

A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională, "Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti", SEBEŞ, 2011

DISTRIBUȚIA MINERALELOR ÎN CENUȘA DE HUILĂ DE LA TERMOCENTRALA PAROȘENI

Ioan PETEAN, George ARGHIR, Andreea BRAŞOVAN, Vlad CODREA, Ramona Flavia CÂMPEAN, Alexandra Gertrud HOSU – PRACK

MINERALS DISTRIBUTION IN COAL FLY ASH FROM PAROSENI POWER PLANT

Large ash dumps, formed in time, are a high harmful potential for environment. Our study points out the mineral contained in fly ash resulted at Paroşeni power plant. The X-ray diffraction analysis reveals large amounts of quartz, mullet, potasic feldspar, Seri cite and hydrated hematite. Microscopy investigation prove that quartz particles keeps their initial equiaxial shape meanwhile higher amount of mullet and hematite feature spherical shape due to their melting during coal burning. The quantitative microscopic analysis reveals three particles domains: the larger one having the average diameter of 100 μ m, the intermediary one having the average diameter of 44 μ m, and the finest one having the average diameter of 23 μ m. Quartz particles are often found in the larger particle range, hematite hydrate and mullet are often found in the intermediary particle range, meanwhile feldspar and Seri cite are situated mainly in the finest particle range.

> Keywords: ash, coal, power plant Cuvinte cheie: cenuşă, huilă, termocentrală

1. Introducere

Acționarea centralelor electrice folosind arderea huilei sau lignitului, se dovedește a fi o sursă de electricitate foarte poluatoare datorită emisiilor de particule foarte fine de cenușă [1 - 4]. Huila este un cărbune de calitate superioară care poate avea până la 25 % incluziuni minerale în funcție de sortul de cărbune și de arealul de exploatare. Cele mai des întâlnite incluziuni minerale în huilă sunt cuarțul, feldspatul potasic și mineralele argiloase cum ar fi biotitul și/sau muscovitul [5]. Dimensiunile acestora se încadrează în domeniul microscopic de la câțiva µm la câteva sute de µm. În urma arderii huilei mineralele însoțitoare nu ard ci se transformă în cenuşă cu fracțiuni granulometrice fine și foarte fine. Din acest motiv acestea sunt transportate și depozitate pe cale umedă în halde care au ajuns în timp să se întindă pe suprafețe uriașe [5, 6].

Arderea huilei degajă o cantitate mare de căldură fapt care afectează constituția unora din mineralele însoțitoare din huilă, în special mineralele argiloase cum ar fi biotitul și muscovitul care se transformă în mullit [7]. O altă transformare majoră este a particulelor microscopice de hematit din huilă care devin sfere de fier topit care ulterior solidifică [7]. Depozitarea umedă este strict necesară pentru a preveni pericolul emisiilor de particule fine în atmosferă. Acestea sunt capabile să contamineze frunzele arborilor și solul la mare distanță dacă nu sunt lăsate în stare uscată la haldă [8]. Condițiile umede de transport și de depozitare constituie o premisă suficientă pentru oxidarea în masă a acestora respectiv reconversia lor la minerale precum limonitul sau hematitul.

Scopul prezentei lucrări este de a identifica mineralele constituente a unei mostre reprezentative de cenuşă de huilă și evidențierea unei corelații privind distribuția microstructurală a acestora.

2. Rezultate și discuții

Mostrele de cenuşă investigate au fost prelevate din mai multe puncte de pe suprafața haldei de la Paroșeni. Acestea au fost uscate în prealabil prin încălzire în etuvă la 150 ⁰C și ulterior au fost amestecate pentru a obține o probă pulverulentă medie reprezentativă.

Această probă a fost supusă analizei de difracție cu raze X pentru evidențierea compoziției mineralogice folosind metoda difractometrului [9].

Particulele de pulbere au fost depuse într-un strat uniform pe un suport de vaselină neutră într-o cuvetă de material amorf. Analiza de difracție cu raze X a fost efectuată cu ajutorul unui difractometru de tip Dron 3 echipat cu modul de achiziție de date și softul de analiză Matmec VI.0. S-a folosit un anticatod de cobalt cu radiație monocromatică Cok_{α} . Difractograma rezultată este prezentată în figura 1. Aspectul general al difractogramei este specific unei probe cristaline eterogene. Maximele de difracție sunt bine dezvoltate dar au intensități mai mici asociate cu o lărgire a acestora fapt care indică prezența unor particule minerale microscopice foarte fine amestecate cu unele particule microscopie mai mari. Identificarea mineralelor componente s-a făcut pe baza distanței interplanare calculate cu Legea Bragg comparate cu bazele de date specifice [10, 11].



Fig. 1 Difractograma mostrei de cenuşă de la termocentrala Paroşeni

Primul mineral identificat este feldspatul potasic, K(AlSi₃O₈), care cristalizează în sistemul monoclinic, parametrii cristalografici: a = 8,544 Å, b = 12,998 Å, c = 7,181 Å, β = 116,16°, volumul celulei elementare 715,8 Å³. Cristalele de feldspat potasic prezintă formă tabulară cu margini ascuțite.

Al doilea component mineral identificat este hematitul hidratat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Prezența acestuia în compoziția cenușii se datorește cel mai probabil oxidării particulelor sferice de fier formate în timpul arderii huilei prin reducerea incluziunilor inițiale de hematit. Acesta cristalizează în sistemul romboedric, parametrii cristalografici: a = 5,028 Å, c = 13,73 Å, volumul celulei elementare: 300,6 Å³.

Mullitul, $3Al_2O_3^*{}_2SiO_2$, a fost de asemenea identificat în difractograma din figura 1. Prezența acestuia se datorește, precum am amintit anterior, transformării mineralelor argiloase în timpul arderii huilei. Acesta cristalizează în sistemul ortorombic, parametrii cristalografici: a = 7,52 Å, b = 7,65 Å, c = 2,89 Å, volumul celulei elementare 166,26 Å³. Forma specifică a particulelor de mullit tind spre

forma sferică datorită efectului topirii biotitului și muscovitului. Unii autori stipulează faptul că o anumită cantitate de mullit devine masă amorfă [3, 4]. Maximele specifice mullitului ating intensitatea relativă de 25 % ceea ce înseamnă că în masa de cenuşă investigată acesta are o participație destul de ridicată.

Mineralul dominant este cuarțul, SiO₂, cristalizat în sistemul hexagonal. Parametrii cristalografici sunt următorii: a = 4,903 Å c = 5,393 Å, volumul celulei elementare 112,28 Å³. Cel mai evident maxim al cuarțului este (101) având intensitatea relativă de 100 %. Particulele cuarțoase prezintă o formă echiaxială cu muchii teşite și adesea rotunjite datorită clivajului inexistent.

Ultimul mineral identificat este sericitul, $KAI_2(Si_3AI)O_{10}(OH,F)_2$, care cristalizează în sistemul monoclinic, parametrii cristalografici: a = 5,18 Å, b = 9,02 Å, c = 20,04 Å, β = 95,5 °, volumul celulei elementare 932,03 Å³. Habitul specific al sericitului este lamelar – solzos. Maximele de difracție specifice aceștia sunt relativ slabe fapt care indică prezența acestuia în cantități relativ reduse corelat cu dimensiuni foarte mici ale particulelor.



Fig. 2 Microfotografiile optice mineralogice: a) în lumină transmisă și b) în lumină polarizată cu nicolii încrucișați

Analiza de microscopie optică mineralogică vine în completarea datelor de difracție cu raze X. Astfel în figura 2, a se pot observa cu claritate particulele de cenuşă având o morfologie predominant sferică, fiind prezente totuși anumite particule cu forme echaixial-poliedrice. Din punct de vedere dimensional particulele variază într-o gamă largă de la circa 20 µm la peste 50 µm.

În lumină polarizată cu nicolii încrucişați, figura 2, b, observăm diferitele particule cristaline colorate în mod specific după cum urmează: feldspatul potasic alb intens, hematitul roşcat sângeriu,

mulitul gri deschis, cuarțul gri verzui și sericitul gălbui. Astfel putem observa faptul că particulele de cuarț prezintă diametre medii mai mari de 50 µm și peste în timp ce feldspatul și sericitul prezintă particule mai fine spre 20 µm diametru mediu. Observăm de asemenea în figura 2, b că particulele sferice aparțin cu precădere hematitului hidratat și mullitului. Faptul confirmă formarea hematitului prin oxidarea in situ a particulelor sferice de fier formate în timpul arderii huilei.



Fig. 3 Microdistribuția particulelor grosiere: a) microfotografia optică în câmp întunecat, b) reprezentarea 3D a imaginii (a) și c) detaliile de profil în lungul săgeților albe din imaginea (a)

Pentru a evidenția distribuția particulelor în funcție de diametrul mediu am folosit microscopia optică cu lumină reflectată în câmp

întunecat asociată cu analiza cantitativă efectuată cu ajutorul softului specializat Image J. Propriu–zis pe imaginile microscopice în câmp întunecat au fost trasate detalii de profil, din care ținând cont de lățimea la semiînălțime au fost calculate diametrele medii ale particulelor.

Urmărind acest deziderat în figura 3, a sunt prezentate particulele microscopice grosiere din componența mostrei reprezentative de cenuşă. În reprezentarea tridimensională se poate observa mai bine forma predominant echiaxială a particulelor în detrimentul particulelor sferice, figura 3, b.



Fig. 4 Microdistribuția particulelor intermediare: a) microfotografia optică în câmp întunecat, b) reprezentarea 3D a imaginii (a) și c) detaliile de profil în lungul săgeților albe din imaginea (a)

Faptul concordă cu observațiile din figura 2, b, unde aceste particule au fost identificate ca fiind cuarț. Din detaliile de profil prezentate în figura 3, c rezultă un diametru mediu de 100 μ m.

Următoarea categorie dimensională de particule evidențiate este cea intermediară reprezentată de microfotografia în câmp întunecat din figura 4.





Fig. 5 Microdistribuția particulelor fine: a) microfotografia optică în câmp întunecat, b) reprezentarea 3D a imaginii (a) și c) detaliile de profil în lungul săgeților albe din imaginea (a)

În figura 4, a se observă prevalența particulelor sferice specifice mullitului și hematitului. Aceste particule sferice pot fi

observate mai bine în reprezentarea tridimensională din figura 4, b. Detaliile de profil corespunzătoare situează diametrul mediu al acestor particule în jurul valorii de 44 µm, figura 4, c. Observațiile sunt în deplină concordanță cu cele observate în lumină polarizată cu nicolii încrucişați, figura 2, b.

Particulele foarte fine au fost evidențiate în microfotografia în câmp întunecat din figura 5, a. Aceste particule prezintă morfologii diverse fiind prezente particule sferice dar apar cu precădere particule cu aspect tabular și lamelar solzos ceea ce indică predominanța feldspatului potasic și a sericitului în detrimentul celorlalte minerale.

De asemenea pot apărea câteva fracțiuni de particule sferice foarte fine de mullit.

Aspectul morfologic predominat al acestora poate fi observat mai bine în reprezentarea tridimensională din figura 5, b. Detaliile de profil trasate prin aceasta situează diametrul mediu al particulelor în jurul valorii de 44 µm, figura 5, c.

Prin urmare se observă o distribuție preferențială a diferitelor minerale componente ale mostrei medii reprezentative de cenuşă de huilă. În categoria particulelor microscopice grosiere se încadrează cu precădere cuarțul, fapt susținut și de maximele de difracție foarte intense ale acestuia.

În categoria particulelor microscopice intermediare se regăsesc cu precădere particulele sferice de hematit hidratat și de mullit. În categoria particulelor microscopice fine se încadrează cu precădere silicații care au rezistat arderii huilei cum ar fi feldspatul potasic și sericitul.

Această evidențiere a distribuției mineralelor din mostra medie reprezentativă de cenuşă poate fi foarte utilă pentru documentarea şi elaborarea unor diverse aplicații care să vizeze reabilitarea şi ecologizarea haldei unde acestea sunt depozitate.

3. Concluzii

 Haldele de cenuşă formate pe parcursul timpului în urma exploatării termocentralelor constituie un pericol potențial pentru mediul înconjurător.

■ Studiul de față se concentrează asupra investigării compoziției mineralogice și a distribuției particulelor din cenuşa de huilă de la termocentrala Paroşeni.

■ Prin analiza de difracție cu raze X au fost identificate următoarele minerale constituente: cuarț, mullit, feldspat potasic, sericit și hematit hidratat. Toate aceste minerale provin din incluziunile necarbonifere din huila arsă, excepție făcând mullitul care se formează la temperaturi înalte prin conversia mineralelor argiloase cum ar fi biotitul și muscovitul.

■ Detaliile microscopice arată că particulele cuarțoase îşi mențin aspectul echiaxial în timp ce particulele de mullit şi hematit hidratat iau formă sferică datorită topirii lor în timpul arderii.

■ Investigația microscopică cantitativă evidențiază trei domenii dimensionale: domeniul particulelor mari având un diametru mediu de 100 µm, domeniul particulelor medii având un diametru mediu de 44 µm şi domeniul particulelor fine având diametrul mediu de 23 µm. Cuarțul se regăseşte cu precădere în domeniul particulelor mari, hematitul hidratat şi mullitul se regăsesc cu precădere în gama particulelor microscopice medii în timp ce feldspatul şi sericitul se regăsesc în domeniul particulelor fine.

BIBLIOGRAFIE

[1] Murtha, M.J., Burnet, G., Harnby, N., *Power plant fly ash - disposal and utilization*, Environmental Progress, 2 (3), 2006, pag.193 -198.

[2] Karuppiah, M., Gupta, G., *Toxicity of metals in coal combustion ash leach*, Journal of Hazardous Materials, 56, 1997, pag. 53-58.

[3] Carlson, C.L., Adriano, D.C., *Environmental impacts of coal combustion residues*, Journal of Environment Quality, 22,1993, pag. 227-247.

[4] Bilski, J.J., Halva, A.K., *Transport of heavy metals and cations in a fly ash amended soil*, Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 55, 1995, pag. 502-509.

[5] Panaitescu, C., *Petrografia cărbunilor, cocsurilor și produselor carbonatice*, Editura Enciclopedica, București, 1991.

[6] Petrescu, I., ş.a., *Geologia zăcămintelor de cărbuni*, Editura tehnică, București, 1987.

[7] Braşovan, A., Câmpean, R.F., Arghir, G., Codrea, V., *Recycling of Power Station Coal Ash via Magnetic Separation Provides Raw Material for Powder Metallurgy*, Metalurgia International, XV, 7, 2010, pag. 40-43.

[8] Rebrişoreanu, M., Traistă, E., Matei, A., Barbu, O., Codrea, V., *The impact of the bituminous coal combustion from the thermoelectric power plant from Paroşeni on the environment of Jiu Valley*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia, XLVII, 1, 2002, pag. 117-126.

[9] Arghir, G., Caracterizarea cristalografică a metalelor şi aliajelor prin difracție cu raze X, Litografia Universității Tehnice din Cluj Napoca, 1990.
[10] * * *, Match – X-ray diffraction database, Crystal Impact Co., 2003.
[11] Arghir, G., Ghergari, L.M., Cristalografie – Mineralogie. Îndrumător de lucrări de laborator, Litografia Institutului Politehnic din Cluj Napoca, 1986.

Dr.Ing. Ioan PETEAN, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Prof.Dr.Ing. George ARGHIR, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică din Cluj Napoca; Drd. Andreea BRAŞOVAN, Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj Napoca, Facultatea de Geologie și Biologie; Prof.Dr.Ing. Vlad CODREA, Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj Napoca, Facultatea de Geologie și Biologie; Drd.Chim. Ramona Flavia CÂMPEAN, Universitatea "Babeş Bolyai" din

Cluj Napoca, Facultatea de Știința și Ingineria Mediului; Mast.Chim. Alexandra Gertrud HOSU PRACK, Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică;

membri AGIR