

Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania

Tadeusz Olkusi

*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków,
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

Katarzyna Stala-Szlugaj

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

1. Wstęp

Węgiel, będący podstawowym surowcem energetycznym Polski, przez kilkadziesiąt lat postrzegany był jako bogactwo narodowe. Jego wydobycie, wzrastające z roku na rok, począwszy od końca II wojny światowej aż do przełomu lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku, było powodem do dumy wszystkich bez wyjątku rządów. Wzrastało wydobycie, zużycie oraz eksport. Obecnie sytuacja zmieniła się diametralnie. Węgiel postrzegany jest jako „brudna energia” w związku z czym nasilają się protesty ekologów mające na celu wyeliminowanie węgla jako surowca energetycznego i zastąpienie go innymi źródłami energii takimi jak chociażby energetyka wiatrowa, słoneczna, czy też energia geotermiczna. Powodem takiej postawy nie jest sam proces wydobycia powodujący pewne szkodliwe skutki nazywane potocznie szkodami górniczymi, lecz proces spalania. Właśnie podczas spalania węgla dochodzi do emisji do atmosfery pyłów i gazów zawierających takie szkodliwe substancje jak tlenki siarki, tlenki azotu, pary rtęci, chlor, fluor oraz metale ciężkie. Poza tlenkami azotu, powstającymi głównie z powietrza atmosferycznego, inne substancje znajdują się w węglu i podczas jego spalania przechodzą do gazów spalinowych bądź też do popiołu i żużla.

Węgiel zbudowany jest głównie z właściwej substancji organicznej, pewnej ilości wody, substancji mineralnej i pierwiastków śladowych [1, 6, 9].

Niektóre pierwiastki śladowe mają naturalną radioaktywność. Do tych pierwiastków radioaktywnych zalicza się: uran (U), tor (Th) i ich liczne produkty rozkładu wliczając w to rad (Ra) i radon (Rn). Choć te pierwiastki są chemicznie mniej toksyczne niż inne składniki węgla (takie jak arsen, selen lub rtęć), to problem jednak istnieje z uwagi na ryzyko promieniowania. Aby przewidzieć migrację pierwiastków radioaktywnych w trakcie procesu wykorzystywania węgla, konieczne jest określenie koncentracji, dystrybucji i form występowania pierwiastków radioaktywnych w węglu i w popiele lotnym. Michalik [3] podaje, że na aktywność właściwą naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglu wpływa zarówno ilość zanieczyszczeń, jak i skład mineralny. Handlowe sortymenty węgla zawierają nie tylko zanieczyszczenia mineralne, ale również zanieczyszczenia wprowadzone w trakcie urabiania, a nie usunięte w procesach przeróbki i wzbogacania. Z badań petrograficznych wynika, że głównym źródłem promieniotwórczości w węglu kamiennym oraz skałach przywęglowych są skupienia wtórnych fosforanów, detrytyczny monacyt, cyrkon, ksenotym i uranotoryt.

2. Pierwiastki promieniotwórcze

Pierwiastki promieniotwórcze – tzw. radionuklidy – z punktu widzenia pochodzenia, dzielą się na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią pierwiastki radioaktywne utworzone w okresie formowania się systemu słonecznego. Charakteryzują się one długimi okresami połowicznego zaniku, porównywalnymi do czasu istnienia Ziemi, wynoszące około $5 \cdot 10^9$ lat. Do grupy tej zaliczane są także pierwiastki promieniotwórcze pochodzące od pierwiastków, które zapoczątkują tzw. naturalne szeregi promieniotwórcze. Drugą grupę radionuklidów naturalnych stanowią izotopy promieniotwórcze, powstałe w wyniku reakcji jądrowych zachodzących między cząstkami promieniowania kosmicznego, a jądrami niektórych pierwiastków znajdujących się w powietrzu. W ten sposób powstają: wodór ^3H (tryt), beryl ^7Be , węgiel ^{14}C . Pierwiastki promieniotwórcze naturalne z obu grup są wszechobecne w środowisku Ziemi. Dzieje się tak ze względu na bardzo długi okres półtrwania pierwszych członów szeregów promieniotwórczych (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th – pierwotne izotopy promieniotwórcze) i ciągły proces powstawania izotopów wtórnych. Ciekawostką stanowią izotopy promieniotwórcze, nazwane geologicznie trwałymi. Ich okres połowkowego zaniku wynosi ponad 10^{12} lat. Przykładem może tu być ind ^{115}In ($T_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$ lat), którego po 4 miliardach lat pozostanie w litosferze 99,9995% [4].

Z punktu widzenia zawartości w węglu, szczególną uwagę należy zwrócić na rad i radon. Rad występuje w przyrodzie wspólnie z uranem, gdyż dwa jego izotopy ^{223}Ra i ^{226}Ra wchodzi w skład szeregów promieniotwórczych pochodzących od ^{238}U lub ^{235}U [5]. Rad jest pierwiastkiem należącym do IIb grupy

układu okresowego. Produktami rozpadu szeregów uranowych są radioaktywne izotopy radu: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra i ^{228}Ra . Najczęściej występującym w biosferze oraz najbardziej stabilnym izotopem radu jest ^{226}Ra . Jego okres połowicznego zaniku wynosi 1622 lata. Zawartość ^{226}Ra w skałach waha się w granicach $0,6\div 1,1$ ng/kg (co odpowiada stężeniu 10^{-6} ppm) a glebach – 0,8 ng/kg. Względna koncentracja Ra zachodzi w wodzie morskiej oraz w młodych utworach osadowych. Występowanie tego radioizotopu w roślinach waha się w granicach od 0,03 do 1,6 ng/kg. W glebach kationy radu głównie są związane z frakcją ilastą oraz wodorotlenkami Fe i Mg. Natomiast największą mobilność Ra odnotowuje się w glebach kwaśnych. Zwiększona zawartość radioizotopu ^{226}Ra w powierzchniowych poziomach gleb spowodowana jest wpływami działalności antropogenicznej. Głównymi źródłami zanieczyszczeń tego pierwiastka są niektóre nawozy fosforowe i potasowe, spalanie węgla oraz przemysł cementowy [2].

Radon należy do grupy gazów szlachetnych. Pomimo, że jest pierwiastkiem chemicznie nieaktywnym, udało się otrzymać kilka jego związków chemicznych, np. fluorek (RnF_2). Radon – ^{222}Rn – stanowi produkt rozpadu alfa naturalnych izotopów radu. Izotop ten towarzyszy uranowi lub torowi jako jeden z produktów ich rozpadu promieniotwórczego. W związku z tym, że jest on gazem, to znajduje się wszędzie, tzn. w glebie, w minerałach, w powietrzu i w wodzie. Poszczególne izotopy radonu mają nazwy pochodzące od szeregu promieniotwórczego, w którym powstały. I tak na przykład: toron posiada nazwę od toru ^{232}Th , aktynon – od uranu ^{235}U (z szeregu uranowo-aktynowego). Spośród wszystkich izotopów promieniotwórczych radonu alfapromieniotwórczy ^{222}Rn ma najdłuższy okres półtrwania (około 4 dni) [4].

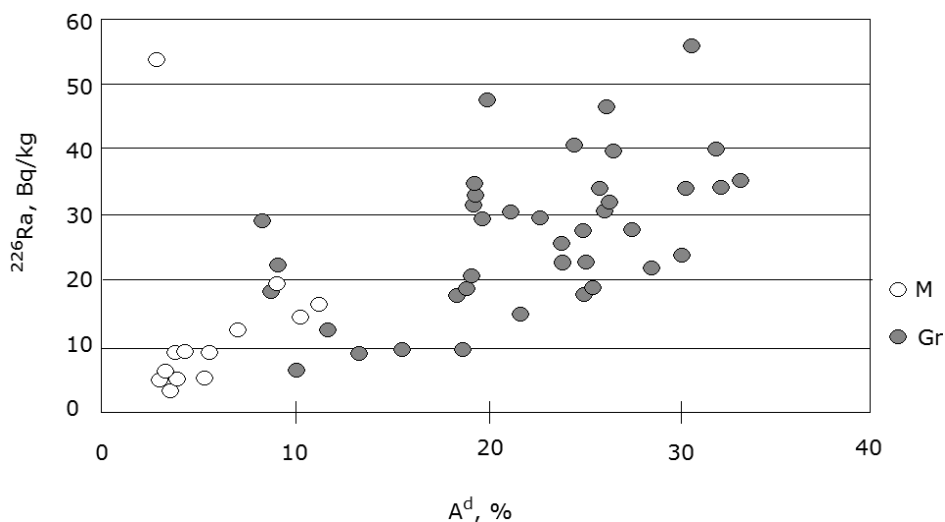
3. Promieniotwórczość naturalna w węglu

Wśród pierwiastków promieniotwórczych występujących w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, należy wyróżnić, przede wszystkim naturalne radionuklidy dwóch szeregów: uranowego z izotopem macierzystym ^{238}U i torowego z izotopem macierzystym ^{232}Th [8]. W skład tych szeregów wchodzi między innymi izotopy radu ^{226}Ra (z rodziny uranowej) i ^{228}Ra (z rodziny torowej). Średnia ich aktywność w węglach w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym wynosi odpowiednio dla pierwszego izotopu 18 Bq/kg, a dla drugiego 11 Bq/kg. Na całym obszarze GZW rozkład stężeń ^{226}Ra i ^{228}Ra nie jest równomierny. W niektórych częściach Zagłębia odnotowuje się stężenia izotopów radu znacznie przewyższające wartości średnie.

Michalik [3] poddał badaniom zarówno węgiel kamienny z GZW jak i skały towarzyszące jego pokładom. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że zawierają one pewne ilości naturalnych izotopów promieniotwórczych.

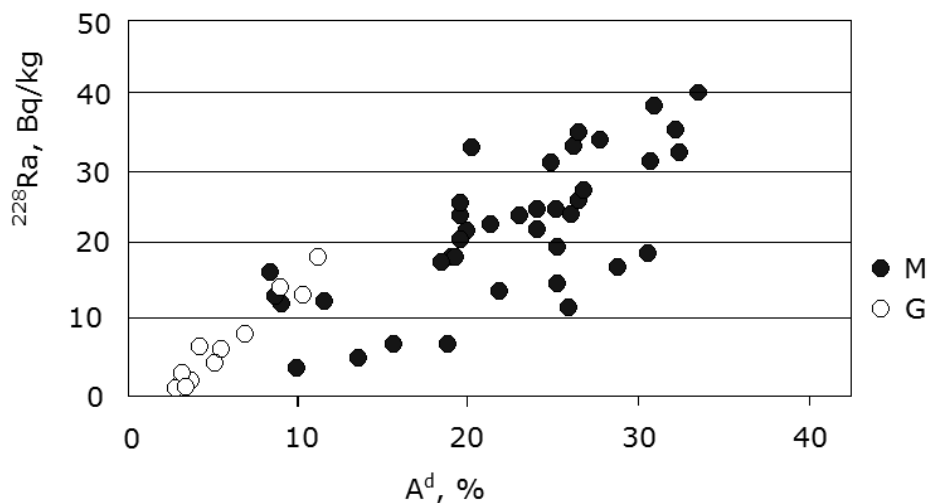
czych. Stężenia izotopów promieniotwórczych obserwowane w skałach przywęglowych są kilkakrotnie wyższe od wartości odnotowanych w węglu. Aktywność właściwa izotopów promieniotwórczych jest różna w różnych pokładach i zależna od budowy geologicznej. Na aktywność właściwą duży wpływ ma skład mineralny oraz ilość zanieczyszczeń. Handlowe sortymenty węgla zawierają zanieczyszczenia mineralne oraz zanieczyszczenia wprowadzone w trakcie urabiania, a nie usunięte w procesach przeróbki i wzbogacania (karbońskie skały ilaste, pochodzące z partii spągowych i stropowych pokładów węglowych, oraz tzw. przerosty skały płonnej lub wkładki substancji ilastych, które podczas eksploatacji pokładu węglowego przechodzą do urobku). Z badań petrograficznych wynika, że głównym źródłem promieniotwórczości w węglu kamiennym oraz skałach przywęglowych są skupienia wtórnych fosforanów, detrytyczny monacyt (CePO_4), cyrkon (ZrSiO_4), ksenotym (YPO_4) i uranotochryt ($\text{Th,U}[\text{SiO}_4]$). Dla skał przywęglowych pochodzących z powierzchniowych składowisk aktywność właściwa naturalnych izotopów promieniotwórczych zmieniała się w granicach 44÷88 Bq/kg dla ^{226}Ra , 41÷78 Bq/kg dla ^{228}Ra oraz 339÷767 Bq/kg dla ^{40}K . Dla łupków i iłowców wartości te przedstawiały się następująco: 51÷120 Bq/kg dla ^{226}Ra , 59÷117 Bq/kg dla ^{228}Ra oraz 393÷1070 Bq/kg dla ^{40}K [3].

Próbki handlowych sortymentów węgla analizowane były w ramach kontroli jakości węgla przez Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górniczego. Próbki te pochodziły z siedmiu kopalń Górnosląskiego Zagłębia Węglowego – 12 próbek sortymentów grubych i średnich (orzec i groszek) oraz 39 próbek miałów [8]. Promieniotwórczość naturalną badanych węgla scharakteryzowano na podstawie zawartości izotopów promieniotwórczych: ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{40}K w sortymentach grubych i średnich oraz w miałach. W sortymentach grubych i średnich stwierdzono regularny wzrost zawartości wszystkich izotopów (tj. ^{226}Ra , ^{228}Ra ^{40}K) w miarę wzrostu zawartości popiołu. Dla miałów korelacja uwidaczniała się wyraźnie jedynie w przypadku izotopu ^{40}K , a współczynnik korelacji dla tej zależności wynosił $r = 0,88$. Zmiany zawartości poszczególnych izotopów promieniotwórczych w zależności od zawartości popiołu przedstawiono na rysunkach 1÷3.



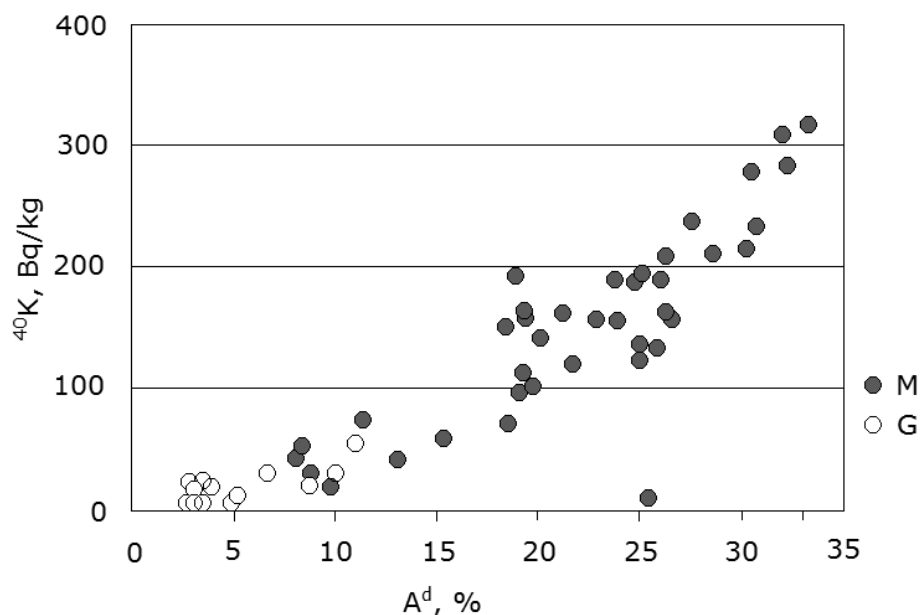
Rys. 1. Zależność ^{226}Ra od zawartości popiołu w stanie suchym A^d [8]; Gr – sortyment gruby i średni, M – miały

Fig. 1. Dependence of ^{226}Ra on the ash content in the dry state A^d [8]; coal size: Gr – coarse and average, M – fine



Rys. 2. Zależność ^{228}Ra od zawartości popiołu w stanie suchym A^d [8]; Gr – sortyment gruby i średni, M – miały

Fig. 2. Dependence of ^{228}Ra on the ash content in the dry state A^d [8]; coal size: Gr – coarse and average, M – fine



Rys. 3. Zależność ^{40}K od zawartości popiołu w stanie suchym A^d [8]; Gr – sortyment gruby i średni, M – miły

Fig. 3. Dependence of ^{40}K on the ash content in the dry state A^d [8]; coal size: Gr – coarse and average, M – fine

Stwierdzono również, że w sortymentach grubych i średnich wraz ze wzrostem zawartości macerałów grupy wityrynytu zwiększa się stężenie izotopów promieniotwórczych. Wystąpiła także zależność między naturalną promieniotwórczością węgla a składem chemicznym substancji mineralnej. Zależność ta była oceniana na podstawie składu chemicznego otrzymanego z niej popiołu. W miarę wzrostu zawartości SiO_2 w popiele wzrastała zawartość poszczególnych radionuklidów w węglu. Wzrastała również zawartość izotopów promieniotwórczych wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 w popiele. Odwrotną zależność stwierdzono dla Fe_2O_3 , CaO i MgO . Mianowicie w miarę wzrostu zawartości tych składników w popiele, malała zawartość izotopów promieniotwórczych w węglu. Takie tendencje były widoczne dla wszystkich badanych węgli. Szczególnie zaś wyraźne były w przypadku sortymentów grubych i średnich.

W związku z tym, że we wszystkich frakcjach węgla wraz ze wzrostem macerałów grupy wityrynytu zwiększało się stężenie izotopów promieniotwórczych, Róg [8] przebadala jeszcze miął surowy. Miął ten cechował się tym, że w jego budowie petrograficznej przeważały materiały grupy wityrynytu i równocześnie węgiel ten wykazywał się dużą zawartością popiołu. Na podstawie

przeprowadzonych badań Róg wykazała, że zawartość radionuklidów różnicuje się w zależności od sortymentu węgla. Występujące w miałach maksymalne zawartości poszczególnych izotopów są znacznie większe aniżeli w sortymentach grubych i średnich. Najprawdopodobniej wiąże się to z większą zawartością popiołu w miałach. Poza tym wraz ze wzrostem izotopów promieniotwórczych, popiołu i karbominerytu we frakcjach wzrasta zawartość SiO_2 i K_2O , a maleje – Fe_2O_3 i CaO , Na_2O , SO_3 i P_2O_5 .

4. Izotopy promieniotwórcze w stałych odpadach spalania węgla

Proces spalania węgla prowadzi do powstawania odpadów, w których koncentracja naturalnych izotopów promieniotwórczych wzrosła na skutek procesów technologicznych. Utlenianiu do postaci gazowej w trakcie spalania praktycznie ulega węgiel, natomiast wszystkie izotopy promieniotwórcze, łącznie z większością zanieczyszczeń, pozostają w stałych produktach spalania. Stałe odpady, powstałe w trakcie spalania, charakteryzują się podwyższoną, w stosunku do materiały wejściowego, zawartością naturalnych izotopów promieniotwórczych. W zależności, w jakiej temperaturze zachodzi spalanie węgla, może dojść do naruszenia znacznego stanu równowagi promieniotwórczej oraz segregacji izotopów w poszczególnych frakcjach i rodzajach produktów spalania. Temperatury topnienia i wrzenia izotopów macierzystych szeregów promieniotwórczych uranu i toru (odpowiednio 1132 i 3818°C oraz 1750 i 4780°C) są wyższe od temperatur spalania węgla [3].

W naturalnych szeregach promieniotwórczych występują izotopy metali, których temperatura wrzenia jest znacznie niższa. Można do nich zaliczyć izotopy polonu, bizmutu, talu. Kondensacja par tych izotopów na cząstkach pyłów lotnych, prowadzi do zróżnicowania ich zawartości w różnych frakcjach stałych odpadów spalania. W niekorzystnych warunkach izotopy te w postaci lotnej mogą być również uwalniane do atmosfery i na skutek opadu powodować skażenia gleby w strefie oddziaływania komina [3].

W Laboratorium Radiometrii GIG zbadano kilkaset próbek popiołów i żużli dostarczonych przez elektrownie i przedsiębiorstwa zajmujące się zagospodarowaniem odpadów. Z przeprowadzonych badań wynika, że niespełna 27% badanych próbek pochodziło z popiołów, które w według obowiązującego prawa, mogłyby być użyte do produkcji materiałów budowlanych. Natomiast prawie 69% nie nadaje się do tego celu a ponad 4% nie powinno być nawet użyte w częściach naziemnych obiektów budowlanych na terenach nieprzeznaczonych do zabudowy oraz do niwelacji tychże terenów [3].

Ratajczak i in. dokonali analizy popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego, zróżnicowanych pod względem technologii uzyskania (z odsiarczaniem i bez odsiarczania). Stwierdzili, że w przebadanych próbach

popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych bez odsiarczania spalin, występują nieco podwyższone zawartości aktywności: od 21,0 do 25,1 ppm Th i od 7,6 do 13,7 ppm U. Niska zawartość pierwiastków promieniotwórczych w odpadach paleniskowych pozwala na szerszy zakres ich wykorzystania na przykład do produkcji materiałów budowlanych. W przypadku stosowania odpadów do podsadzki wyrobisk górniczych, zawartość pierwiastków promieniotwórczych nie odgrywa istotnej roli [7].

5. Podsumowanie

- W sortymentach grubych i średnich wraz ze wzrostem zawartości macerałów grupy wityritu zwiększa się stężenie izotopów promieniotwórczych.
- Istnieje zależność między naturalną promieniotwórczością węgla a składem chemicznym substancji mineralnej. W miarę wzrostu zawartości SiO_2 w popiele wzrastała zawartość poszczególnych radionuklidów w węglu. Wzrasta również zawartość izotopów promieniotwórczych wraz ze wzrostem zawartości Al_2O_3 w popiele.
- Odwrotną zależność stwierdzono dla Fe_2O_3 , CaO i MgO. W miarę wzrostu zawartości tych składników w popiele, maleje zawartość izotopów promieniotwórczych w węglu. Takie tendencje były widoczne dla wszystkich badanych węgli. Szczególnie zaś wyraźne były w przypadku sortymentów grubych i średnich.
- Zawartość radionuklidów różnicuje się w zależności od sortymentu węgla. Występujące w miałach maksymalne zawartości poszczególnych izotopów są znacznie większe aniżeli w sortymentach grubych i średnich. Najprawdopodobniej wiąże się to z większą zawartością popiołu w miałach.
- W popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych z odsiarczaniem spalin zawartość pierwiastków śladowych jest zdecydowanie mniejsza niż w popiołach uzyskanych w procesie spalania węgla bez odsiarczania spalin.

Literatura:

1. **Aleksa H., Dyduch F., Wierzchowski K.:** *Chlor i rtęć w węglu i możliwości ich obniżenia metodami przeróbki mechanicznej*. Kwartalnik AGH Górnictwo i Geoinżynieria, Kraków rok 31, z. 3/1: 35-48, 2007.
2. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN. Warszawa, 1999.
3. **Michalik B.:** *Naturalna promieniotwórczość w węglu kamiennym i stałych produktach jego spalania*. Karbo nr 1: 2-12, 2006.

4. **Niewęgłowska-Mazurkiewicz A.:** *Ziemskie promieniowanie naturalne (promieniowanie skorupy ziemskiej, odpadów kopalnianych, materiałów budowlanych – intensywność, zawartość w różnych materiałach, szkodliwość).* (<http://www.if.pw.edu.pl>)
[http://www.if.pw.edu.pl/~pluta/pl/dyd/mfj/zal03/nieweglowska/PRACA-FJ\(wstep,historia,definicje\).htm](http://www.if.pw.edu.pl/~pluta/pl/dyd/mfj/zal03/nieweglowska/PRACA-FJ(wstep,historia,definicje).htm).
5. **Polański A.:** *Geochemia i surowce mineralne.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 1-443, 1988.
6. *Radioactive Elements In Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance.* USGS Science for Changing World. Central Region Energy Resources Team. Fact Sheet FS-163-97. October, 1997
(<http://greenwood.cr.usgs.gov>).
7. **Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P.:** *Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgli kamiennych i brunatnych.* [W]: Masy popiołowo-mineralne i ich wykorzystanie w górnictwie węglowym. PTMin Prace Specjalne, z. 13: 9-34, 1999.
8. **Róg L.:** *Promieniotwórczość naturalna węgla kamiennych i frakcji gęstościowych węgla o zróżnicowanej budowie petrograficznej i chemicznej.* Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko. Kwartalnik Rok 2005. Nr 3:81-101, 2005.
9. **Srogi K.:** *Pierwiastki śladowe w węglu.* Wiadomości Górnicze 2/2007: 87-96, 2007.

Radioactive Elements in Coal and Waste Products Generated During Coal Combustion

Abstract

All of the pollutants contained in coal serve to lower its use value. Speaking of pollutants, sulfur and ash content is what comes to mind most often. These pollutants, however, are widely known and the appropriate methods to counteract their damaging effects have already been developed. Conversely, much less has been said about the following pollutants: mercury, chlorine, fluorine, or the radioactive elements described in the following article. Their share in the total mass of coal is small, however, during the combustion process these elements end up in waste products that can pose a danger to living organisms.

The purpose of the following article is to show what kinds of radioactive elements can be found in coal, the factors conditioning their presence, as well as the distribution of such elements in the rocks that typically accompany coal deposits. The article also presents the issue of radioactive elements in solid coal combustion waste, as well as the possibility of utilizing such waste products to produce construction materials.

Based on the executed analysis it has been proved that increase of the content of macerals from vitrinite group results in the consequent increase of radioactive iso-

topes concentration within coarse and middle-grained materials. Relation between natural radioactivity of coals and chemical composition of the mineral substance has also been observed. Increase of SiO_2 content in ash resulted with increase of the content of individual radionuclides in coal. Content of radioactive isotopes is also increased in result of the increase of Al_2O_3 content in ash. The reverse relation has been observed for Fe_2O_3 , CaO and MgO . Increase of the content of the mentioned components in ash results in decrease of the content of radioactive isotopes in coal. Similar tendencies have been observed for all tested coals. The tendencies were particularly evident in case of coarse and middle-grained materials. Content of radionuclides depends on the coal type. The maximal contents of individual isotopes are considerably higher than was observed in coarse and middle-grained materials. It is probably related with higher content of ash in fine coals. Content of trace elements within volatile ashes obtained from combustion of hard coals with desulfurization of the combustion gases is distinctly lower than in case of ashes obtained in result of hard coal combustion without desulfurization.