

CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNIOWA CZĄSTEK PYŁU EMITOWANYCH Z WYBRANYCH INSTALACJI ENERGETYCZNYCH

¹Józef S. PASTUSZKA, ^{2,1}Jan KONIECZYŃSKI, ³Ewa TALIK

¹Politechnika Śląska, Katedra Ochrony Powietrza

²Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska

³Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego

Jozef.Pastuszka@polsl.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wstępne wyniki pomiarów parametrów optycznych i składu pierwiastkowego powierzchniowej warstwy pyłów emitowanych z wybranych instalacji energetyki zawodowej. Otrzymane wyniki porównano z podobnymi danymi otrzymanymi dla pyłu zawieszonego na terenach zurbanizowanych. Ponadto, przy pomocy mikroskopu elektronowego zaopatrzonego w sondę rentgenowską, zbadano morfologię i skład chemiczny pojedynczych ziaren pyłu.

1. Wprowadzenie

Powierzchniowa warstwa cząstek aerozolu, (o grubości rzędu nanometrów) odgrywa niezwykle istotną rolę zarówno w procesach środowiskowych, jak również w toksykologii inhalabilnych cząstek pyłu. Na powierzchni cząstek pyłu ma miejsce adsorpcja różnych substancji gazowych obecnych w atmosferze. Większość reakcji chemicznych przebiegających z udziałem pyłu zachodzi na powierzchni cząstek. Również charakterystyka fizyko-chemiczna powierzchni drobnych cząstek aerozolu (o średnicy aerodynamicznej $< 2,5 \mu\text{m}$) istotnie wpływa na pochłanianie i rozpraszanie światła słonecznego, a więc ma ważne implikacje klimatyczne. Ponadto, po inhalacji cząstek aerozolu, to na powierzchni cząstek następuje kontakt z płynami fizjologicznymi. Z tych względów badania powierzchni cząstek aerozolu są aktualnie prowadzone w wielu ośrodkach badawczych na świecie. Badania te koncentrują się zarówno na wyznaczeniu parametrów optycznych pyłów, takich jak współczynnik absorpcji oraz masowy współczynnik absorpcji oraz na charakterystyce fizyko-chemicznej powierzchniowej warstwy pyłu. W tego typu analizach coraz częściej wykorzystuje się spektroskopię fotoelektronów (XPS), która polega na naświetlaniu próbki miękkim promieniowaniem rentgenowskim. Kwant promieniowania rentgenowskiego, padający na atom badanej próbki, podczas zderzenia sprężystego z elektronem przekazuje mu swoją energię co prowadzi to do emisji fotoelektronu z pasma walencyjnego lub stanów rdzeniowych. Mierząc energię kinetyczną fotoelektronów, możemy obliczyć energię wiązań elektronów na poszczególnych orbitalach, a tym samym wnioskować o naturze wiązań chemicznych w cząsteczce. Jest to możliwe, dzięki temu, że każda z powłok ma inną energię wiązania, a każdy z atomów ma charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych. Pierwsze tego typu badania w Polsce zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego [1, 2], jednakże obejmowały one jedynie cząstki aerozolu atmosferycznego. Generalnie, należy stwierdzić, że do tej pory nie badano charakterystyki powierzchniowej cząstek emitowanych z energetyki zawodowej. Z drugiej strony, wydaje się, że tego typu informacja zestawiona z charakterystyką warstwy powierzchniowej pyłu zawieszonego w powietrzu na obszarach zurbanizowanych naświetliłaby problematykę przemian cząstek pyłu na drodze od emitora do receptora. Można byłoby wnioskować jak, w

warunkach rzeczywistych, cząstki pyłu powiększają się (w wyniku kondensacji i koagulacji) oraz wzbogacają się w szereg pierwiastków i związków chemicznych.

Podstawowym celem pracy była charakterystyka powierzchni cząstek pyłów emitowanych z wybranych instalacji energetyki zawodowej poprzez wyznaczenie współczynnika absorpcji masowej oraz składu pierwiastkowego ich warstwy powierzchniowej, jak również badania morfologiczne i analizę chemiczną pojedynczych cząstek.

2. Metodyka badań

Pobór próbek pyłu przeprowadzono na wybranych instalacjach energetyki zawodowej w Polsce przy pomocy impaktora kaskadowego Andersena. Dla wybranych próbek pyłu zmierzono współczynnik odbicia przy pomocy reflektometru, produkcji brytyjskiej firmy Diffusion Systems Ltd., zaopatrzonego w cyfrowy czytnik wyników. Przyrząd ten emituje w sposób impulsowy strumień białego światła na powierzchnię filtra, a w przerwach między emisją mierzy natężenie światła odbitego, podając wynik w procentach natężenia światła. W oparciu o otrzymane dane obliczono wartości współczynnika absorpcji masowej, wykorzystując procedurę opisaną szczegółowo w pracy [2].

W wybranych próbkach pyłu wyznaczono skład pierwiastkowy w warstwie powierzchniowej cząstek przy pomocy spektroskopu fotoelektronów PHI 5700/660 (Physical Electronics, USA) z Al K_α będącym monochromatycznym źródłem promieniowania X (1486 eV). Ponadto próbki pyłów badano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-5410 firmy JOEL, znajdującego się w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

3. Przedstawienie wyników i dyskusja

W tabeli 1 zamieszczono wartości masowego współczynnika absorpcji (σ) wyznaczone dla sześciu frakcji pyłów pobranych za instalacjami odpylającymi Przedsiębiorstwa

Tabela 1. Masowy współczynnik absorpcji dla frakcji pyłów pobranych za instalacją odpylającą.

PEC Gliwice		Elektrownia Opole	
d ₅₀ [μm]	σ [m ² /g]	d ₅₀ [μm]	σ [m ² /g]
14,0	0,212	13,0	0,271
8,8	0,221	8,0	0,085
6,0	0,051	5,5	0,023
4,1	0,038	3,7	0,010
2,6	0,008	2,4	0,007
1,3	0,086	1,2	0,045
<1,3	0,017	<1,2	0,011

Energetyki Ciepłej Gliwice oraz Elektrowni Opole. Jak widać, absorpcja masowa pyłu pobranego w obu obiektach jest bardzo zbliżona. Pył najdrobniejszy, o średnicy aerodynamicznej poniżej 1,2-1,3 μm ma absorpcję masową równą 0,01-0,02 m²/g. Najmniejszą wartość σ (0,007-0,008 m²/g) otrzymano dla pyłu pobranego na stopniu impaktora o średnicy odcięcia d₅₀ równą około 2,5 μm. Za interesujący wynik należy uznać fakt, że największą wartością σ , mieszczącą się w granicach od 0,212 do 0,271 m²/g, cechują się najgrubsze frakcje pyłów, o średnicy powyżej 10 μm. Aczkolwiek trudno jest bezpośrednio porównać absorpcję masową badanych pyłów i cząstek aerozolu atmosferycznego, to można zauważyć, że największa wartość spośród wszystkich badanych frakcji pyłów o średnicy mniejszej niż 2,5 μm wynosi 0,086 m²/g, a więc jest 7-12

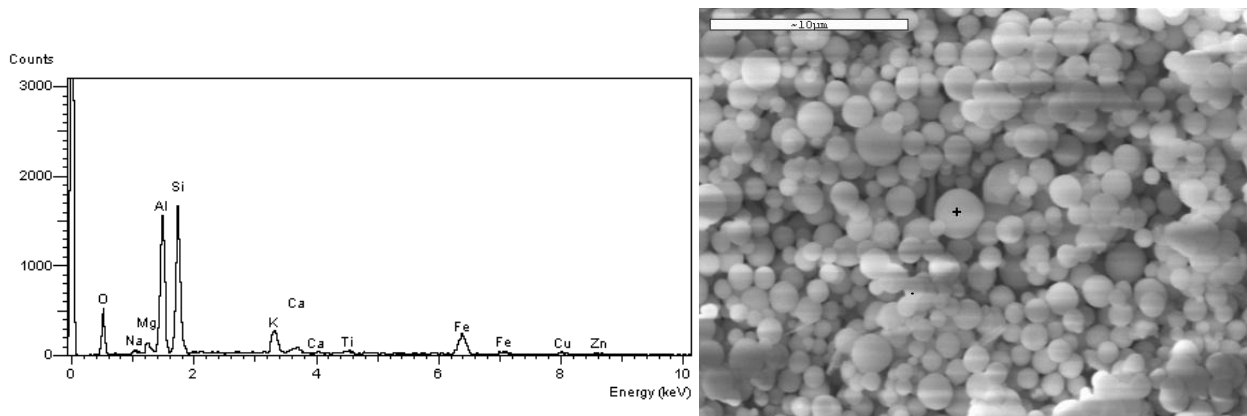
razy mniejsza od średniorocznego poziomu σ (0,6-1,0 m^2/g), otrzymanego dla cząstek aerozolu PM_{2,5} w czterech miastach południowej Polski [2]. Współczynnik absorpcji masowej drobnych cząstek aerozolu w innych miastach europejskich jest porównywalny, bądź nieco mniejszy niż w miastach polskich. Przykładowo, we Wiedniu otrzymano $\sigma = 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ [3], a w Almerii (Hiszpania) $\sigma = 0,1-0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ [3]. Otrzymane dane wskazują, że w powierzchniowej warstwie badanego pyłu jest stosunkowo nieduża zawartość węgla elementarnego. Wniosek ten znajduje pełne potwierdzenie w analizie XPS. W tabeli 2

Tabela 2. Skład pierwiastkowy powierzchniowej warstwy pyłu z badanego obiektu energetyki zawodowej

Pierwiastek	Przedział zawartości względnej [%] dla wszystkich frakcji
O	54,13 - 62,12
Si	13,70 - 17,33
C	8,28 - 14,59
Al.	4,03 - 6,98
F	1,27 - 2,87
Na	1,05 - 1,60
S	1,11 - 1,81
Ca	0,41 - 1,12
N	0,94 - 1,40
K	0,47 - 0,94
P	0,15 - 0,76
Mg	0,33 - 0,67
Ti	0,06 - 0,18
Fe	0,07 - 0,43
Co	0,00 - 0,09
Ni	0,00 - 0,09
Cu	0,00 - 0,03
Cl	0,00 - 0,05
Zn	0,00 - 0,03
As	0,00 - 0,03
Ba	0,00- 0,01

przedstawiono przykładowe dane z analizy jednej pełnej próby pyłów. Zamieszczono tam względne stężenia wszystkich wykrytych pierwiastków w powierzchniowej warstwie pyłu pobranego na wszystkich sześciu stopniach impaktora Andersena oraz na filtrze. Jak widać, największy udział w powierzchniowej warstwie pyłu w badanych próbkach stanowi tlen, którego względne stężenie wynosi od 54,13 do 62,12%, w zależności od frakcji pyłu. Drugim, najbardziej obficie występującym pierwiastkiem (13,7-17,33%) jest krzem, natomiast węgiel w powierzchniowej warstwie pyłu emitowanych z badanego obiektu energetycznego stanowi zaledwie 8,28-14,59% wszystkich wykrytych pierwiastków. Przegląd otrzymanych dotąd w niniejszej pracy wyników wskazuje, że względna zawartość węgla w powierzchniowej warstwie badanych pyłów nie przekracza 19%. Należy podkreślić, że w cząstkach aerozolu atmosferycznego na terenach zurbanizowanych dominującym pierwiastkiem jest zawsze węgiel, który stanowi powyżej połowy wszystkich zidentyfikowanych pierwiastków [2, 4, 5]. Interesujące jest porównanie danych z tabeli 2 z analizą rentgenograficzną poszczególnych cząstek pyłu. Przykład takiej analizy zamieszczono na rys.1. Jak się okazuje skład chemiczny całościowy pojedynczych cząstek pyłu jest znacząco inny niż skład ich powierzchni. Analiza rentgenowska pokazuje, że w całej masie cząstek pyłu dominuje krzem i aluminium, a zawartość tlenu jest wyraźnie mniejsza i w rankingu pierwiastków zajmuje on zwykle trzecie miejsce. Wskazuje to na dominację w badanym pyłe glinokrzemianów,

ale należy podkreślić, że kompozycja niektórych cząstek znacząco odbiega od tego schematu. Przykładowo, zbadano cząstki pyłu, w których dominuje siarka, tlen, bądź nawet żelazo. Również morfologia cząstek jest bardzo bogata, jednakże w pobranych próbkach zdecydowanie dominowały cząstki kuliste.



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe cząstek pyłu o średnicy aerodynamicznej w zakresie około 2-4 μm , pobranych za instalacją odpylającą, wraz z wynikiem analizy rentgenowskiej wybranej cząstki (oznaczonej krzyżykiem)

4. Wnioski

Współczynnik absorpcji masowej pyłów emitowanych z obiektów energetyki zawodowej jest o rząd mniejszy niż współczynnik absorpcji cząstek aerozolu atmosferycznego na obszarach zurbanizowanych Polski Południowej.

Wykazano, że jest to związane ze znacznie mniejszą zawartością węgla w powierzchniowej warstwie pyłu emitowanego ze źródeł energetycznych w stosunku do cząstek pyłu zawieszonych w powietrzu.

W badanych pyłach dominują glinokrzemiany o kulistym kształcie.

W oparciu o otrzymane wyniki można wnioskować, że cząstki aerozolu atmosferycznego na terenach zurbanizowanych w południowej części Polski pochodzą głównie z innych źródeł niż energetyka zawodowa, bądź też są intensywnie wzbogacane w węgiel, w trakcie przemieszczania się z wyemitowanej smugi zanieczyszczeń do przygruntowej warstwy powietrza na terenach miejskich.

Niniejsza praca została wykonana w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N207 041 31/1671.

Literatura

1. Wawroś A., Talik E., Pastuszka J.S.: Investigations of aerosols from Świętochłowice, Pszczyna and Kielce by XPS methods. *J. Alloys Comp.*, 2001, vol. 328, 171-174.
2. Pastuszka J.S., Wawroś A., Talik E., Paw U.K.T.: Optical and Chemical Characteristics of the Atmospheric Aerosol in Four Towns in Southern Poland. *Sci. Total Environ.*, 2003, vol. 309, 237-251.
3. Horvath H., Alados L., Olmo F., Jovanovic O., Gangi M., Kaller W., Sanchez L.: Optical characteristics of the aerosol in Austria and Spain. *J. Aerosol Sci.*, 2000, vol.20, 644-645.
4. Hutton B.M., Williams D.E.: Assessment of X-ray photoelectron spectroscopy for analysis of particulate pollutants in urban air. *Analyst*, 2000, vol. 125, 1703-1706.
5. Zhu Y.J., Olson N., Beebe P. Jr.: Surface chemical characterization of 2.5- μm particulates (PM_{2.5}) from air pollution in Salt Lake City using TOF-SIMS, XPS and FTIR. *Environ.l Sci. Technol.*, 2001, vol. 35, 3113-3121.