

VYUŽITÍ BODOVÉ ANALÝZY PROVÁDĚNÉ METODOU RENTGENOVÉ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE KE STUDIU VZÁJEMNÝCH ASOCIACÍ PRVKŮ V NEDOPALU

Křenková Karolína¹, Bartoňová Lucie

¹*Vysoká škola Báňská – Technická Univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra chemie, 17. listopadu 15, Ostrava – Poruba, 708 33, 734482144, KKrenkova@seznam.cz*

Abstrakt

Cílem této práce bylo otestovat možnost využití vlnově-disperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru (vybaveného funkcí mapování) pro měření distribuce prvků na průřezu zrn nedopalu, vyseparovaných z ložových popelů po fluidním spalování uhlí. Ze čtyř studovaných vzorků nedopalu bylo pro tento příspěvek vybráno zrno nedopalu pokryté již spálenou vrstvou popela. Pomocí hodnot korelačních koeficientů (vypočtených pomocí programu QC Expert pro vzájemné vztahy mezi intenzitami jednotlivých prvků) byly vyhodnoceny vzájemné vazebné asociace prvků v tomto zrnu. Vysoké korelační koeficienty byly zjištěny např. mezi Al, Si, O, K, Mg, Ti a V – v tomto případě jde s největší pravděpodobností o společný výskyt těchto prvků v aluminosilikátových minerálech. Jelikož pro stejné zrno nedopalu byl navíc k dispozici i záznam pořízený metodou laserové ablace s indukčně vázanou plazmou (LA-ICP-MS), bylo možné i vzájemné porovnání výsledků získaných oběma metodami.

Klíčová slova: rentgenová fluorescenční spektrometrie; spalování uhlí; distribuce a asociace prvků; LA-ICP-MS.

Úvod

Uhlí v současné době stále patří k základním surovinám pro výrobu elektrické energie a tepla. Spalování uhlí je ale bohužel významným zdrojem znečišťování ovzduší. Při spalování jakéhokoliv pevného paliva se uvolňuje do ovzduší celá řada škodlivých látek – pevné částice, oxidy dusíku a síry, oxid uhelnatý, toxické prvky (As, Hg, Cd) i organické polutanty (polyaromatické uhlovodíky, dioxiny, atd.) [1, 2].

Množství uvolněných polutantů závisí jak na vlastnostech spalovacího zařízení, tak i na charakteristikách spalovaného uhlí - vedle celkových obsahů toxických prvků je velmi významná i forma výskytu těchto prvků v dané surovině [2 - 6].

V této práci byla pro vyhodnocení distribuce a formy výskytu prvků v uhlí otestována metoda vlnově-disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie (WD-XRF), přičemž byly měřeny intenzity vybraných prvků na průřezu čtyř zrn nedopalu (nеспálených částic uhlí vyseparovaných z ložových popelů).

Z těchto čtyř vzorků bylo pro tento příspěvek vybráno zrno nedopalu, ke kterému je k dispozici i záznam pořízený metodou laserové ablace s indukčně vázanou plazmou (LA-ICP-MS), což je jedna z metod, která se pro proměňování distribuce prvků na studovaném povrchu v současné době používá velice často [7]. Bylo tedy možné i porovnání hodnot a výsledků, získaných oběma těmito metodami.

Materiál a metody

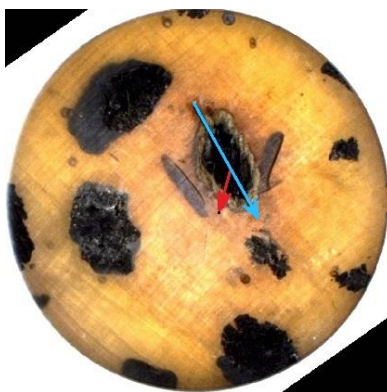
Zrno nedopalu bylo získáno z ložového popela po spalování hnědého uhlí v elektrárně Tisová. Toto zrno o velikosti cca 5 mm bylo ručně vyseparováno z ložového popela, zataveno do pryskyřice, a poté na něm byl pomocí brusného papíru vytvořen nábrus, na kterém probíhalo vlastní měření.

Pro otestování možnosti využití WD-XRF k proměřování distribuce prvků na zkoumaném průřezu zrnem nedopalu byl použit přístroj WD XRF ARL PERFORM'X vybavený současně funkcí mapování povrchu.

Vzájemné vztahy mezi intenzitami jednotlivých prvků v nedopalu byly statisticky vyhodnoceny pomocí programu QC Expert firmy TriloByte Statistical Software.

Výsledky a diskuse

Na Obr. 1 lze vidět snímek vybraného zrna nedopalu, které má nevyhořenou (černou), vnitřní část pokrytou šedou vrstvou popela. Na snímku je vyznačena dráha rtg. paprsku (červená šipka) i laserového paprsku při měření metodou LA-ICP-MS (modrá šipka).

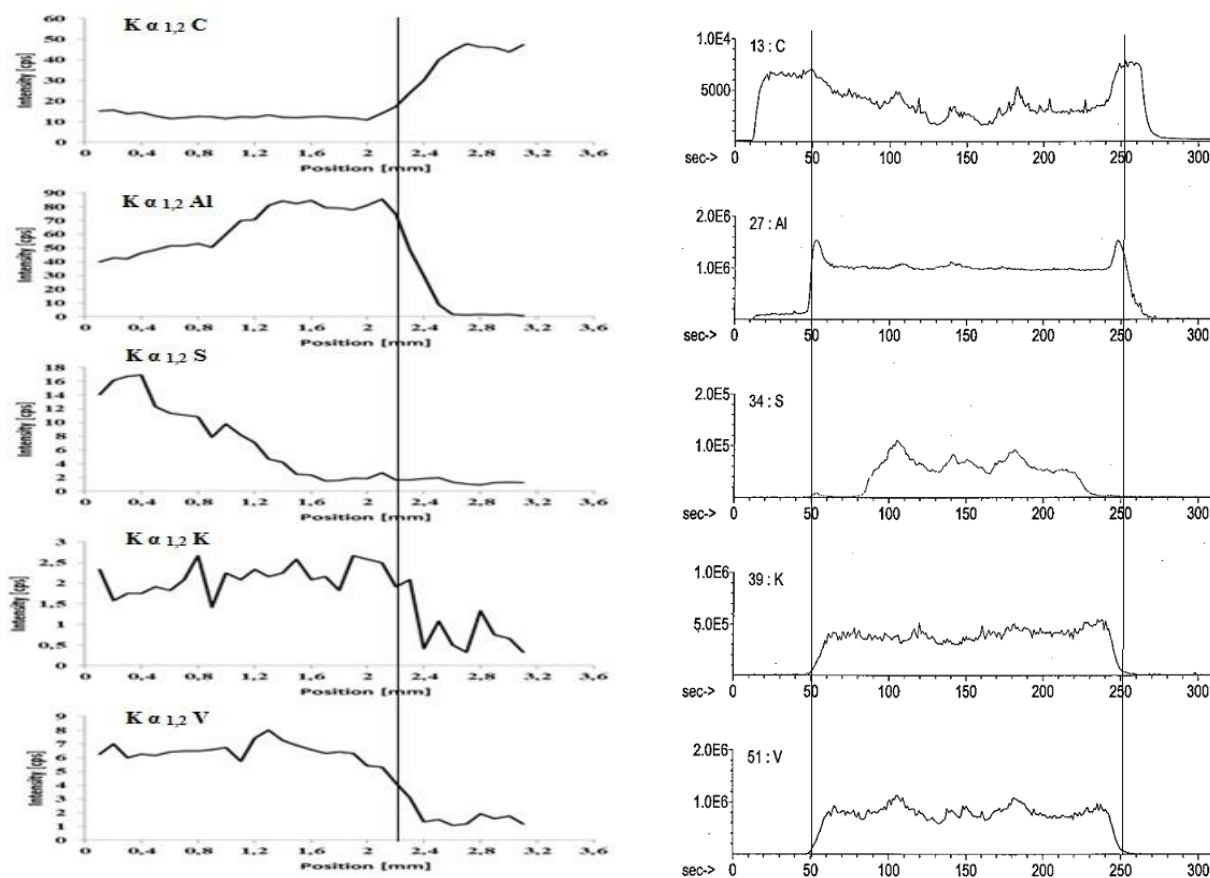


Obrázek 1. Dráha rentgenového a laserového paprsku při měření distribuce prvků v zrně nedopalu.

Na dráze rtg. paprsku byla pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie proměřena distribuce 27 prvků. Mezi naměřenými intenzitami jednotlivých prvků byly vypočteny korelační koeficienty. Základní úvaha byla taková, že u prvků, jejichž intenzity mezi sebou vykazují vysoké hodnoty korelačních koeficientů (a podobný průběh distribuční křivky) je velmi pravděpodobná společná forma výskytu v původním zrně uhlí / nedopalu.

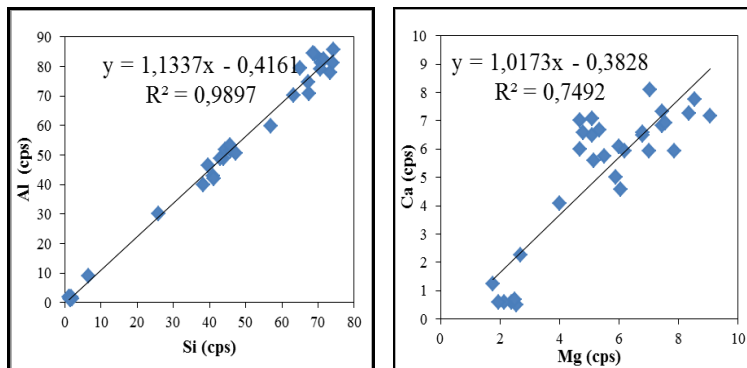
Na distribučním záznamu Al (Obr. 2) je dobře patrné zvýšení obsahu tohoto prvku v okrajové (popelové) části nedopalového zrna. Distribuce Al byla velmi podobná také některým dalším prvkům – Si, Ti, V, O, K, Mg. Podobnou distribuční křivku K a V (Obr. 2) je možné vysvětlit jejich společným výskytem v aluminosilikátových minerálech, které bývají v uhlí běžně zastoupeny.

U tohoto zrna nedopalu bylo zjištěno velice zajímavé chování síry. Ve vyhořelé části zrna je její obsah podstatně nižší než ve vnitřní části (Obr. 2). Toto chování s největší pravděpodobností odpovídá vytěkání S z okrajové (vyhořené) části zrna, která je již v podstatě přeměněna na popelovou vrstvu.



Obrázek 2. Záznam pořízený metodou vlnově-disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie a metodou laserové ablace s indukčně vázanou plazmou [7] pro stejné zrno nedopalu.

Pro ilustraci vzájemných vztahů mezi prvky byly vybrány dvojice Al-Si a Ca-Mg (Obr. 3). Vysoký korelační koeficient mezi intenzitami Al a Si ukazuje na společný výskyt těchto prvků v aluminosilikátech. Poměrně vysoký korelační koeficient byl získán také pro vztah mezi intenzitami Ca i Mg, což může odpovídat např. společné vazbě těchto prvků v uhlíčitanech.



Obrázek 3. Vzájemné závislosti naměřených intenzit Al –Si a Ca – Mg na lineární dráze při průchodu zrnem nedopalu.

Závěr

Hlavním cílem bylo ověřit (otestovat), zdali je možné metodu rentgenové fluorescenční spektrometrie použít také pro měření distribuce prvků na zkoumaném povrchu vzorku. V současné době se pro tyto účely běžně používá např. metoda laserové ablace s indukčně vázanou plazmou. Při porovnání záznamu LA-ICP-MS a záznamu z WD-XRF pro vybraný nedopal byly zjištěny podobné závěry o distribuci majoritních a minoritních prvků a jejich vzájemné asociaci. U stopových prvků již bohužel záznamy pořízené na WD-XRF nebyly příliš jednoznačné.

Poděkování

Poděkování je věnováno studentskému projektu Svět vědy - č. CZ 1.07/2.3.00/35.0018, díky kterému mohl být tento příspěvek zpracován.

Literatura

- [1.] ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002. 173 s. ISBN - 80-7225-063-9.
- [2.] RITZ, M., BARTOŇOVÁ, L., KLIKA, Z. *Emise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových podnicích a malých topeništích*. Sborník vědeckých prací VŠB-TUO, Řada hornicko-geologická, Vol. 49, 2003. s. 69 - 82.
- [3.] FINKELMAN, R. B. *Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal levels of confidence*. Fuel Processing Technology 39, 1994, s. 21– 34.
- [4.] QUEROL, X., FERNÁNDEZ - TURIEL, J. L., LÓPEZ - SOLER, A. *Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station*. Fuel, 1995, vol. 74, s. 331-343.
- [5.] RAASK, E. *The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal*. Progress in Energy and Combustion Science, 1985, vol. 11, s. 97-118.
- [6.] DAVIDSON, R. M. *Modes of occurrence of trace elements in coal*. London: IEA Coal Research, The Clean Coal Centre, 2000. 36 s. ISBN 92-9029-346-2.
- [7.] BARTOŇOVÁ, L., KLIKA, Z., SPEARS, D. A. *Characterization of unburned carbon from ash after bituminous coal and lignite combustion in CFBs*. Fuel 86, 2007, s. 455–463.

Abstract

The aim of this study was to test the possibility of utilization of wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (equipped with mapping function) for measurement of the elemental distribution within the grains of unburned carbon separated from bottom ashes after fluidised-bed coal combustion. For this paper, the unburned carbon grain covered with already burnt layer of ash was chosen. Mutual binding associations of the elements in this grain were evaluated via correlation coefficients calculations (using QC Expert). High values of correlation coefficients and similar distribution profiles were found for example for Al, Si, O, K, Mg, Ti and V, which could be explained through probable joint occurrence of these elements in the aluminosilicate minerals. As there was also LA-ICP-MS profile available for the same unburned carbon grain, the results obtained by means of both methods could be compared as well.