



Geochemia pierwiastków śladowych w popiele lotnym pochodzącym z elektrowni opalanych węglem brunatnym

Geochemistry of trace elements in fly ashes from lignite fired power stations

*Dominika DOLNÍČKOVÁ¹⁾, Jarmila DROZDOVÁ²⁾, Konstantin RACLAVSKÝ³⁾,
Dagmar JUCHELKOVÁ⁴⁾*

¹⁾ Ing.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava
17.listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: dominika.jaroscakova.st@vsb.cz, tel.: (+420) 597 329 319

²⁾ Ing.; Energy Units for Utilization of non Traditional Energy Sources (ENET), VŠB – Technical University of Ostrava
17.listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: jarmila.drozdova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 464

³⁾ Prof. Ing., CSc.; Energy Units for Utilization of non Traditional Energy Sources (ENET), VŠB – Technical University of Ostrava
17.listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: konstantin.raclavsky@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 430

⁴⁾ Prof. Ing., Ph.D.; Energy Units for Utilization of non Traditional Energy Sources (ENET), VŠB – Technical University of Ostrava
17.listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: dagmar.juchelkova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 175

Streszczenie

Celem niniejszego artykułu jest omówienie zachowania się pierwiastków śladowych w popiele lotnym otrzymanym z ośmiu elektrowni, które wykorzystują węgiel brunatny i stosują kotły tego samego typu.

Zachowanie się pierwiastków śladowych w popiele lotnym zostało określone metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadzono dwie analizy w każdym roku, a średnia tych dwóch wartości została wykorzystana do oszacowania zmian zawartości pierwiastków śladowych w popiele lotnym w czasie. Wartości współczynnika korelacji obliczono w odniesieniu do średnich dla poszczególnych elektrowni.

Słowa kluczowe: popiół lotny, pierwiastki śladowe, węgiel brunatny, geochemia, korelacja, stopień wzbogacenia

Summary

The aim of this article is to discuss the behaviour of trace elements in fly ashes obtained from eight power plants which utilize lignite in boilers of the same type.

Behaviour of trace elements in fly ashes was studied by means of X-ray fluorescence spectroscopy. Two analyses were performed per year, and median of these two values was used for evaluation of changes in the time series of trace element concentrations in fly ashes. The values of correlation coefficient were calculated from corresponding medians for individual power plants.

Keywords: fly ash, trace elements, lignite, geochemistry, correlation, relative enrichment factor

Wprowadzenie

Próby poprawy stanu środowiska w czasie pracy elektrowni zainicjowały wprowadzenie bardziej restrykcyjnych przepisów dotyczących ograniczenia emisji metali ciężkich do atmosfery (załącznik II do Europejskiej Dyrektywy Spalania Odpadów 2000/76/EC). Rygorystyczne wymagania zostały przyjęte dla produktów pośrednich ze spalania węgla, które wykorzystywane są w budownictwie i do produkcji materiałów stosowanych w rekultywacji terenów. Jakość paliwa określana przez zawartość popiołu, ciepło spalania oraz zawartość siarki, stanowi jeden z kluczowych parametrów decydujących o spełnieniu wymagań dyrektywy. Elektrownie opalane węglem brunatnym obsługiwane przez firmę CEZ wykorzystują węgiel dostarczany przez Severoceske Doly (Północnoczeskie Kopalnie), Chomutov (Kopalnia Nastup Tusimice oraz Kopalnia Bilina), węgiel ze złoża Most (część Zagłębia Północnoczeskiego) eksploatowany przez Spółkę Węglową Litvinov oraz Spółkę Węglową Vrsany. Elektrownia

Introduction

Attempts to improve protection of environment during power station initiated the introduction of more strict regulations of limits for emissions of heavy metals into atmosphere (Annex II of the EU Waste Incineration Directive 2000/76/EC). The more strict requirements for properties are applied also for the by-products of coal combustion used in construction industry and for production of substrates for land reclamation. Fuel quality which is determined mostly by ash content, gross calorific value and sulphur concentration represents one of the key parameters decisive for meeting the legislative requirements. Lignite-fired power stations in the Czech Republic are currently burning lignite supplied by Severoceske Doly (Northern Bohemian Mines) Chomutov (The Mine Nastup Tusimice and The Mines Bilina), lignite from the Most Basin (part of Northern Bohemian Lignite Basin) exploited by Litvinov Coal Co. and Vrsany Coal Co. Only one power plant (marked T) uses lignite from the Soko-

Tisova jest jedyną, która wykorzystuje węgiel z Zagłębia Sokolov. Dla porównania zmian zawartości pierwiastków śladowych w popiele w okresie od 1997 do 2010 wybrano elektrownie kompanii CEZ o takiej samej charakterystyce kotłów o mocy wyjściowej 110 lub 220 MW oraz wyposażone w elektrofiltr (ESP).

Zawartość pierwiastków śladowych w popiele lotnym zależy od kilku czynników: rodzaj paliwa, proces spalania, występowanie głównych pierwiastków w składnikach organicznych i nieorganicznych paliwa, warunki spalania, mechanizmy parowania-kondensacji, wielkość ziaren popiołu (Jegadeesan et al., 2008; Querol et al., 1995; Singh et al., 2011; itd.). Spadek zawartości popiołu w paliwie nie wpływa na ilość emitowanych cząsteczek pyłu (Meij i inni, 1985). Powyżsi autorzy wykazali, że najważniejszym parametrem jest rezystywność popiołu. Gdy rezystywność, jest wysoka warstwa pyłu zachowuje się jak izolator, natomiast w przypadku niskiej rezystywności warstwa pyłu jest trudna do usunięcia. Dominującym czynnikiem jest zawartość siarki w węglu. Pozytywnie na wydajność odpylania wpływa zależność: $S \gg Na > Fe, K$, natomiast negatywnie $Ca, Mg > Si$ i Al (Meij i inni, 1985; Meij i inni, 2004). Ogólnie można powiedzieć, że krytyczny staje się moment, gdy S (w węglu) $< 0,4-0,6\%$ oraz gdy $Na_2O + K_2O < 1-1,5\%$ i/lub $MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + CaO > 85\%$ (w stosunku do popiołu).

Celem niniejszego artykułu jest omówienie zachowania się pierwiastków śladowych w popiele lotnym otrzymanym z ośmiu elektrowni, które wykorzystują węgiel brunatny i stosują kotły tego samego typu.

Metoda

Zachowanie się pierwiastków śladowych w popiele lotnym zostało określone metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadzono dwie analizy w każdym roku, a średnia tych dwóch wartości została wykorzystana do oszacowania zmian zawartości pierwiastków śladowych w popiele lotnym w czasie. Wartości współczynnika korelacji obliczono w odniesieniu do średnich dla poszczególnych elektrowni.

Pierwiastki śladowe w węglu

Pierwiastki śladowe w węglu: to As, Ag, Ba, Be, B, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sn, Sb, Se, Tl, Th, U, V oraz Zn stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska. Badania pokazały, że rozkład i zawartość pierwiastków śladowych w składnikach organicznych i nieorganicznych wpływa na jakość półproduktów spalania węgla (Xu i inni, 2003). Pierwiastki śladowe w węglu można spotkać zarówno jako główne jak i śladowe składniki minerałów, jak również jako zaadsorbowane pierwiastki we frakcjach nieorganicz-

lov Lignite Basin. For the purposes of comparison of changes in concentrations of trace elements in fly ash during period 1997 – 2010 there were selected the power plants operated by the same company, with the same type of boiler which have output 110 or 220 MW and are equipped by electrostatic precipitator (ESP).

The concentration of elements in fly ash depends on several factors, including the type of fuel, combustion processes, the association of major elements with the inorganic and organic components of the fuel, the combustion conditions, volatilization–condensation mechanisms, and the particle size distribution of the ash (Jegadeesan et al., 2008; Querol et al., 1995; Singh et al., 2011; etc.). The decrease of ash content in fuel does not influence the amount of emitted dust particles (Meij et al., 1985). These authors report that the most important parameter is the resistivity of the ash. Where there is high resistivity the dust layer will act as an insulator and where there is low resistivity the dust layer is difficult to remove. The dominating factor is the sulphur content of the coal. The collection efficiency is influenced positively where $S \gg Na > Fe, K$ and negatively by $Ca, Mg > Si$ and Al (Meij et al., 1985). In general, it can be said that it becomes critical if S (in coal) $< 0.4-0.6\%$ and if $Na_2O + K_2O < 1-1.5\%$ and/or $MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + CaO > 85\%$ (applies for the ash).

The aim of this article is to discuss the behaviour of trace elements in fly ashes obtained from eight power plants which utilize lignite in boilers of the same type.

Methods

Behaviour of trace elements in fly ashes was studied by means of X-ray fluorescence spectroscopy. Two analyses were performed per year, and median of these two values was used for evaluation of changes in the time series of trace element concentrations in fly ashes. The values of correlation coefficient were calculated from corresponding medians for individual power plants.

Trace elements in coal

Trace elements in coal, including As, Ag, Ba, Be, B, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sn, Sb, Se, Tl, Th, U, V, and Zn, are considered as potential environmental hazardous trace elements. Studies showed that the distributions and concentrations of trace elements in organic and inorganic components impact the quality of coal combustion by-products (Xu et al., 2003). Trace elements in coal can be found either as main or trace components of discrete minerals or as adsorbed elements in in-

nych podczas, gdy w organicznych frakcjach występują one w postaci związków metaloorganicznych, wiązań chelatowych lub związków jonowymiennych (Baruah i inni, 2003; Lewińska-Preis i inni, 2009).

Pierwiastki śladowe obecne w węglach mogą posiadać różne powinowactwo do substancji nieorganicznych lub materii organicznej. Niektóre pierwiastki (Be) mogą rozdzielać się pomiędzy organiczne (30%) i nieorganiczne części (70%). Zn, Co, Li, Mn, Ni, Pb i V są stuprocentowo powiązane z częścią mineralną w węglach, natomiast Cd, Cr i Cu stuprocentowo z materią organiczną (Lewińska-Preis i inni, 2009). Powinowactwo pierwiastków śladowych do substancji nieorganicznej bądź organicznej w węglu zostało zbadane przez Xu i innych (2003). Najczęściej spotykane formy występowania pierwiastków śladowych zostały wykazane przez Xu i in. (2003)

Elementy wykazujące nieorganiczne powinowactwo w węglu:

- w minerałach ilastych i skaleniu: As, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y i REE (pierwiastki ziem rzadkich),
- w siarczku żelaza: As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, W i Zn,
- w siarczku: sfaleryt – Cd, Zn, claustalit – Hg, Se, Pb i galenit – Se,
- w węglanach: Ca, Co, Mn, Zn,
- w siarczanie: Ba, Ca, Fe and S,
- w fosforanach: As,
- w minerałach ciężkich (tourmalin): B.

Węgiel z Kopalni Północnoczeskich w Chomutowie (Kopalnia Bilina i Kopalnia Nastup Tusimice) zawiera odpowiednio 1 % wagowy siarki całkowitej i 0,6–0,7% wagowych siarki pirytovej, zawartość popiołu mieści się w zakresie od 13 do 29%. Zawartości pierwiastków śladowych w węglach wzbogaconych z Kopalni Północnoczeskich wynoszą: As – 6,9, Ba – 208, Be – 2, Cd – 4,46, Co – 10, Cr – 63, Cu – 16, Hg – 0,21, Pb – 14, Se – 1,18, Zn – 48, V – 48 mg/kg w suchej masie paliwa. Średnia zawartość popiołu w węglu z Zagłębia Most wynosi 33% wagowe, maksymalna wartość to 37 % wagowych, zawartość siarki całkowitej waha się od 1.8 do 2.2 % wagowych.

Średnie zawartość As w węglu w świecie (Clark) dla węgla kamiennych i brunatnych wynoszą odpowiednio $9,0 \pm 0,8$ i $7,4 \pm 1,4$ mg/kg (Yudovich i Ketris 2005). Światowa średnia zawartość Se w węglu dla węgla kamiennych i brunatnych wynosi odpowiednio $1,6 \pm 0,1$ i $1,0 \pm 0,15$ mg/kg (Yudovich i Ketris 2006). Stężenia Cd w Północnoczeskim węglu są cztery razy wyższe niż wartość Clarke'a (1,2 mg/kg) (Yudovich i Ketris (2009). Podobna sytuacja występuje również w przypadku Cr (16 mg/kg) i V

organic fraction while in organic fraction they occur as organometallic, chelate, or ion-exchange compounds (Lewińska-Preis et al., 2009).

Trace elements present in coals can have different affinity to inorganic substances or to organic matter. Some elements (Be) can be distributed between organic (30%) and inorganic parts (70%) and some elements. Zn, Co, Li, Mn, Ni, Pb, and V are bound entirely (100%) to mineral matter in coals while Cd, Cr, and Cu are bound 100% to organic matter (Lewińska-Preis et al. 2009). The affinity of trace elements to the inorganic or organic matrix in coal was studied by Xu et al. (2003). The most common forms of occurrence of trace elements were reported by Xu et al. (2003):

Elements showing inorganic affinity in coal:

- in clay minerals and feldspars: As, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y and REEs (rare earth elements),
- in iron sulphides: As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, W and Zn,
- in sulphides: sphalerite – Cd, Zn, clausthalite – Hg, Se, Pb and galenite – Se,
- in carbonates: Ca, Co, Mn, Zn,
- in sulphates: Ba, Ca, Fe and S,
- in phosphates: As,
- in heavy minerals (tourmaline): B.

Coal from the Northern Bohemian Mines, Chomutov (the Mine Bilina and the Mines Nastup Tusimice) contains approximately 1 wt.% of total sulphur and approximately 0.6–0.7 wt.% of pyritic sulphur, content of ash ranges from 13 to 29 %. The concentrations of trace elements in sorted coals from the catalogue of the Northern Bohemian Mines are: As – 6.9, Ba – 208, Be – 2, Cd – 4.46, Co – 10, Cr – 63, Cu – 16, Hg – 0.21, Pb – 14, Se – 1.18, Zn – 48, V – 48 mg/kg in dry matter of fuel. The average content of ash in coal from the Most Basin is 33 wt.%, maximum value is 37 wt.%, concentration of total sulphur varies from 1.8 to 2.2 wt.%.

The world average As concentrations in coals (coal Clarke value of As) for the bituminous coals and lignites are 9.0 ± 0.8 and 7.4 ± 1.4 mg/kg, respectively. The world average Se content in coals (coal Clarke value of Se) for hard coals and brown coals are 1.6 ± 0.1 and 1.0 ± 0.15 mg/kg, respectively. Concentrations of Cd in North-Bohemian coal are four times higher than value of coal Clarke value (1.2 mg/kg) according Ketris and Yudovich (2009). The similar situation exists also for Cr (16 mg/kg) and V (25 mg/kg).

(25 mg/kg). Stężenia Pb i Zn w węglu Północnoczeskim są w przybliżeniu dwa razy wyższe niż Clarke'a (Pb – 7.8 mg/kg i Zn – 23 mg/kg).

Pierwiastki śladowe w popiele lotnym

Wprowadzenie nowych (bardziej restrykcyjnych) limitów emisji do powietrza polepsza warunki ochrony atmosfery, ale również powoduje wyższe wymagania dotyczące wykorzystania odpadów i zastosowania węgla energetycznego o lepszych parametrach jakościowych (niższa zawartość popiołu, siarki itd.). Zmiana zawartości pierwiastków śladowych w latach 1997-2010 została przedstawiona w Tabeli 1. Spadek zawartości Ba w czasie stwierdzono w przypadku 7 elektrowni, spadek stężenia Cr zaobserwowano w przypadku 5 elektrowni.

Zachowanie się pierwiastków w popiołach lotnych zbadano prowadząc analizę danych eksperymentalnych osobno dla każdej z ośmiu elektrowni. Współczynnik korelacji Spearman'a (z poziomem istotności 0,05) został użyty w celu wyrażenia zależności korelacji. Współczynnik korelacji Spearman'a jest niezawodny, posiada niską czułość dla wartości skrajnych jak również dla zestawów danych, które nie spełniają warunków rozkładu normalnego. Korelacja została określona

Concentrations of Pb and Zn in North-Bohemian coal are approximately two times higher than Clarke values for coal (Pb – 7.8 and Zn – 23 mg/kg).

Trace elements in fly ash

The introduction of the new (more strict) maximum allowable limits in the protection of atmosphere, and in the field of waste management requires utilization of energy coal of better quality (lower content of ash, sulphur etc.). The changes in concentrations of elements during period from 1997 to 2010 were studied by means of time sequences. The results are listed in the Table 1. The decrease of Ba concentrations in dependence of time appeared for 7 power plants, the decrease of Cr concentrations can be observed for 5 power plants.

The behaviour of elements in fly ashes was studied by means of exploratory data analysis (EDA) separately for eight power plants. The Spearman correlation coefficient (with significance level of 0.05) was used for expression of correlation relationship. The Spearman correlation coefficient is robust, and it has low sensitivity for outliers as well as for data sets which do not meet the assumption of the normal distribution. The correlation was determi-

Tabela 1
Zmiany zawartości pierwiastków śladowych w popiołach lotnych w latach 1997–2010

Table 1
The changes of concentrations of trace elements in fly ashes in the period 1997–2010

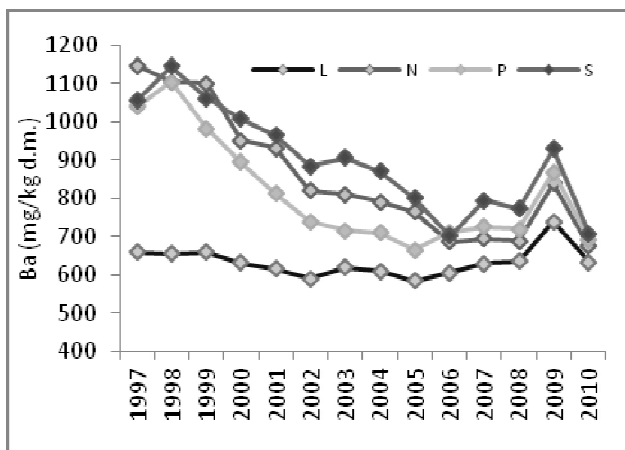
Kopalnia Coal Mining	Bilina	Mines Nastup Tusimice			Most Basin			Sokolov
Elektrownia Power Plant	L	N	P	S	M	R	V	T
As	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↑
Ba	—	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Be	—							
Co	—							
Cr	—	↓	↓	↓	—	—	↓	↓
Cu	↓	↑	↑	—	↓	—	↓	↓
Hg	—	↓	↑	—	↑	—	—	↓
Ni	—	↑	↑	↑	↓	—	—	↓
Pb	↓	↓	↑	—	—	—	—	—
V	↑	—	—	↓	—	—	—	↓
Zn	↓	↓	↑	↓	↓	—	—	—
R _n	139	73	126	54	99	86	72	103

Wyjaśnienie:

↑ – wzrost,
↓ – spadek,
— – bez wyraźnego trendu,
R_n – ilość ważnych korelacj

Explanations:

↑ – Increase,
↓ – Decrease,
— – Without clear trend,
R_n – Number of valid correlations



Rys. 1
Zmiany zawartości Ba w popiele lotnym
w latach 1997–2010

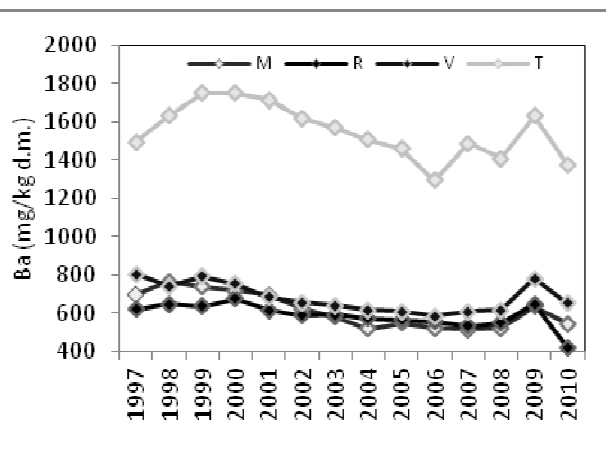


Fig. 1
Changes of Ba concentrations in fly ashes
during period 1997–2010

dla następujących pierwiastków: As, B, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn; tlenków: CaO, Na₂O, K₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MnO, SO₃ oraz dla niespalonego węgla. W Tabeli 2 zestawiono współczynniki korelacji pomiędzy zawartościami pierwiastków śladowych oddzielnie dla każdej z ośmiu elektrowni. Z tabeli wynika, że większość istotnych współczynników korelacji została stwierdzona dla popiołów lotnych z elektrowni L, P i T.

Największa liczba istotnych współczynników korelacji została stwierdzona w przypadku następujących pierwiastków śladowych: Pb (76/32), Ba (69/40), As (67/36), Cr (60/33), Zn (57/24), Mo (57/29), Cu (57/18), Hg (54/15), Ni (49/13), V, (42/10), Be (40/12), Mn (38/10), Cd (33/10), Co (20/6), B (18/3), Sn (15/7). Pierwsze liczby w nawiasach oznaczają korelację pomiędzy pierwiastkami śladowymi, liczby po kresce ukośnej odpowiadają korelacji pomiędzy pierwiastkami śladowymi a tlenkami jak również pomiędzy samymi tlenkami. Niektóre zależności korelacyjne nie mają związku z interpretacją geochemiczną zachowania się pierwiastków podczas procesu spalania. Z wartości błędów względnego (odchylenie wartości) przedstawionych w Tabeli 2 i wartości współczynnika korelacji wynika, że niektóre związki są spowodowane przez charakterystykę analizowanych danych. As, Zn i Hg posiadają odpowiednio wyższe odchylenie wartości i tym samym również wyższą liczbę korelacji. Współczynniki korelacji pomiędzy wariancją a liczbą korelacji są następujące As – 0,54, Hg – 0,66, Zn – 0,77). Przeciwnie natomiast jest z Be, Ni i Co, które mają stosunkowo podobne wartości błędów względnego i w ten sposób dostarczają one tylko kilku współzależności. Nie stwierdzono zależności między wariancją i liczbą korelacji w przypadku Pb.

Singh i inni (2011) dowiedli zależności pomiędzy glinem i pierwiastkami As, Zn, Mo, Ni, Rb, Cr,

ned for following trace elements: As, B, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn; oxides: CaO, Na₂O, K₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MnO, SO₃ and unburned carbon. The Table 2 lists the numbers of valid correlations between trace elements separately for eight power plants. It is apparent that largest numbers of correlations were found in fly ashes from the power plants L, P and T.

The highest numbers of correlations were found for following trace elements: Pb (76/32), Ba (69/40), As (67/36), Cr (60/33), Zn (57/24), Mo (57/29), Cu (57/18), Hg (54/15), Ni (49/13), V, (42/10), Be (40/12), Mn (38/10), Cd (33/10), Co (20/6), B (18/3), Sn (15/7). The first number in parenthesis means correlations between trace elements, the number after slash is corresponding to the correlation between trace elements and oxides as well as between oxides mutually. Some correlation dependences do not have relationship to the geochemical interpretation of behaviour of elements during combustion processes. From the values of relative error (variance of values) listed in the Table 2 and the numbers of correlations it results that some relationships are caused by characteristics of analyzed data. As, Zn and Hg have relatively higher variance of values and thus also higher number of correlations. Correlation coefficients (r) calculated for relationships between variance and number of correlations are following: As – 0.54, Hg – 0.66, Zn – 0.77). On the contrary, Be, Ni and Co have relatively similar values of relative error and thus they provide only few correlations. The dependence between variance and number of correlations was not found for Pb.

Singh et al. (2011) reported dependence between aluminium and elements As, Zn, Mo, Ni, Pb, Rb, Cr,

Tabela 2
Mediana wartości koncentracji pierwiastków śladowych
w popiołach lotnych w okresie od 1997 do 2010
z wartości błędu względnego (%)

Table 2
The median values of trace elements concentrations in fly
ashes (mg/kg) in the period from 1997 to 2010 with
values of relative error (%)

Kopalnia Coal Mine	Elektrownia Power Plant	As		Ba		Be		Co		Cu		Cr	
		Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%
Bilina	L	29.75	37.85	630	6.08	4.05	45.82	46.28	23.98	112	9.13	232	12.90
DN Tusimice	N	59.35	66.35	815	20.16	5.30	36.37	42.30	17.21	104	11.87	152	6.11
	P	65.30	26.63	733	19.39	4.53	40.95	43.21	23.43	106	13.64	155	10.83
	S	108.00	12.98	895	15.21	5.87	30.02	45.94	23.67	120	7.85	162	8.01
Most Basin	M	116.75	24.20	603	15.11	7.09	40.42	40.52	30.63	87	71.30	177	8.70
	R	49.68	42.52	593	10.75	5.31	40.47	37.04	24.05	83	8.91	175	7.33
	V	60.00	25.39	653	11.83	5.42	45.05	40.01	21.99	92	8.45	172	7.55
Sokolov Basin	T	134.50	41.39	1538	9.15	19.4	33.15	74.09	24.70	372	24.63	198	13.37
	Clarke					9.4		32		92		100	

Tabela 2 (cd.)

Table 2 (cont.)

Kopalnia Coal Mine	Elektrownia Power Plant	Hg		Ni		Pb		V		Zn	
		Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%	Mediana Median	%
Bilina	L	0.043	46.19	138	8.89	42.75	13.08	351	48.66	191	3.56
DN Tusimice	N	0.106	31.30	110	16.09	34.25	29.04	287	73.78	184	44.72
	P	0.018	89.93	104	17.78	25.07	37.10	276	68.11	123	44.03
	S	0.014	32.97	127	9.03	47.27	15.54	299	78.91	263	15.14
Most Basin	M	0.115	78.04	90	22.27	56.25	18.06	309	50.81	159	15.98
	R	0.095	50.90	81	7.05	56.75	18.44	290	53.62	156	12.72
	V	0.039	53.99	102	9.82	39.01	23.83	302	56.37	144	18.07
Sokolov Basin	T	0.561	76.92	102	15.99	39.32	37.23	591	67.80	139	19.79
	Clarke			76		47		155		140	

Wyjaśnienia:

Wartości Clarke'a badanych pierwiastków w popiele węglowym według Kertis'a i Yudovich'a (2009)

Explanations:

Clarke values of the investigated elements in coal ash by Kertis and Yudovich (2009)

V, Ba, Sr i metalami ziem rzadkich, co wskazuje na możliwości ich łączenia z glinem tworząc tym samym krzemiany. Singh i inni (2011) opisali ważne związki korelacyjne również dla Fe_2O_3 z Mn ($r = 0,96$) i Zn ($r = 0,847$). W badanej próbce popiołu lotnego odnaleziono związek korelacyjny pomiędzy Ba i tlenkami żelaza (6 z 8 przypadków), który również został opisany przez Singh'a i innych (2011). Bar tworzy taką samą ilość korelacji (6) również z Al_2O_3 , co wskazuje na możliwość asocjacji z krzemianem glinu i oprócz tego tworzy 7 korelacji z siarką. Bar dostarcza największej ilości ważnych korelacji czego dowiedziono w toku badania próbek. Ponadto K_2O , niespalony węgiel, Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SO_3

V, Ba, Sr and REEs that is indicating the possibilities of their association with aluminium silicate minerals. The important correlation relationships were described by Singh et al. (2011) also for Fe_2O_3 with Mn ($r = 0.96$) and Zn ($r = 0.84$). In the studied sample set of fly ashes, correlation relationships between Ba and iron oxides were found (6 from 8 cases) which was also described by Singh et al. (2011). Barium forms the same number of correlations (6) also with Al_2O_3 which indicates its possible association with aluminium silicate minerals and besides it, it forms 7 correlations with sulphur. Barium provides the highest number of important correlations in the studied set of samples. Besides K_2O , unburned carbon, Al_2O_3 , Fe_2O_3

posiadają pięć ważnych korelacji z Zn i sześć korelacji z Be i Hg. Arsen zapewnia ważne korelacje z Fe_2O_3 w popiele lotnym z sześciu elektrowni (za wyjątkiem elektrowni R i V). Zależność korelacji pokazuje rozpowszechnione połączenie As i siarczków zawartych w węglu. W dodatku As cechuje dodatnia korelacja z Pb w popiele lotnym pochodzącym z sześciu elektrowni (wyłączając elektrownie R i S). Badania na temat podziału metali śladowych (As i Pb) podczas spalania węgla pokazały ich wzbogacenie w cząsteczki popiołu lotnego, przede wszystkim ze względu na adsorpcję tlenków żelaza i krzemianów (Jegadeesan i inni 2008).

Chrom zawiera 7 ważnych korelacji z Na_2O i 6 z TiO_2 , co jest związane z występowaniem Cr w minerałach ilastych i skaleniach w węglu. Spośród pierwiastków śladowych chrom posiada korelację jedynie z V (5). Wiązanie Pb w minerałach ilastych i skaleniach udowodniono również dzięki ważnej korelacji pomiędzy Pb i K_2O , której obecność stwierdzono w popiołach lotnych ze wszystkich elektrowni. Spośród pierwiastków śladowych Pb posiada korelację z Zn w popiele lotnym z 5 elektrowni, które spalają węgiel z Obszaru Mosin i Kopalni Nastup Tusimice. Cynk dostarcza 6 ważnych korelacji z SO_3 . Nikiel posiada ważną współzależność z Cu (7), Mn (6) i Cd (6) za wyjątkiem popiołu lotnego z elektrownie Pocerady i Tusimice. Wanad tworzy 6 ważnych korelacji z Cu oprócz popiołów lotnych z elektrowni N i S. Najniższa liczba statystycznie znaczących związków została odnaleziona dla popiołów lotnych z elektrowni S, co spowodowane jest względnie podobną wariancją analizowanych danych (Tab. 2).

Stopień wzbogacenia

Maij (1994), Meij i Winkel (2009) wprowadzili pojęcie „stopień wzbogacenia” (relative enrichment – RE). Stopień wzbogacenia jest wyrażony następująco:

$$RE = \left(\frac{\text{zawartość w popiele/zawartość w węglu}}{\text{zawartość popiołu w węglu}/100} \right) *$$

Bazując na powyższym wskaźniku, pierwiastki można podzielić na trzy klasy. Podstawą klasyfikacji jest zachowanie się pierwiastków podczas procesu spalania w kotle i dalej w przewodach, podgrzewaczu powietrza i elektrofiltrach. Trzy klasy pokazano w Tab. 3. Klasa II jest podzielona na kolejne trzy podklasy. Te podklasy odnoszą się do stopnia lotności pierwiastków (Meij 1994, Mein i Winkel 2007, Goodarzi 2006). Względne wzbogacenie elementów w popiele lotnym obliczono dzięki wartościom mediany dla stężeń pierwiastków śladowych podczas okresu 1997 – 2010. Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Z Tabeli 3 wynika, że w porównaniu ze stopniem wzbogacenia pierwiastków zdefiniowanym przez

and SO_3 it has five important correlations with Zn and six correlations with Be and Hg. Arsenic provides important correlations with Fe_2O_3 in fly ashes from six power plants (with exception of the power plants R and V). This correlation dependence illustrates the prevalent bonding of As in sulphides contained in coal. In addition, As has positive correlation with Pb in fly ash from six power plants (except the power plants R and S). Studies on the partitioning behaviour of trace metals (As and Pb) during coal combustion have shown their enrichment in fly ash particles, primarily due to the adsorption on iron oxides and silicate matrix (Jegadeesan et al., 2008).

Chromium provides 7 important correlations with Na_2O and 6 with TiO_2 which corresponds to the bonding of Cr in clay minerals and feldspars in coal. From trace elements, chromium has correlation only with V (5). Bonding of Pb in clay minerals and feldspars is documented also by the important correlation relationship between Pb and K_2O which was proved in fly ashes from all power plants. From trace elements, Pb has correlation with Zn in fly ashes from 5 power plants which use coal from the Most Basin and coal from the Mines Nastup Tusimice. Zinc provides 6 important correlations with SO_3 . Nickel has important correlations with Cu (7), Mn (6) and Cd (6) with exception of fly ashes from the power plants R and S. Vanadium forms 6 important correlations with Cu with exception of fly ashes from the power plants N and S. The lowest number of statistically significant relationships was found for fly ashes from the power plant S what is caused by relative similar variance of analysed data (Table 2).

Relative enrichment

Meij (1994), Meij and Winkel (2009) introduced the term “relative enrichment” (RE). The relative enrichment factor (RE) is defined as:

$$RE = \left(\frac{\text{concentration in ash/concentration in coal}}{\text{content in coal}/100} \right) *$$

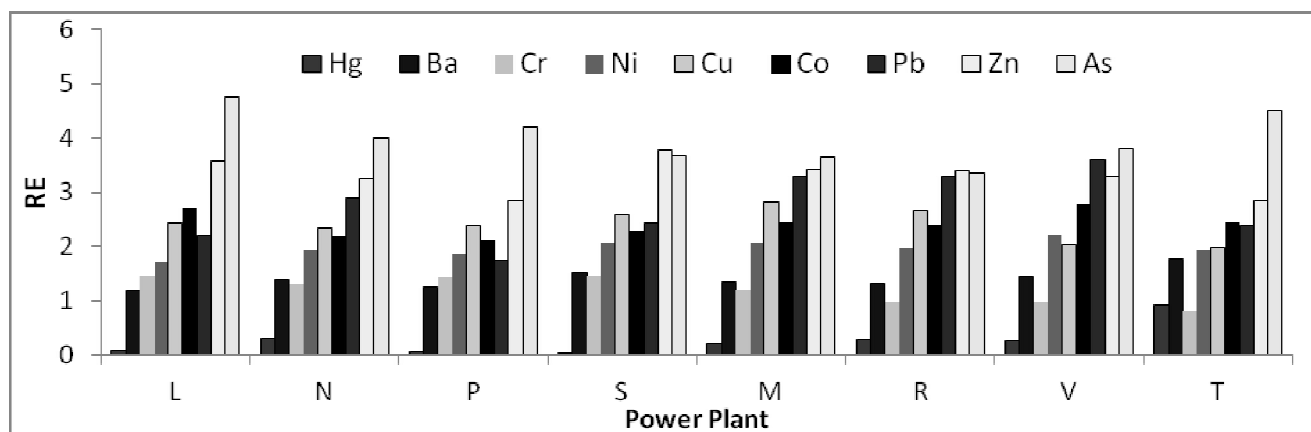
Based on the RE factor, elements can be grouped into three classes. The background of the classification is the behaviour of the elements during combustion in the boiler and further behaviour in the ducts, air preheater and electrostatic precipitators (ESP). The three classes are shown in Table 3. Class II is further divided into three subclasses. These subclasses refer to the degree of volatility of the element (Meij, 1994 and Goodarzi, 2006). The relative enrichment of elements in fly ashes was calculated from the median values for trace element concentrations in fly ashes during the period 1997 – 2010. The results are presented in the Table 3.

From the Table 3 it is apparent that in comparison with values of element enrichment defined by

Tabela 3
Stopień wzbogacenia (RE)

Table 3
Relative enrichment (RE)

Klasa Class	Popiół Fly ash	Zachowanie w instalacji Behaviour in installation		L	N	P	S	M	R	V	T	Wartość średnia Mean value
I	1	Nie lotne Not volatile										
IIa	1,3 < 2	Lotne w kotle, ale całkowita kondensacja w ESP na cząstkach popiołu Volatile in boiler, but complete condensation in ESP on the ash particles	Ba	1.20	1.39	1.25	1.52	1.35	1.32	1.46	1.78	1.41
	Cr		1.46	1.31	1.42	1.47	1.20	0.99	0.97	0.81	1.20	
IIb	2 < 4		Co	2.71	2.19	2.13	2.29	2.45	2.41	2.78	2.44	2.42
	Cu		2.42	2.34	2.38	2.58	2.82	2.65	2.02	1.99	2.40	
			Ni	1.71	1.93	1.88	2.07	2.07	1.96	2.21	1.95	1.97
			As	4.76	4.01	4.22	3.67	3.65	3.34	3.81	4.52	4.00
IIc	> 4		Pb	2.21	2.91	2.76	2.43	3.29	3.31	3.59	2.38	2.86
			Zn	3.57	3.24	2.83	3.78	3.43	3.41	3.29	2.83	3.30
III	< 1	Bardzo lotne, niektóre nie wykazują prawie żadnej kondensacji na cząstkach popiołu w ESP Very volatile, some to hardly any condensation on ash particles in ESP	Hg	0.08	0.31	0.05	0.04	0.21	0.28	0.26	0.93	0.27



Rys. 2
Stopień wzbogacenia (RE) pierwiastków w popiołach
lotnych dla 8 elektrowni

Fig. 2
Relative enrichment (RE) of elements in fly ash
for eight power plants

Meij'a i Winkela (2009) następujące pierwiastki różnią się: nikiel (1,97) w klasie IIb, ołów (2,86), cynk (3,30) i częściowo As (4,00) w klasie IIc. Ołów i cynk w badanej próbce mogą być związane w znacznych ilościach w gruboziarnistym popiele. W przypadku As jest on prawdopodobnie emitowany do atmosfery.

Wnioski

Zachowanie się pierwiastków w popiołach lotnych z opalanych węglem brunatnym elektrowni może być

Meij and Winkel (2009) following elements differ: nickel (1.97) in the class IIb, lead (2.86), zinc (3.30) and partly also As (4.00) in the class IIc. Lead and zinc in the studied sample set can be bound in substantial amounts in coarse-grained ash. In the case of As, it is probably emitted in the atmosphere.

Conclusions

The behaviour of elements in fly ashes from lignite-fired power plants can be effectively studied by

efektywnie badane dzięki określeniu związków korelacyjnych. Dane zostały otrzymane w wyniku przeprowadzenia rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej dla popiołów lotnych produkowanych przez osiem elektrowni o takim samym typie kotła. Węgiel brunatny spalany w tych elektrowniach jest wydobywany w trzeciorzędowych zagłębiach węglowych w Północno-zachodnich Czechach: Zagłębie Most i Sokolov. Wzajemna korelacja pierwiastków śladowych i związki pomiędzy pierwiastkami śladowymi a pierwiastkami głównymi (zawartości wyrażonymi w postaci tlenkowej) wskazuje na związanie pierwiastków śladowych w fazy mineralne w węglu. Zachowanie się tych pierwiastków podczas procesów spalania w zależności od ich geochemicznego charakteru może być określone przez stopień wzbogacenia. Wartości stopnia wzbogacenia pozwalają na uporządkowanie pierwiastków śladowych według ich lotności i zdolności kondensacji na cząsteczkach popiołu lotnego oddzielonych na elektrofiltrach. Dowiedziono, że ołów i cynk w badanych próbkach posiadają niższe wartości stopnia wzbogacenia (odpowiednio 2.9 i 3.3) w porównaniu z danymi literaturowymi. Meij i Winkel (2009) zaklasyfikowali te pierwiastki w podgrupy z względnym czynnikiem wzbogacenia wyższym niż 4. Wyjaśnienie niższych otrzymanych wartości opiera się na związaniu Pb i Zn w gruboziarnistym popiele. Zachowanie pierwiastków śladowych w popiele lotnym reprezentuje bardzo ważną informację z punktu widzenia potencjalnego zagrożenia dla środowiska. Lepsza wiedza dotycząca wiązania pierwiastków śladowych w fazy mineralne węgla i w popiół lotny może pozwolić na planowanie i wprowadzanie pomiarów technologicznych w przemyśle energetycznym.

Podziękowania

Ten artykuł został opracowany w ramach projektów badawczych Ministerstwa Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej: OpVaVpi ENET CZ. 1.05/2.1.00/03.0069 i LA 08050 Czech w ramach Międzynarodowej Agencji Energii w grupach roboczych WPF i FBC. Autorzy dziękują ORGREZ Ostrava za zgodę na użycie danych dotyczących popiołu lotnego.

means of correlation relationships. The data were obtained by X-ray fluorescence for fly ashes produced by eight power plants with the same type of boiler. Lignite burned in these power plants is exploited in coal basins of Tertiary age in North-West Bohemia (Czech Republic): Most Basin and Sokolov Basin. Mutual correlation relationship of trace elements and relationships between trace elements and major elements (expressed as oxides) indicate bonding of trace elements to the mineral phases in coal. The behaviour of elements during combustion processes in dependence of their geochemical character can be studied by the relative enrichment factor. The values of relative enrichment factor allow the arrangement of the trace elements according their volatility and ability of condensation on fly ash particles separated at electrostatic precipitators. It was found that lead and zinc in the studied sample set have lower values of relative enrichment factor (2.9 and 3.3 respectively) in comparison with literature data. Meij and Winkel (2009) ranged these elements into subgroup with relative enrichment factor higher than 4. The explanation of these relatively lower values of relative enrichment factor is bonding of Pb and Zn in coarse-grained ash. The behaviour of trace elements in fly ash represents important information from the point of view of potential environmental hazards. Better knowledge on bonding of trace elements in mineral phases of coal and in fly ash can help in planning and implementation of technological measures in energy industry.

Acknowledgements

This paper was supported by the research projects of the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic: CZ. 1.05/2.1.00/03.0069 OpVaVpi ENET and LA08050 Representation of the Czech Republic at the International Energy Agency in the working groups WPF and FBC. The authors thank ORGREZ Ostrava for the permission to use the data on fly ash.

Literatura – References

1. Goodarzi F. (2006): *Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants. Fuel.* 85, 1418-1427.
2. Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Pinto P.(2008): *Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. Fuel.* 87, 1887–1893.
3. Ketris, M.P., Yudovich, Y.E., (2009): *Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. International Journal of Coal Geology.* 78, 135–148.
4. Lewińska-Preis L., Fabianska M.J., Cmiel S., Andrzej Kita A. (2009): *Geochemical distribution of trace elements in Kaffioyra and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway. International Journal of Coal Geology.* 80, 211–223.
5. Meij R., Kooij J., Van Der Sloot H.A., Van Der Koppius-Odink J.M., Clement L.J. (1985): *Emissions and control of particulates of coal-fired power plants. Proceedings of the second US-Dutch International Symposium on Aerosols, Williamsburg, USA, Chapter 29, 427-440.*
6. Meij R. (1994): *Trace element behavior in coal-fired power plants. Fuel Processing Technology.* 39, 199–217.
7. Meij R., Winkel B.H. (2009): *Trace elements in world steam coal and their behaviour in Dutch coal-fired power stations: A review. International Journal of Coal Geology.* 77, 289-293.
8. Querol X., Fernández-Turiel J.L., López-Soler A. (1995): *Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. Fuel.* 74, 331–343.
9. Singh S., Ram L.S., Masto R.E., Santosh K. Verma S.K. (2011): *A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. International Journal of Coal Geology.* 87, 112–120.
10. Xu R., Yan R., Zheng C., Qiao Y. (2003): *Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. Fuel Processing Technology.* 85, 215–237.