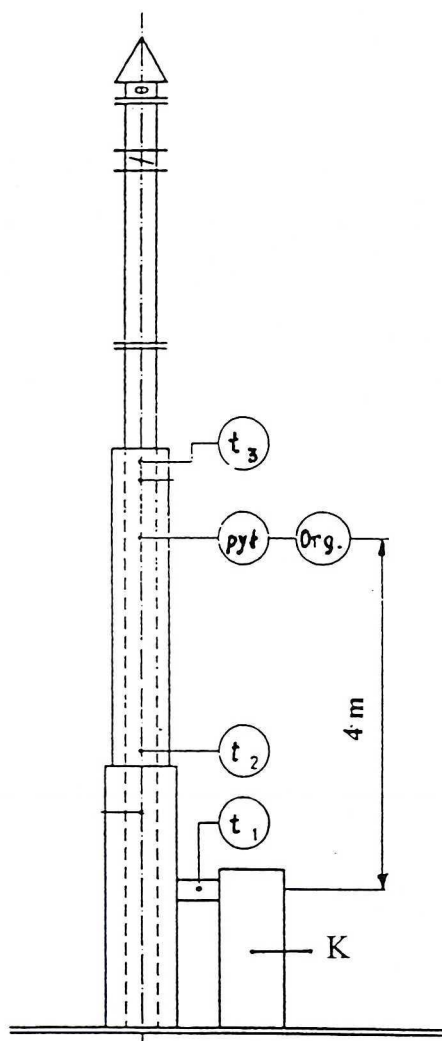
### SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ

Spalanie próbek węgla w celu badań emisji pyłu i metali prowadzono według dwu różnych schematów. Badania właściwości emisji metali prowadzone były na stanowisku pomiarowym w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla, służącym do testowania paliw stałych [14]. Zebrane próbki pyłu uzyskane na tym stanowisku wystarczały jedynie do analiz zawartości metali. Z tego powodu badania emisji w celu określenia składu frakcyjnego pyłów prowadzone były przez pobieranie pyłu emitowanego z 7 palenisk domowych. W tej części badań wykorzystano 4 rodzaje palenisk domowych (ich opis patrz poniżej) użytkowanych w gospodarstwach domowych.

Wszystkie testy spalania węgla w celu badań emisji metali prowadzone były według identycznego sposobu, zgodnie z procedurą obowiązującą w laboratorium posiadającym akredytację do badań paliw. Najpierw przeprowadzano analizę techniczną i analizę elementarną spalanej próby węgla. Następnie w piecu umieszczano około 1-kilogramową porcję węgla, która wykorzystywana była do inicjowania procesu spalania. Po około 1 godzinie całość palącego się węgla wybierana była z rusztu i wazona. Po zważeniu węgiel ten wprowadzany był z powrotem do pieca i zasypywany odważoną porcją badanego węgla, zwykle w ilości ok. 4 kilogramów. Dopiero w tym momencie rozpoczynano pobieranie produktów emisji i rejestrację parametrów charakteryzujących proces spalania. Przeciętny czas spalania badanej próby liczony od momentu połączenia z żarem, traktowanym jako inicjator właściwej fazy procesu spalania, wynosił 4 godziny. Wcześniej wykonane na tym stanowisku testy spalania wykazały, że ilość żaru wykorzystana do zainicjowania właściwego procesu spalania odpowiadała ilości niedopału, który pozostawał po 4 godzinach spalania badanej próbki węgla. W ten sposób eliminowano wpływ spalania mediów koniecznych do zapoczątkowania procesu spalania (papier, drewno) na rodzaj i skład badanych spalin.

Testy spalania prowadzone pod kątem badań składu frakcyjnego pyłów wykonywano w paleniskach domowych, którymi były: 3 piece typu „Jawor”, 2 pieco-kuchnie na stałej podmurówce, 1 piec metalowy i 1 piec kaflowy. W każdym z tych pieców spalano przeciętnie 6 kilogramów węgla w ciągu 3 godzin. Ponieważ ten fragment badań miał na celu charakterystykę składu

frakcyjnego emitowanych pyłów, sprawą drugorzędną była ilość spalonego węgla i czas prowadzenia spalania. Dbano jedynie o to, aby porównywalna była ilość węgla spalonego w jednostce czasu oraz aby pobieranie emitowanego pyłu dokonywane było od momentu ustabilizowania się warunków spalania. Pobierania pyłu nie dokonywano więc w czasie inicjowania procesu spalania węgla oraz w czasie wprowadzania do komory spalania kolejnej porcji węgla. Przeciętnie spalano 2 kilogramy węgla w ciągu 1 godziny.



Rys. 1. Schemat pieca do badań emisji metali

(pył; org. – miejsce poboru produktów spalania;  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  – miejsca pomiaru temperatur; K – komora spalań)

Schematic diagram of furnace used for metals emission investigation

(pył; org. – combustion products collection point;  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  – temp. measurement points;  
K – combustion chamber)

## STANOWISKO DO BADAŃ EMISJI METALI

Stanowiskiem pomiarowym IChPW do badań paliw był piec stałopalny typu CELUS (odpowiednik polskiego pieca typu BARTEK) o mocy 5,6 kW, zapewniający wykonywanie pomiarów zgodnie z polskimi i zachodnimi standardami, w tym British Standard. Schemat pieca przedstawiono na rysunku 1. Na drodze spalin zamontowany był system ciągłego pomiaru parametrów spalania, w tym temperatury i natężenia przepływu spalin oraz ciągu kominowego, wraz z ich rejestracją. Pyły emitowane z procesu spalania węgla pobierano według typowych procedur obowiązujących przy pomiarach emisji, tj. przez zassanie sondą pomiarową, zachowując warunki izokinetyczności.

## PIECE DOMOWE WYKORZYSTYWANE DO BADAŃ EMISJI PYŁU

Dokonując wyboru palenisk, które można uznać za charakterystyczne dla tego rodzaju niskich źródeł emisji, stwierdzono, że powszechnie stosowane są piece typu „Jawor”. Najczęściej używane są one jako piece kuchenne, lecz często spełniają również funkcje ogrzewania innych pomieszczeń mieszkalnych. W tym typie pieca spaliny nie wchodzi bezpośrednio do przewodu kominowego. Konstrukcja ciągu przepływu spalin powoduje częściowe wytrącenie się grubych frakcji pyłu, które nie są emitowane do atmosfery.

Popularnym piecem, stosowanym do ogrzewania pomieszczeń mieszkalnych poza kuchnią, są kaflowe piece ceramiczne. Spalanie węgla przy otwartym wlocie powietrza trwa w tym piecu zwykle od 1,5 do 2 godzin i po spaleniu ok. 6 kg węgla wlot do pieca jest zamykany. Pozostały na ruszcie niedopał węglowy spala się przy bardzo małym dopływie powietrza.

Stale popularnym paleniskiem domowym jest tzw. pieco-kuchnia na stałej podmurówce ceglanej. Ten najstarszy rodzaj pieca służy zwłaszcza do przygotowywania posiłków. W piecu tym spaliny opuszczające komorę spalania uchodzą zwykle bezpośrednio do ciągu kominowego. Starym, lecz nadal popularnym rozwiązaniem jest pieco-kuchnia metalowa, w której górny blat służy do przygotowywania posiłków, elementem grzejnym zaś są boczne, metalowe osłony komory spalania. Piec ten jest często stosowany w starych warsztatach rzemieślniczych do ogrzewania pomieszczeń pracy.

## POBIERANIE PRODUKTÓW SPALANIA WĘGLA

W badaniach prowadzonych na stanowisku pomiarowym IChPW rozróżniano następujące produkty spalania węgla, w których oznaczano zawartość metali: popiół, niedopał, czyli pozostałość w komorze spalania, pył i gazowy produkt spalania jako produkty emisji. Popiół i niedopał pobierano oddzielnie i ważono. Pył zawarty w strumieniu spalin pobierano na filtry z włókniny szklanej. W pyle tym oznaczano zawartość badanych metali ciężkich. Pary rtęci pochodzące z procesu spalania węgla pobierane były na stałym sorbencie typu hopkalit [17, 19].

Próbki pyłu, jako produkt emisji z badanych palenisk domowych, były pobierane i przygotowywane do dalszych badań fizycznych wg normy PN-74/Z-04002/00.

#### OZNACZANIE METALI

W celu oznaczenia cynku, ołowiu i miedzi w węglu i niedopale analizowane próbki spalano w temperaturze 500°C, a następnie roztwarzano w mieszaninie kwasu fluorowodorowego, azotowego i solnego, zgodnie z normą ASTM [25]. W tej samej mieszaninie kwasów roztwarzano próbki popiołu i pyłu, po ich uprzednim suszeniu do stałej wagi w temperaturze 105°C. Roztwory analizowano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej 300P firmy Varian, stosując atomizację płomienicową w płomieniu acetylen-powietrze.

W celu oznaczenia rtęci w węglu, popiele i niedopale próbki prażono w atmosferze tlenu przez 10 min w temperaturze 900°C, zgodnie z normą ASTM [24]. Gazowe produkty prażenia wraz z tlenem cyrkulowały między płuczką wypełnioną kwaśnym roztworem nadmanganianu potasu a rurą kwarcową z umieszczoną w niej analizowaną próbą. Po zakończeniu prażenia do płuczki dodawano chlorowodorek hydroksylaminy w celu usunięcia nadmiaru  $\text{KMnO}_4$ . Rtęć zaadsorbowana na hopkalcie wmywana była za pomocą roztworu kwasu azotowego [17]. W obu roztworach rtęć oznaczano techniką zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej z użyciem przystawki VGA76 firmy Varian [26]. Granica oznaczalności zastosowanej w oznaczeniach techniki zimnych par dla roztworów wynosiła 0,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

W celu weryfikacji zastosowanej metody oznaczeń metali przeprowadzono badania zawartości metali w standaryzowanej próbce węgla – BCR No 40. Dla poszczególnych metali uzyskano następujące wartości (w nawiasie podano wartość standaryzowaną) [mg metalu/kg węgla standaryzowanego]: Hg – 0,37 (0,35 ± 0,06); Pb – 23,3 (24,2 ± 1,7); Zn – 29,7 (30 ± 1,9).

#### BADANIA SKŁADU FRAKCYJNEGO PYŁÓW

Próbki pyłu pobrane z gazów odlotowych z badanych palenisk domowych rozdzielano na frakcje przy zastosowaniu wirówki „Bahco”, typ 6000, firmy Dietert Co., Detroit, USA. Zasada metody oznaczeń składu frakcyjnego w zastosowanej metodzie polega na frakcjonowaniu próbek pyłu pod wpływem siły bezwładności w spiralnym strumieniu gazu. Zachodzi oddzielanie z podawanego pyłu coraz grubszych frakcji, które osiadają na zewnętrznych ściankach wirującego pierścienia wirówki. W tej metodzie siły oddzielające działające na cząstki pyłu są wielokrotnie większe od sił grawitacji. Tym samym zjawiska uboczne, jak np. dyfuzja i konwekcja, które mają wpływ na ruch cząstek pyłu w metodach sedymentacji lub odwiewania, można pominąć dla znacznie mniejszych cząstek niż w metodach grawitacyjnych [1].

## WYNIKI

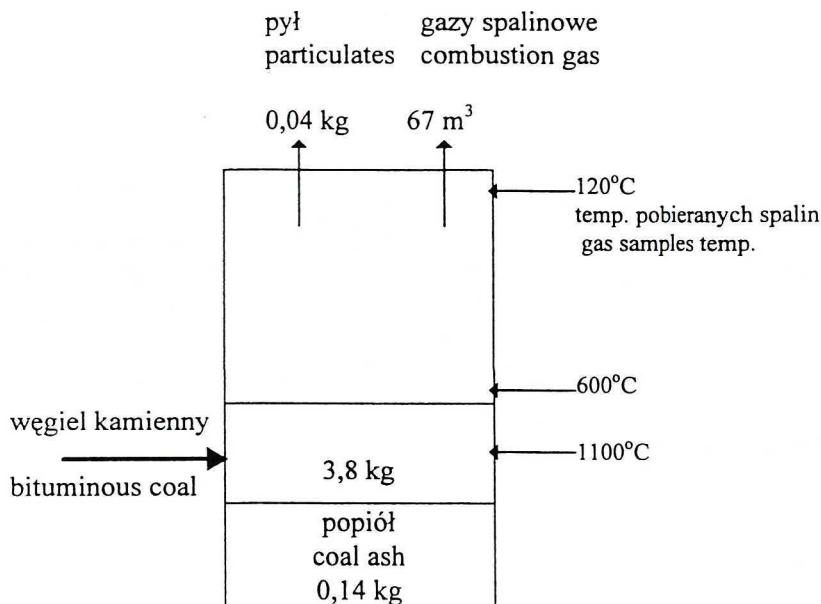
Do badań stosowano próbki węgla, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Ograniczono się do podania zakresu wartości oznaczanych parametrów, uznając, że w sposób wystarczający charakteryzują ogólne własności próbek węgla wykorzystanych w badaniach emisji metali prowadzonych na stanowisku pomiarowym IChPW i badaniach składu frakcyjnego pyłów emitowanych z palenisk domowych.

Tabela 1. Charakterystyka próbek węgla wykorzystanych do badań  
Characteristic of the investigated coal samples

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Zakres Range
Wilgotność Humidity	%	2,2–8,1
Zawartość popiołu Ash contents	%	2,7–11,2
Zawartość pierwiastka C Element C contents	%	73,0–80,5
Zawartość siarki Sulphur contents	%	0,33–0,50
Zawartość azotu Nitrogen contents	%	1,21–1,38
Wartość opałowa Calorific value	KJ/kg	28183–31247

Niektóre dane charakteryzujące prowadzone testy spalania w piecu na stanowisku pomiarowym IChPW oraz przeciętne ilości tworzących się w tym procesie produktów spalania przedstawiono na rysunku 2. Zamieszczone dane są średnimi wartościami odnoszącymi się do 7 przeprowadzonych testów spalań. Z punktu widzenia postawionego celu tej części badań, najistotniejszym składnikiem danych pomiarowych była zawartość metali ciężkich w spalanych próbkach węgla. Dane charakteryzujące zawartość Hg, Zn, Pb i Cu w próbkach węgla spalanych na stanowisku pomiarowym IChPW podano w tabeli 2. Zróżnicowanie zawartości metali w węglu było powodem istotnych różnic wielkości emisji tych zanieczyszczeń w procesie spalania węgla, gdyż wielkość emisji metali do powietrza jest przede wszystkim funkcją zawartości tych metali w paliwie. Z danych w tabeli 2 wynika, że w przypadku rtęci wartość najwyższego stężenia tego metalu w węglu była ok. 3-krotnie wyższa od wartości najniższej. Dla cynku i ołowiu skrajne wartości stężeń różniły się ok. 12-krotnie. Takie różnice wskazują, że byłoby trudno dokonać uśrednienia wartości wskaźników





Rys. 2. Przeciętne warunki procesu spalania węgla i ilości produktów spalania w badaniach emisji metali

Average conditions of coal combustion process and amounts of combustion products in metals emission experiments

Tabela 2. Zawartość Hg, Zn, Pb i Cu w spalanych próbkach węgla [mg/kg węgla]  
Contents of Hg, Zn, Pb and Cu in the investigated coal samples [mg/kg coal]

Metal	Min.	Max.
Hg	0,123	0,396
Zn	4,9	59,0
Pb	2,4	30,41
Cu	5,25	32,2

emisji w sytuacji, kiedy zawartości metali ciężkich w poszczególnych próbkach węgla różnić się mogą o rzędy wielkości. Z tych właśnie powodów wydaje się, że współczynniki podziału metali ciężkich w sposób bardziej uniwersalny charakteryzują zachowanie się metali w procesie spalania węgla.

Współczynnik podziału  $\kappa$  metalu  $M$  można wyrazić równaniem:

$$\kappa = \frac{M_e}{M_w}$$

Parametr  $\kappa$  jest to więc stosunek masy metalu  $M_e$ , emitowanego do powietrza jako efekt spalania jednostkowej masy węgla, do masy  $M_w$  tego metalu zawartej w jednostkowej masie węgla przed spalaniem. Z oczywistych powodów wartość współczynnika  $\kappa$  nie może być większa od 1, gdyż emisja metalu nie może być większa od jego zawartości w spalonym węglu.

WSPÓLCZYNNIKI PODZIAŁU  $\kappa$  RTĘCI

Spośród badanych metali rtęć była jedynym, którego emisję oznaczano przez analizę spalin. Wyznaczenie wartości współczynników podziału rtęci w procesie spalania węgla w paleniskach domowych było możliwe przez porównanie ilości rtęci emitowanej do powietrza w postaci gazowej i zawartości rtęci w węglu przed spalaniem. Wartości  $\kappa$  rtęci uzyskane w wyniku spalania 7 próbek węgla przedstawiono w tabeli 3. Znając ilość spalonego węgla oraz ilość spalin, jaka była produktem spalania znanej ilości węgla, można było wyznaczyć masę rtęci emitowanej do powietrza w postaci gazowej, przypadającą na jednostkę masy węgla. Dane te przedstawiono w kolumnie 3 tabeli 3. Wyznaczona średnia wartość współczynnika  $\kappa$  wynosząca 0,52 wskazuje, że w procesie spalania węgla kamiennego w paleniskach domowych 52% rtęci zawartej w węglu uchodzi do powietrza w postaci gazowej. Względne odchylenie standardowe średniej wartości współczynnika  $\kappa$ , wynoszące 17%, wskazuje na dobrą powtarzalność wartości  $\kappa$  wyznaczonych w poszczególnych testach spalania.

Analizie na zawartość rtęci poddano również popiół, jako nie spaloną część badanych próbek węgla pozostałą po zakończeniu spalania. W żadnej analizowanej próbce popiołu nie stwierdzono obecności rtęci. Może to wskazywać, że

Tabela 3. Wyznaczone wartości współczynników podziału  $\kappa$  rtęci dla procesu spalania węgla w paleniskach domowych

Values of mercury partition coefficients  $\kappa$  in the process of coal combustion in residential furnaces

Próbka Sample	Zawartość Hg w węglu Hg contents in coal [mg/kg]	Zawartość Hg w spalinach* Hg contents in combustion gas* [mg/kg]	$\kappa$
1	0,396	0,193	0,48
2	0,123	0,049	0,40
3	0,233	0,128	0,55
4	0,156	0,066	0,42
5	0,132	0,069	0,52
6	0,214	0,138	0,64
7	0,150	0,087	0,58
Wartość średnia Mean value	0,200	0,104	0,52
Odchylenie standardowe Standard deviation	$\pm 0,095$	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$
Współczynnik zmienności Variance coefficient	47,5%	49,0%	16,8%

\* w przeliczeniu na 1 kg węgla

\* in relation to 1 kg of coal

oprócz rtęci emitowanej w postaci gazowej, pewna jej część staje się składnikiem pyłu emitowanego do atmosfery oraz pyłu pozostającego w ciągu kominowym. Należy zaznaczyć, że nie potwierdzono tego przez analizę zawartości rtęci w pyłe emitowanym do powietrza. Przyczyną niewykonania analiz rtęci w pyłe zebranych na filtrach była ograniczona ilość tego pyłu, który w całości wykorzystany był do analiz zawartości pozostałych badanych metali ciężkich.

#### WSPÓŁCZYNNIKI PODZIAŁU $\kappa$ CYNKU, OŁOWIU I MIEDZI

Emisja wymienionych metali badana była przez pobieranie emitowanego pyłu i analizę tego pyłu na zawartość metali. Założono, że metale te emitowane były do atmosfery jako składniki pyłu. Przedstawione w tabeli 4 wartości współczynników podziału  $\kappa$  metali są ilorazem masy poszczególnych metali w emitowanym pyłe i masy tych metali w węglu przed spalaniem. W celu obliczenia wartości parametru  $\kappa$ , masy emitowanych do powietrza metali i metali zawartych w węglu odnoszono do takiej samej masy węgla.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 4 średnie wartości współczynników podziału badanych metali były w przypadku cynku i miedzi wartością średnią uzyskaną ze spalania 7 próbek, w przypadku ołowiu zaś uzyskaną ze spalania 6 próbek węgla. Wyznaczone wartości  $\kappa$  cynku, ołowiu i miedzi wynosiły odpowiednio 0,59, 0,33 i 0,34. Współczynniki zmienności wartości  $\kappa$  tych metali, wynoszące około 37, 46 i 44%, wskazują na słabą powtarzalność wyznaczonych średnich wartości współczynników podziału.

Tabela 4. Wartości współczynników podziału  $\kappa$  cynku, ołowiu i miedzi dla procesu spalania węgla w paleniskach domowych

Values of Zn, Pb and Cu partition coefficients  $\kappa$  in the process of coal combustion in residential furnaces

	Zn	Pb	Cu
	0,86	0,16	0,36
Wyznaczone wartości $\kappa$	0,63	0,37	0,52
	0,21	0,12	0,37
Experimental $\kappa$ values	0,81	0,46	0,25
	0,53	0,38	0,26
	0,5	0,46	0,11
	0,57		0,52
Średnia wartość $\kappa$ $\kappa$ mean value	0,59	0,33	0,34
Wartość odchylenia standardowego Standard deviation value	0,216	0,149	0,149
Współczynnik zmienności Variance coefficient	36,75%	45,79%	43,69%

Przeprowadzona analiza zawartości metali w poszczególnych próbkach spalanego węgla oraz w emitowanych pyłach i popiele jako produktach spalania tych próbek węgla, pozwoliła na dokonanie bilansu metali w badanych procesach spalania. Porównanie zawartości metali w poszczególnych strumieniach wejściowych i wyjściowych wykazało brak wzajemnego bilansowania się tych strumieni. W przypadku miedzi i ołowiu, po stronie produktów spalania stwierdzono niedomiar masy tych metali w stosunku do strumienia wejściowego, który wynosił odpowiednio 9 i 31%. W przypadku cynku tak rozumiany bilans wykazał nadmiar tego metalu po stronie strumienia wyjściowego i wynosił on 29%. Stwierdzony brak pełnego bilansowania się metali w strumieniu wejściowym (czyli ich zawartości w węglu) z ich ilością w strumieniu wyjściowym (czyli ich zawartością w popiele i emitowanych pyłach) może tłumaczyć słabą powtarzalność wyznaczonych średnich wartości współczynników podziału  $\kappa$ .

#### SKŁAD FRAKCYJNY PYŁÓW

W tabeli 5 przedstawiono dane o udziale procentowym pyłów danej frakcji w masie pyłu całkowitego emitowanego z badanych palenisk domowych. Są to średnie arytmetyczne z wartości pomiarowych uzyskanych dla 7 badanych palenisk. W tabeli podano również wartości minimalne i maksymalne. Z danych wynika, że istniała duża rozpiętość wartości udziału procentowego pyłów w poszczególnych frakcjach emitowanych z badanych źródeł. Przeważały emisje pyłów frakcji drobnych. Średnio około 76% emitowanych pyłów mieściło się we frakcjach o wymiarach ziaren do 12  $\mu\text{m}$ , czyli należących do frakcji pyłów zawieszonych. Podobne własności długiego utrzymywania się w atmosferze wykazuje frakcja ziaren w zakresie od 12 do 29  $\mu\text{m}$ , której udział w ogólnej masie emitowanych pyłów wynosił 9%.

Tab. 5. Rozkład frakcyjny pyłów emitowanych z badanych palenisk domowych  
Size distribution of particulate matter fractions emitted from residential furnaces

Zakres wymiaru cząstek pyłu Range of PM fractions [ $\mu\text{m}$ ]	Średni udział procentowy pyłu danej frakcji Percentage share of the fraction [%] (min.; max.)
< 2,6	25 (20; 32)
2,6 – 4,8	21 (16; 27)
4,8 – 7,9	16 (11; 21)
7,9 – 12	14 (10; 21)
12 – 29	9 (4; 19)
> 29	15 (12; 21)

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Analiza zawartości metali ciężkich w badanych próbkach węgla potwierdziła znany fakt istnienia znacznych różnic stężeń metali w węglu [27]. Stwierdzono, że w próbkach pochodzących z tej samej kopalni zawartości niektórych metali mogą różnić się o rząd wielkości. Potwierdza to pogląd, że stosowanie uśrednionych wskaźników emisji metali z procesów spalania węgla do szacowania wielkości emisji ze spalania dużej ilości węgla może być obarczone znacznym błędem. Podatność do uwalniania się metali zawartych w spalonym węglu dobrze charakteryzuje zastosowany w pracy wskaźnik podziału metali  $\kappa$ .

Istotnym wynikiem badań jest stwierdzenie, że około 50% rtęci zawartej w węglu emitowana jest z palenisk domowych do atmosfery w postaci gazowej. Wyznaczona w naszych badaniach wartość  $\kappa$  rtęci, wynosząca 0,52, dosyć znacznie różni się od wartości  $\kappa$  równej 0,9 [18] dla procesów spalania węgla w dużych elektrowniach zawodowych. Przyczyny tych różnic to zwłaszcza wysoka temperatura i znaczna prędkość przepływu spalin w ciągach kominowych dużych jednostek energetycznych. W tego rodzaju jednostkach energetycznych rzadko dochodzi do wygaszania kotłów, w przypadku zaś często wygaszanych palenisk domowych warunki panujące w ciągu kominowym sprzyjają kondensacji rtęci na pyłe i na ścianach ograniczających przepływ spalin.

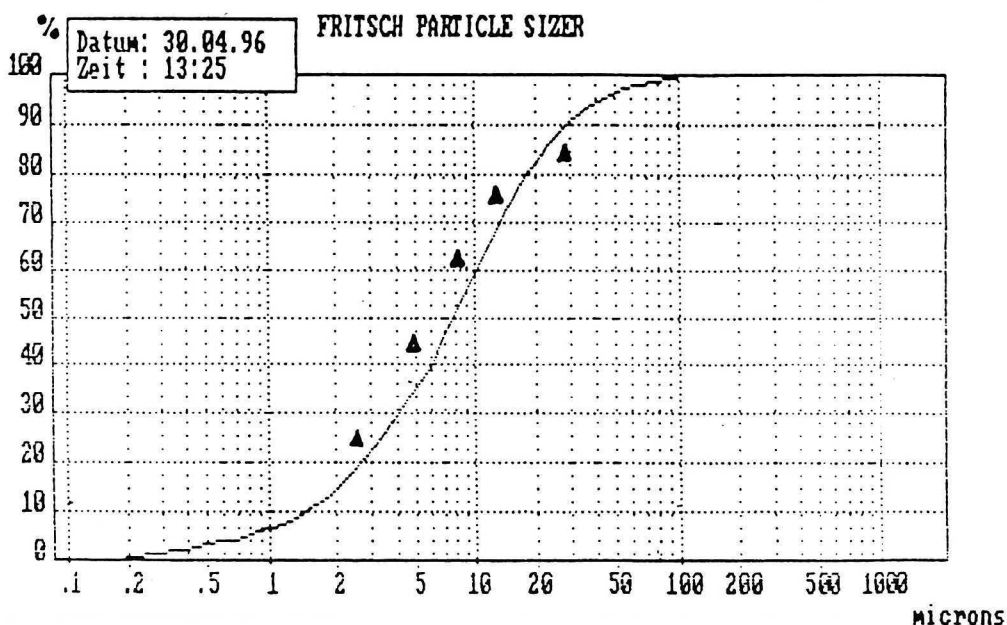
Wyznaczone wartości  $\kappa$  cynku, ołowiu i miedzi wynosiły odpowiednio 0,59, 0,33 i 0,34. Różnica tych wartości dla poszczególnych metali wynika zapewne z różnic lotności tych metali, a zwłaszcza różnic lotności poszczególnych związków chemicznych, w jakich występują te metale. Na przykład wartości temperatur wrzenia chlorków rozpatrywanych metali wynoszą odpowiednio 732°C, 950°C i 1493°C. Różne udziały poszczególnych związków chemicznych metali, zwłaszcza siarczanów, azotanów, chlorków i węglanów, mogą być znaczącą przyczyną różnic wartości współczynników podziału  $\kappa$  badanych metali.

Warto wyjaśnić, że w ramach prezentowanej pracy badaniami objęto również nikiel. Powodem niezamieszczenia żadnych z uzyskanych wyników badań emisji tego metalu był brak powtarzalności wyznaczonych wartości  $\kappa$  oraz brak bilansowania się ilości niklu w węglu spalonym, jako strumieniu wejściowym, i w emitowanym pyłe i popiele, jako strumieniu wyjściowym. Możliwą przyczyną braku powtarzalności wyników badań emisji niklu jest zdolność do sublimacji niektórych związków chemicznych tego metalu. Chlorek niklu, na przykład, sublimuje już w temperaturze 973°C. Bardzo wysoka jest też temperatura wrzenia tego metalu, wynosząca 2730°C.

Jak zaznaczono wcześniej, analiza uzyskanych wyników pomiarów wykazała brak pełnego bilansowania się Zn, Pb i Cu w strumieniu wejściowym, czyli ich zawartości w węglu, z ich masami w strumieniu wyjściowym, czyli zawartością tych metali w popiele i emitowanych pyłach. Możliwą przyczyną braku domykania się bilansu było pominięcie tych pyłów, które wypadały ze strumienia spalin i pozostawały w ciągu kominowym. Słaby ciąg kominowy w paleniskach domowych oraz duża ilość produktów niepełnego spalania jest przyczyną zbierania się części pyłów w przewodach kominowych. Podczas

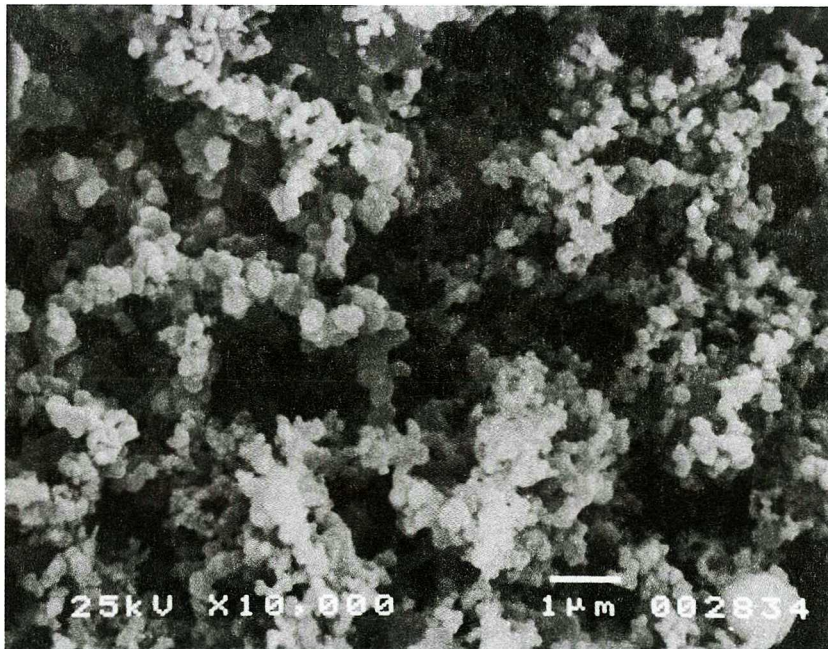
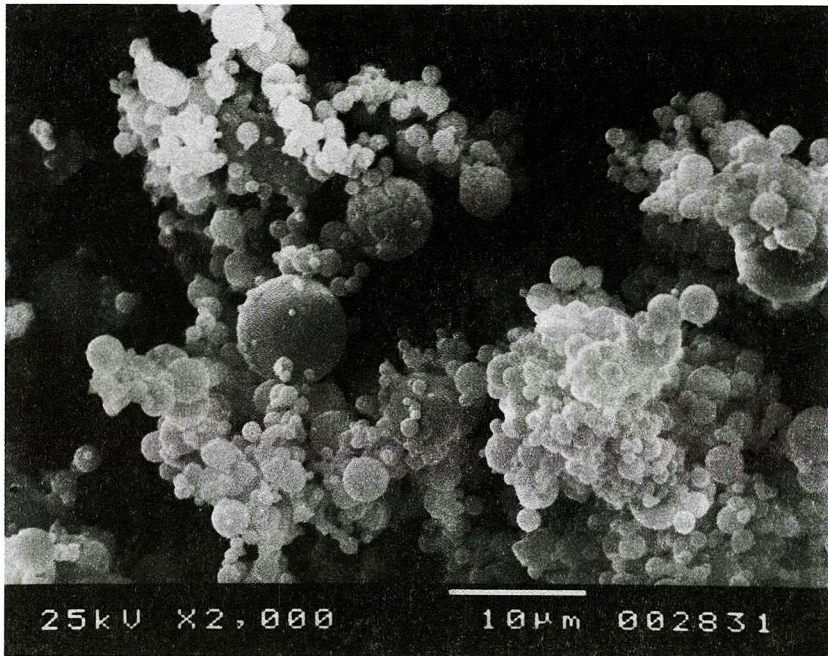
użytkowania paleniska pyły takie muszą być okresowo usuwane. W rozumieniu znaczenia parametru  $\kappa$ , tak jak przyjęto to w naszej pracy, zjawisko wytrącania się części pyłów w przewodzie kominowym nie ma wpływu na dokładność wyznaczonych wartości współczynników podziału  $\kappa$ . Zwrócenie uwagi na ten fakt wydaje się uzasadnione zwłaszcza dlatego, że pomimo wspomnianego braku bilansowania się metali, wiarygodne pozostają wartości wyznaczonych współczynników  $\kappa$ , mających charakteryzować stosunek masy metalu w początkowej fazie spalania węgla do masy tych zanieczyszczeń, jaka wchodzi do środowiska atmosferycznego.

Uzyskane wyniki badań składu frakcyjnego pyłów wskazują na znaczny udział frakcji drobnych w pyłe emitowanym z palenisk domowych. Dostyc duża rozpiętość udziału pyłu w poszczególnych zakresach frakcji emitowanego pyłu (wartości max. i min. w tab. 5) wskazuje, że istnieją różnice w składzie frakcyjnym pyłów w zależności od rodzaju paleniska. W emisjach pyłu z rozpatrywanych źródeł spalania udział pyłu zawieszzonego w ogólnej ilości emitowanego pyłu wyniósł od około 55 do 85%. Można przyjąć, że średni udział pyłu zawieszzonego (w przyjętej w pracy metodyce pomiarów były to pyły o wymiarze ziaren do 12  $\mu\text{m}$ ) stanowił około 75% ogólnej masy emitowanego pyłu. Warto zwrócić uwagę na duże podobieństwo składu frakcyjnego tych pyłów do pyłów emitowanych z kotłowni wyposażonych w urządzenia odpylające. O podobieństwie mogą świadczyć wyniki pomiarów przedstawione na rys. 3 [9]. Porównano wartości z tabeli 5 z danymi dotyczącymi składu frakcyjnego pyłów



Rys. 3. Rozkład frakcyjny pyłów emitowanych z palenisk domowych (▲) i pyłów z multicyklonu ciepłowni przemysłowej (linia)

Size distribution of PM emitted from home furnaces (▲) and PM from multicyclon in industry heating plant (line)



Rys. 4. Zdjęcia mikroskopowe pyłów: (a) zatrzymanych w multicyklonie ciepłowni przemysłowej, (b) emitowanych z palenisk domowych (zdjęcia udostępnione przez W. Wilczyńską-Michalik i M. Michalika)

Microscopic photograph of PM: (a) from multicyclon in industry heating plant, (b) emitted from home furnaces (picture provided by W. Wilczyńska-Michalik i M. Michalik)

emitowanych z kotłowni przemysłowej w zakładach papierniczych, posiadającej kocioł OSR-32, w której emitor wyposażony był w multicyklon. Z danych na rysunku wynika, że udział frakcji pyłu o wielkości cząstek do 15  $\mu\text{m}$  emitowanych z tej kotłowni wynosił ok. 70%, udział zaś podobnych frakcji pyłów emitowanych z palenisk domowych wynosił 75%.

Możliwość porównania morfologii pyłów emitowanych z palenisk domowych i pyłów ze spalania węgla w elektrociepłowni dają zdjęcia (Rys. 4) pyłów wykonane z użyciem mikroskopu skaningowego. Zdjęcie pyłów z paleniska domowego zaskakuje zwłaszcza tym, że wśród widocznych na nim cząstek pyłu dominują bardzo drobne struktury morfologiczne, o rozmiarach rzędu pojedynczych mikrometrów lub ułamków mikrometra. Ziarna są najczęściej nieregularne, o rozwiniętej powierzchni, co sprzyja sorpcji i kondensacji zanieczyszczeń. Pyły emitowane z ciepłowni są zwykle kuliste, o średnicy ziaren od ułamka mikrometra do około 3–5  $\mu\text{m}$ . Ich powierzchnie są bardziej gładkie niż pyłów emitowanych z palenisk domowych.

Uzyskane wyniki pomiarów emisji, odnoszące się do indywidualnych palenisk domowych, pozwoliły stwierdzić, że paleniska te nie stanowią jednolitego rodzaju źródeł emisji pyłu i metali. Rozpatrywany w pracy rodzaj źródeł ciepła nie powinien być traktowany jako źródło emisji pyłów zwłaszcza o dużych średnicach cząstek. Udział frakcji drobnych jest na tyle duży, że zasięgi emitowanych pyłów i zawartych w nich metali mogą być znaczne.

## LITERATURA

- [1] Andrzejewski R., W. Gutowski: *Fizyczne własności pyłów*, Wyd. Śląsk, Katowice 1968.
- [2] Cyklis P., W. Szewczyk: *Niska emisja pochodząca ze spalania paliw stałych w lokalnych źródłach ciepła i możliwości jej ograniczenia*, Arch. Środ., 3–4, 19–37 (1994).
- [3] *Gospodarka paliwowo-energetyczna w latach 1997 i 1998*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 1999.
- [4] Graedel T.E., T.S. Bates, A.F. Bouwman, D. Cunnold, J. Dignon, I. Fung, D.J. Jacob, B.K. Logan, G. Marland, P. Middleton, J.M. Pacyna, M. Placet, C. Veldt: *A compilation of inventories of emissions to the atmosphere*, Global Biochemical Cycles, 1, 1–26 (1993).
- [5] Hławiczka S.: *Emisja metali do powietrza z procesów energetycznego wykorzystania paliw w Polsce. I. Spalanie węgla kamiennego*, Ochrona Powietrza i Probl. Odpadów, 6, 143–145 (1994).
- [6] Hławiczka S.: *Emisja metali do powietrza z procesów energetycznego wykorzystania paliw w Polsce. II. Spalanie węgla brunatnego, koksu, gazu, oleju opałowego, drewna*, Ochrona Powietrza i Probl. Odpadów, 6, 5–8 (1995).
- [7] Hławiczka S.: *Quantitative assessment of heavy metals emission in Poland*, Proc. UN/EMEP Workshop on European Monitoring, Beekbergen, Holandia 1995.
- [8] Hławiczka S.: *Emisje metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski. Prace dla potrzeb Protokołu Emisje Metali Ciężkich w ramach Konwencji*, Raport IETU, Katowice 1995.
- [9] Hławiczka S., M. Cenowski: *Analiza trendów zmian emisji pyłu i metali do powietrza oraz badania własności pyłów z różnych kategorii źródeł*, Raport IETU, Katowice 1996.
- [10] Hławiczka S.; *Ocena emisji metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski. Cz. I. Rodzaje i systemy inwentaryzacji emisji*, Arch. Ochr. Środ., 4, 77–89 (1998).
- [11] Hławiczka S.; *Ocena emisji metali ciężkich do powietrza z obszaru Polski. Cz. II. Emisje w latach 1980–1995*, Arch. Ochr. Środ., 4, 91–108 (1998).



- [12] Hławiczka S.: *Prognoza krajowej emisji metali ciężkich do powietrza w perspektywie roku 2010*, Problemy Ekologii, **4**, 131–135 (1999).
- [13] Jaworski W., M. Popiołek, S. Rzepa, G. Kaczmarzyk, A. Tramer, M. Sekuła: *Niska emisja spowodowana użytkowaniem węgla w gospodarce komunalnej – drogi jej ograniczenia*, Karbo-Energochemia-Ekologia, **1**, 21–5 (1992).
- [14] Kubica K., J. Rańczak, K. Wilkosz: *Paliwa stałe i urządzenia grzewcze stosowane w ogrzewnictwie w aspekcie regulacji ekologicznych*, Mat. Konf. Nauk.-Techn. „Spalanie Węgla '99”, Ustroń 1999.
- [15] Koniecznyński J., A. Pason, P. Górka: *Wskaźniki emisji metali pierwiastków śladowych przy spalaniu węgla*, Ochrona Powietrza, **4**, 83–86 (1990).
- [16] Koniecznyński J., A. Pason-Koniecznyńska: *Scalony wskaźnik emisji substancji zanieczyszczających powietrze w procesie spalania węgla*, Arch. Ochr. Środ., **1**, 29–40 (1999).
- [17] Mniszek W., U. Zielonka, N. Masny: *Zastosowanie hopkalitu jako sorbentu przy oznaczaniu par rtęci w powietrzu atmosferycznym*, Chem. Anal., **36**, 483–491 (1991).
- [18] Mniszek W., U. Zielonka: *Emisja rtęci z elektrowni węglowych*, Ochrona Powietrza, **3**, 66–69 (1992).
- [19] Mniszek W.: *Określanie emisji rtęci ze źródeł przemysłowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Chemia, zeszyt 133, Gliwice 1995.
- [20] Pacyna J.M.: *Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami*, Prace Naukowe Inst. Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Seria: Monografie, nr 17, Wrocław 1980.
- [21] Pacyna J.M.: *Emission factors of atmospheric elements*, [in:] *Toxic metals in the atmosphere*, Edited by J.O. Nriagu, C.I. Davidson, copyright by John Wiley and Sons Inc., New York 1986.
- [22] Pacyna J.M., T.E. Graedel: *Atmospheric emissions inventories: status and prospects*, Ann. Rev. Energy Environ., **20**, 265–300 (1995).
- [23] Pacyna J.M., E. Lindgren: *Chemical mass balance*, [in:] *Airborne particulate matter*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995.
- [24] Standard ASTM D-3684-78, *Standard test method for total mercury in coal by the oxygen bomb combustion*.
- [25] Standard ASTM D-3683-89, *Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption*.
- [26] Standard EN 1483, *Water quality – determination of mercury*.
- [27] Swaine D.J., F. Goodarzi: *Environmental aspects of trace elements in coal*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1995.

Wpłynęło: 20 czerwca 2000, zaakceptowano do druku: 8 grudnia 2000.