

ROZDÍLY VE SLOŽENÍ POPÍLKŮ V JEJICH POVRCHOVÉ A PODPOVRCHOVÉ VRSTVĚ

Petr Buryan*, Petr Sajdl**

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

** Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Studiem vzorků z různých provozů českých elektráren spalujících hnědá uhlí pomocí elektronové spektrometrie byly prokázány rozdíly ve složení popílků v jejich povrchových a podpovrchových vrstvách. Hlavní složkou vzorků byly sloučeniny hliníku, křemíku a kyslíku - hliníkokřemičitany. Z dalších prvků byly nalezeny síra, fluor a v některých případech prokazatelně vápník, sodík, hořčík, fluor a železo. Největší část přítomných sloučenin uhlíku tvoří sloučeniny obsahující tzv. kontaminační uhlík, tj. uhlovodíkům sorbovaným na povrchu popílku z atmosféry. Ostatní pak pocházejí z technologie včetně malého množství karbidů.

Došlo 28. 5. 2020, přijato 9. 9. 2020

1. Úvod

Sdělení je zaměřeno na porovnání složení nálepů a popílků z procesů čištění spalin ze spalování hnědého uhlí s cílem zjistit důvod uvolňování plynů při jejich využití ve výrobě stavebních hmot, což omezuje významně jejich uplatnění [1-4]. Využití těchto produktů označovaných dnes jako vedlejší energetické produkty napomáhá snížení objemu skládkovaných hmot, jejich využití zlepšuje životní prostředí, resp. jsou cenné i jako primární suroviny zejména ve stavebnictví, při produkci různých cementů, betonů, slinků, v hornictví, makro nivelizaci, rekultivaci, při stavbě dálnic, atd. [5-9]. Pro jejich uplatnění v těchto oborech je ale potřebná znalost složení a vlastností souvisejících s místem v technologii čištění spalin energetického zdroje.

2. Experimentální část

Genese sledovaných vzorků odebraných v různých elektrárnách s cílem porovnání složení jejich povrchových a podpovrchových vrstev je uvedena v tabulce 1. Popílků vznikly ze spalování hnědého uhlí z lomu Bílina a Jiří, k odsíření spalin suchou metodou byly použity vápence z lomu Čertovy schody a Štramberk [10-15].

Tab. 1 Genese vzorků

Tab. 1 Origin of the samples

Č. vzorku	Původ vzorku
1	Popílek z 1. sekce elektroodlučovače
2	Popílek z 1. sekce elektroodlučovače
3	Popílek z výstupu z elektrofiltru
4	Popílek z výstupu z elektrofiltru
5	Popílek z regenerativního výměníku tepla
6	Popílek z elektroodlučovače
7	Popílek z potrubí před elektroodlučovačem
8	Popílek z potrubí před regenerativním výměníkem tepla
9.	Popílek z výstupního potrubí z kotelny

2.1. Analýza vzorků

Vzorky popílků byly ve formě prášků, kde rozměrová analýza částic ukázala velikost zrn v širokém rozsahu řádu mikrometrů. Zároveň tato zrna měla velmi složitě strukturovaný povrch s množstvím výběžků a často se tato zrna jevila jako agregát menších zrn (s velikostí minimálně o řád menší) vzájemně pospojovaných přes výběžky na povrchu.

Analýza povrchových a podpovrchových vrstev vzorků byla provedena metodou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Princip metody je následující. Studovaný povrch se ozáří paprskem rentgenového záření. V důsledku toho dojde k fotoemisi elektronů z povrchu vzorku. Kvantum budící energie se rozdělí na energii nutnou k vytržení elektronů z jeho vazebného stavu, na výstupní práci elektronů z povrchu vzorku a na kinetickou energii emitovaných elektronů. Elektrony tak nesou informaci o svém vazebném stavu [16].

Měření XPS bylo prováděno na přístroji firmy Omicron Nanotechnology – viz obr. 1. Jako primární záření bylo použito monochromatizované záření Al lampy o energii 1486,7 eV.



Obr. 1 Přístroj XPS
Fig. 1 Device XPS

Měření bylo prováděno v CAE (constant analyser energy) modu. Kalibrace intenzit byla řešena na základě předchozích měření mědi a ze spekter mědi odvozených kalibračních konstant. K vyhodnocení spekter sloužil program CasaXPS, kde se po kalibraci ke stanovení koncentrací prvků užívá plocha píku a v databázi obsažené hodnoty relativních účinných průřezů. Iontové dělo užívá argonové ionty o energii 5 keV, odprašování je prováděno v preparační komoře [17].

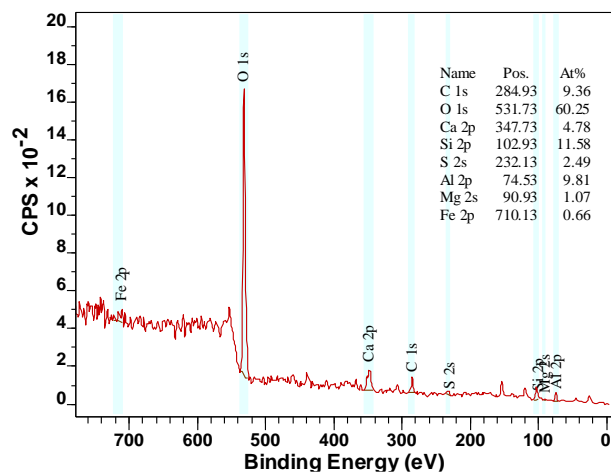
2.2. Výsledky analýzy povrchů

U každého vzorku byl analyzován dodaný stav (označovaný „0 min“) a stav po 3 minutách odprašování jeho povrchu ionty argonu o energii 5keV (označovaný „3 min“). Intenzita odprašování měřená na sklech je přibližně 2 nm za minutu.

Příklad XPS spektra je uveden na obrázku 2. Vyhodnocení atomárních koncentrací přítomných prvků, které byly identifikovány ve spektru s intenzitou jejich linií vyšší, než je detekční limit pro daný prvek, je uvedeno v tabulce 1.

Je vhodné zde upozornit, že XPS analýza není schopna určit z prvků pouze koncentrace vodíku, protože

účinný průřez fotoefektu na vodíku je velmi nízký (asi o čtyři řády nižší než u uhlíku). Z tohoto důvodu tabulky neobsahují vodík, přestože lze předpokládat, že v látkách přítomných na povrchu zrn vodík obsažen je.



Obr. 2 XPS spektrum vzorku 1
Fig. 2 XPS spectrum of sample 1

Tab. 2 Koncentrace prvků v jednotlivých vzorcích (% at.)

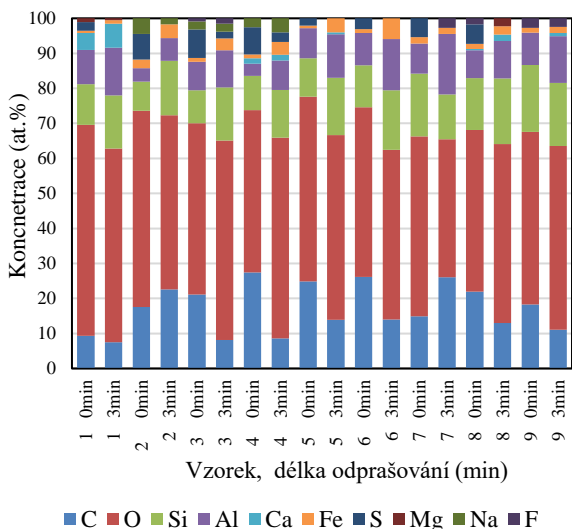
Tab 2 Concentration of elements in thr samples (% at.)

Vzorek	Čas odprašení [min]	C	O	Ca	Si	S	Al	Mg	Fe	Na	F
1	0	9,4	60,3	4,8	11,6	2,5	9,8	1,1	0,7		
1	3	7,5	55,3	6,8	15,1		13,6	0,5	1,0		
2	0	17,5	56,1		8,3	7,3	3,9		2,4	4,4	
2	3	22,6	49,7		15,6		6,5		3,9	1,7	
3	0	21,2	48,9		9,4	8,1	8,1		1,1	2,3	0,9
3	3	8,1	57,0		15,1	1,9	10,7		3,4	2,3	1,5
4	0	27,4	46,4	1,6	9,7	7,8	3,5		1,1		2,5
4	3	8,6	57,3	1,6	13,7	2,8	8,4		3,7		4,0
5	0	24,9	52,8		11,0	2,1	8,6		0,7		
5	3	13,9	52,7	0,5	16,4		12,4		4,0		
6	0	26,1	48,5		12,0	3,1	9,2		1,1		
6	3	14,0	48,4		17,0		14,7		5,9		
7	0	14,9	51,4		18,0	5,4	8,5		1,8		
7	3	26,0	39,5		12,8		17,3		1,8		2,7
8	0	22,0	46,5	0,4	14,8	5,6	7,9		1,4		1,8
8	3	13,0	51,1	1,8	18,7		10,7	2,2	2,5		
9	0	18,3	49,3		19,1		9,3		1,4		2,7
9	3	11,7	52,5	0,9	18,0		13,4		1,8		2,4

Jak vyplývá z tabulky 1, kromě křemíku, hliníku a kyslíku obsažených v podobě hlinitokřemičitanů všechny vzorky obsahovaly uhlík a železo, které se vyskytovalo především ve formě oxidů. Koncentrace uhlíku značně kolísala a u většiny vzorků klesala po odprašení – to znamená, že v podpovrchové vrstvě byla nižší než ve vrstvě povrchové. Výjimkou byly vzorky 2 a 7, u kterých

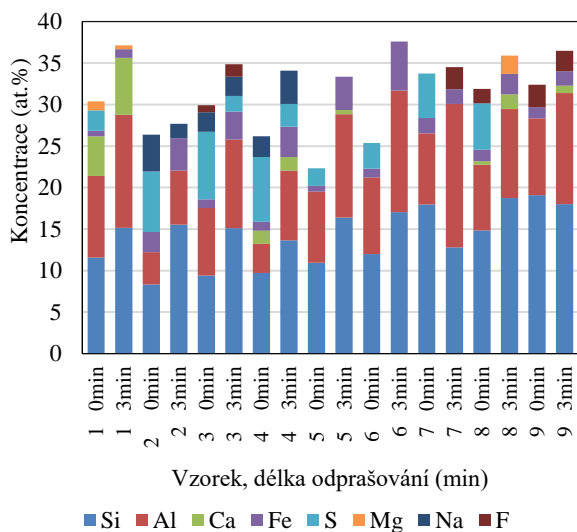
se po odprašení koncentrace uhlikatých látek zvýšila – stoupala proti povrchové vrstvě.

Z dat tabulky 1 byly pro přehlednost vytvořeny srovnávací grafy - obr. 3 - 7. Ty dokladují, že koncentrace jednotlivých prvků se liší, přičemž všechny vzorky vykazují některé společné rysy.



Obr. 3 Koncentrace prvků na povrchu zrn v dodaném stavu a po odprašování ionty argonu o energii 5keV po dobu 3 minut

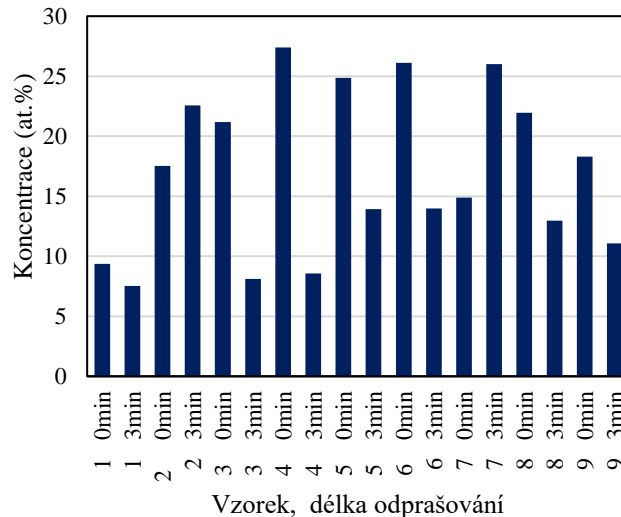
Fig. 3 Concentration of elements on the surface of the grains in the supplied state and after etching of the argon with 5keV energy for 3 minutes



Obr. 4 Koncentrace prvků na povrchu zrn v dodaném stavu a po odprašování ionty argonu o energii 5keV po dobu 3 minut - detail

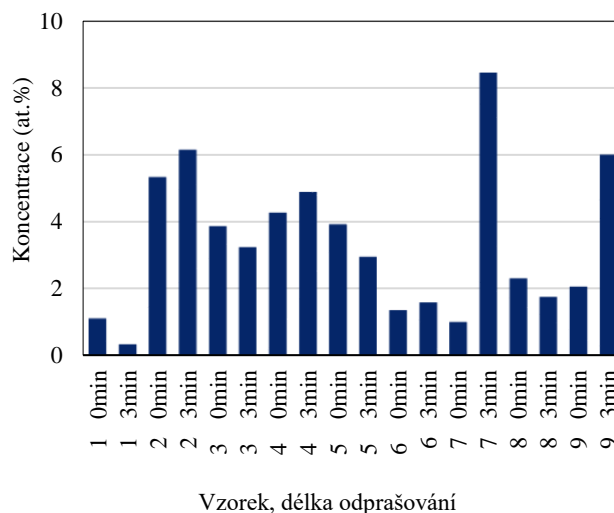
Fig. 4 Concentration of elements on the surface of the grains in the supplied state and after etching of argon ions with 5keV energy for 3 minutes – detail

Za zajímavé lze považovat zjištění, že u vzorku 1, 2, 5, 6, 7 a 8 nebyla detekována zvolenou metodou v podpovrchových vrstvách síra, tj. její koncentrace byla pod detekčním limitem. Vzhledem ke krátké době odprašování nelze předpokládat, že by to byl jen efekt selektivity procesu. Je tedy možné konstatovat, že sloučeniny obsahující síru jsou preferenčně lokalizovány na povrchu zrn. Nejkomplikovanější částí interpretace výsledků měření XPS bylo stanovení možného obsahu karbidického uhlíku mezi sloučeninami uhlíku přítomnými ve vzorcích.



Obr. 5 Celkové koncentrace uhlíku na povrchu zrn v dodaném stavu a po odprašování ionty argonu o energii 5keV po dobu 3 minut

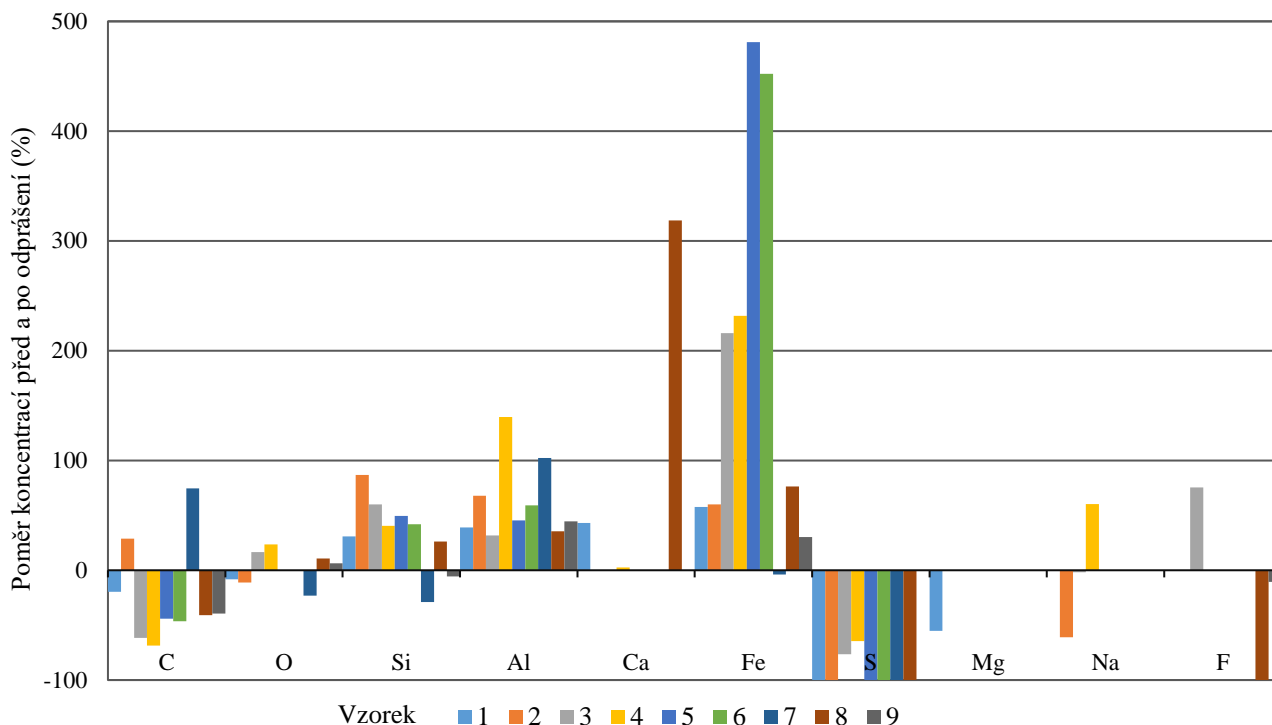
Fig. 5 Total carbon concentrations on the surface of the grains in the supplied state and after etching of argon ions of 5keV energy for 3 minutes



Obr. 6 Celková atomární koncentrace karbidického uhlíku odhadovaná na základě struktury linií C1s

Fig. 6 Total atomic carbide carbon concentration estimated on the basis of C1s line structure

Vzhledem k charakteru vzorků (heterogenní prášek, s možností různých elektrických vlastností a tedy různého nabíjení jednotlivých zrn) je obtížné určit s jistotou, zda komponenty linií C1s na pozicích vazebných energií v oblasti 283 eV přísluší karbidům nebo vznikly jako efekt diferenciálního nabíjení vzorku. V řadě případů přítomnost linií na pozici 283 eV ukazuje s velkou pravděpodobností na přítomnost karbidického uhlíku, u některých je to diskutabilní. Hodnoty na obrázku 6 ukazují maximální možné obsahy uhlíku vázaného v karbidech. Opět se z analyzovaného souboru vzorků vymykají vzorky 2 a 7.



Obr. 7 Změny koncentrací jednotlivých prvků po odprašování (-100 % - prvek nebyl po odprašení zjištěn, 0 % - koncentrace se nezměnila, kladné hodnoty – koncentrace se po odprašení zvýšila).

Fig. 7 Changes in the concentrations of individual elements after ion etching (-100 % - the element was not detected after ion etching, 0 % - the concentration did not change, positive values – the concentration increased after ion etching)

Vzhledem k charakteru vzorků (heterogenní prášek, s možností různých elektrických vlastností a tedy různého nabíjení jednotlivých zrn) je obtížné určit s jistotou, zda komponenty linií C1s na pozicích vazebných energií v oblasti 283 eV přísluší karbidům nebo vznikly jako efekt diferenciálního nabíjení vzorku. V řadě případů přítomnost linií na pozici 283 eV ukazuje s velkou pravděpodobností na přítomnost karbidického uhlíku, u některých je to diskutabilní. Hodnoty na obrázku 6 ukazují maximální možné obsahy uhlíku vázaného v karbidech. Opět se z analyzovaného souboru vzorků vymykají vzorky 2 a 7.

Hlavní složkou vzorků jsou sloučeniny hliníku, křemíku a kyslíku, tedy hliníkokřemičitany. Z dalších prvků je zastoupena síra, fluor a v některých případech prokazatelně sodík, dusík, draslík a železo. Největší část přítomných sloučenin uhlíku tvoří tzv. uhlík kontaminační, tj. uhlovodíky sorbované na povrchu z atmosféry. Ostatní pak jsou technologického původu včetně komponent, které znamenají přítomnost malého množství karbidů.

Znázornění na obrázku 6 ukazuje rozdíly v koncentracích po odprašování, tzn. koncentraci v podpovrchové vrstvě. Velmi výrazným zjištěním je, že významně v analyzovaných vzorcích po odprašení vnější povrchové vrstvy klesá ve vzorcích množství sloučenin síry a ve většině případů naproti tomu stoupá koncentrace železa.

Jak vyplývá z prezentovaných dat, ve vzorcích bylo relativně malé zastoupení látek obsahujících uhlík. Výskyt linií C1s na pozicích okolo 283 až 282 eV ukazuje

na přítomnost karbidů (zřetelné zejména na vzorcích 2, 3 a 4). Linie posunuté dále k nižším hodnotám vazebných energií již nemají interpretaci na chemickou vazbu uhlíku a jsou způsobeny rozdílným nabíjením různých částí vzorku. Rozdílné nabíjení se projevilo hlavně u vzorků 1, 2 a 4.

2.3. Vývoj plynu

Pro ověření přítomnosti identifikovaných karbidů byl vzorek č. 1 ponořen do vody. Vznikající plyn byl jímán a analyzován plynově chromatograficky.

Aparatura se skládala ze zábrusové baňky opatřené výstupní skleněnou kapilárou s hadičkou spojenou s byretou naplněnou vodou, do které byla zavedena kapilára. Výstup s byretou byl opatřen uzávěrem umožňujícím odběr vyvíjejícího se plynu pro navazující plynově chromatografickou analýzu.

K analýze plynu byl použit dvoukanálový plynový chromatograf firmy Hewlett-Packard HP 6890 s plamenově-ionizačním (FID) a tepelně-vodivostním detektorem (TCD).

Pro stanovení permanentních plynů včetně vodíku byl použit TCD kanál. V analytické části byla zapojena předkolonka Hayesep Q (slouží pro hrubou předseparaci permanentních plynů a methanu od vyšších uhlovodíků, které jsou na ní zadrženy), kapilární kolona Poraplot Q (délka 30 m, vnitřní průměr 530 μm a tloušťku filmu 50 μm) využívá se k oddělení CO_2 od směsi H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 ,

CO) a kapilární kolona s molekulovým sítem Poraplot 5A o délce 30 m, vnitřním průměru 530 μm a tloušťce filmu 50 μm , která dělí permanentní plyny a methan.

Uhlovodíky (methan až heptan) byly současně analyzovány na FID kanálu obsahujícího kapilární kolonu Rt-Alumina BOND/MAPD o délce 30 m, vnitřním průměru 0,320 μm a tloušťce filmu 5 μm . Po synchronním nástřiku dávkovacím ventilem se vzorek plynu rozdělil v nástřikové komůrce (dělicí poměr 1/20) a poté byl analyzován na uvedené kapilární koloně. Teplota v termostatu plynového chromatografu se měnila podle následujícího programu: po dobu 7 min byla konstantní na hodnotě 70 $^{\circ}\text{C}$, poté probíhal ohřev termostatu gradientem 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 90 $^{\circ}\text{C}$, dále ohřev rychlostí 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 220 $^{\circ}\text{C}$, kde byla teplota termostatu konstantní po dobu 7 minut. Složení plynu je uvedeno v tabulce 3.

Tab. 3 Složení plynu

Tab. 3 Gas composition

Složka	% obj.
CO ₂	37,93
Vodík	59,02
Methan	1,08
Ethan	0,30
Ethylen	0,05
Propan	0,12
Propen	0,12
n-Butan	0,05
Ostatní (C _x H _y)	1,32

Pozn.: přítomnost acetyleny nebyla prokázána

Z dat uvedených v tabulce 3 je zřejmé, že dominantní identifikovanou látkou byl vodík. Druhou nejvyšší koncentraci měl oxid uhličitý. Celková koncentrace všech ostatních uhlovodíků byla cca 2,5 % obj.

Pro vysvětlení přítomnosti oxidu uhličitého v analyzovaném plynu provedli jsme rozborů zaměřené na stanovení pH a vodivosti výluhů vytypovaných vzorků a na stanovení koncentrace aniontů kyselin v těchto výlužích (vzorky byly rozpuštěny v demineralizované vodě v množství 1 g/100 ml vody. Roztok byl míchán 20 minut při pokojové teplotě, zfiltrován a poté měřena vodivost a pH). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Za podstatné lze označit zjištění, že pH vzorků bylo významně kyselé. Kyselost vzorků tedy napovídá proč v uvolněném plynu je přítomen CO₂.

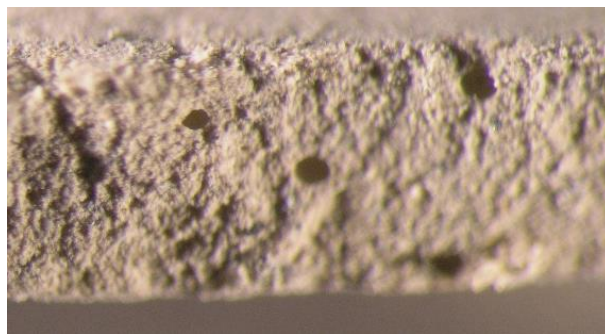
Tab. 4 Vodivost a pH výluhů vybraných vzorků

Tab. 4 Conductivity and pH of leachates from selected samples

Vzorek	Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH
1	479	3,49
4	602	3,26
9	51,8	5,31

2.4. Test s vodou

U vzorku č. 1 byl proveden test vzniku „brikety“. Vzorek byl smíchán s malým množstvím vody a poté byl pomalu samovolně usušen za pokojové teploty. Výsledkem byl relativně pevný inkrustr, který bylo ale možné snadno rozlomit. Na lomu jsou viditelné bubliny - viz obrázek 8, které vznikly účinkem plynu uvolňujícího se reakcí komponent popílku s vodou. Toto podporuje zjištění XPS analýzy dokladující, že se v něm vyskytují karbidy.



Obr. 8 Vzorek 1 po smíchání s vodou, tloušťka vrstvy 2 mm

Fig. 8 Sample 1 after mixing with water, layer thickness of 2 mm

3. Závěr

Analýzy povrchových a podpovrchových vrstev prokázaly rozdíly v jejich složení. XPS analýza povrchů sledovaných vzorků zjistila převážnou přítomnost hliníktokřemičitanů s příměsmi. Současně prokázaly, že v povrchových i podpovrchových vrstvách jsou přítomny karbidy. Ty po styku vedlejších energetických produktů s vodou uvolňují velmi nežádoucí plynné komponenty, které mohou vytvářet se vzduchem i výbušné směsi. T je potřebné mít na zřeteli zejména při odstraňování úsad vodním paprskem.

Vznik karbidů lze přisoudit buď účinkům elektrického proudu procházejícího vrstvou zachycených TZL, kde jsou tyto účinky spojeny se zahřátím zrníček v důsledku mikro výbojů mezi povrchy jednotlivých zrn nebo stavu korony v blízkosti nabíjecích elektrod jako důsledku kombinace charakteru proudění spalin a pulsního elektrického pole. Svou roli zde může mít jak rychlost nárůstu intenzity pole na počátku pulsu, tak poměr mezi délkou pulsu a délkou prodlevy.

Literatura

- Suynal Y., Erol M., Oguz H.: Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor Fuel, 84, 1705-1712 (2005).
- Ahmuruzzaman M.: A review on the utilization of flu ash, Progress in Energy and Combustion Science, 36, 327-363 (2010), www.elsevier.com/locate/percs.
- Galos, K. A.; Smakowski, T. S.; Szlugaj, J. Flue - gas desulphurization products from polish coal -

fired power plants. *Applied Energy* 75, 257–265. (2003).

4. Vassilev, S. S.; Menendez, R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues. *Fuel* 84, 973–991 (2005).
5. Růžičková Z., Srb J., Mayerová M.: Popílky - Jejich úprava a využití, SNTL Praha, 2011.
6. Fečko P.: Popílky, VŠB – TU Ostrava, 2003.
7. Černý V., Sokol P.: Zkušenosti s ověřování výroby umělého kameniva ze spékáných popílků, II. Mez. konference Popílky 2015, 13. - 15. 2015, VUT Brno.
8. Chranowski Z., Maslowski D.: Prospects for development of coal combustion products, XXI Mez. konference Popioły z energetyki, Zakopane 22. - 24. 11. 2014, ISBN 978-83-936747-0-1.
9. Hope T.A., McCarthy M.J., Caroll R.A.: Recovery and processing of wet-stored fly ash for use in concrete construction, Int. conf. EuroCoal Ash, Brno 6. - 8. 2. 2017, ISBN 978-80-214-5469-9.
10. Hlinčík T., Buryan P.: Evaluation of limestones for the purposes of desulphurisation durin the fluid combustion of brown coal, *Fuel* 104, 208-215 (2013).
11. Hlinčík T., Buryan P.: Desulfurisation of boiler flue gas by means of activated calcium oxide, *Fuel Processing Technology* 111, 62-67 (2013).
12. Buryan P. Modelování odsiřovacího procesu při spalování uhlí ve fluidní vrstvě, *Paliva* 12 (2020), 1, 18-25, DOI: 10.35933/paliva.2020.01.04 2020.
13. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin, *Chemické listy*. 102, 188 - 194 (2008).
14. Buryan P., Hlinčík T.: Odsiarczanie kotlow fluidalnych, *Popily z energetyki*, 21.-24.10.2010, Zakopane (PLR), ISBN 978-83-60050-11-8.
15. Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: The Causation High Consumption of Limestone in Coal Fluidized Bed Boiler Desulfurization *Ceramisc – Silikaty* 54, 85-88 (2010).
16. Barr L. Tery: *Modern ESCA – Ther Principels and Practise of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press, 1994, ISBN 0-8493-8653-5.
17. Buryan P., Sajdl P.: Clogging of electrostatic separators, *Fuel Procesing Technology* - v tisku.

Summary

Differences between the composition of surface and inner layers of fly ash particles

Petr Buryan, Petr Sajdl

By studying samples from Czech power plants burning brown coal using X-ray photoelectron spectrometry (XPS) have demonstrated differences in the composition of the ashes in their surface and subsurface layers. The main components of the samples were compounds of aluminum, silicon and oxygen - aluminosilicates. Other elements included sulphur, fluorine and in some cases demonstrably calcium, sodium, magnesium, fluorine and iron. The largest part of the carbon compounds present is the so-called "adventitious carbon", contaminating carbon, i.e. hydrocarbons adsorbed on the surface from the atmosphere. Others come from technology including a small amount of carbides. Distribution of sulphur and iron compounds detected using a short time ion etching is in most cases following: sulphur compounds are concentrated on the surface of ash particles while iron compounds are typically concentrated inside. Differences in composition of surface layers were found to be significant as in the surface composition as in theirs depth profiles. Gas evolution was detected in an ash-water reaction test in which the analysis of the gas has shown that it is mainly about hydrogen and carbon dioxide. Another test with water showed the formation of an incrustation and documented the evolution of gases by the formation of bubbles. The released gases can form explosive mixtures with air, which must be taken into account when removing deposits with a water jet.