

Strukturní studie hnědého uhlí SHP rentgenovou diffraktometrií

Strukturstudie der Braunkohle aus dem nord-böhmischen Braunkohlenbecken durch die Röntgen-diffraktographie

Nicht nur die Kenntnisse über das Gesamtgehalt von einzelnen die Braunkohlensubstanz bildenden Elementen, aber auch das Bindungssystem in der Kohlenstruktur oder die Form deren Existenz stellen einen wichtigen Standpunkt für die Beurteilung des technologischen und ökologischen Kohlenverhaltens dar. Unter den anderen instrumentalen analytischen Methoden, die zur Lösung dieser Problematik zur Verfügung stehen, nimmt eine wichtige Stelle Röntgendiffraktographie mineraler Komponenten der Kohlensubstanz ein. Auf einigen Beispielen sind die Möglichkeiten, die diese Methodik anbieten, aufgeführt. Beispielweise: Untersuchung von dichtungsmäßigen Fraktionen aufschwemmelter Kohle, chemische Kohlenverarbeitung, spontane Oxidation oder Kohlenverbrennung u.a.

Structural study of brown coal SHP by X-ray diffractometry

Description of technological and environmental behaviour of brown coal is based on a large series of analyses. Significant information about coal matter is absolute amount of various elements. But for better description is often more important to know how is bonded the given element or how its bonding changes due to of ambient conditions. From the point of view of mineral matrix some answers can be obtained by means of X-ray diffractometry with good results. Some examples show various applications: searching for structure of fractions from specific gravity fractionation, studies of structure differences between coal samples after the combustion, self-oxidation or chemical treatment, etc.

Изучение структуры бурого угля из Северочешского буроугольного бассейна при помощи рентгеновской дифрактометрии

Не только осведомленность в общем содержании отдельных элементов составляющих буроугольную субстанцию, а также способ их связи в угольной структуре или форма их существования представляют требуемый аспект для обсуждения технологического и экологического поведения угля. Между другими инструментальными аналитическими методами, имеющимися в распоряжении для данного вопроса, важное место занимает рентгеновская дифрактометрия минерального компонента угольной субстанции. На нескольких примерах показан характер ответов предоставляемых данным методом - например при изучении фракций плотности расплавленного угля, процессов химической обработки, самоокисления или сжигания угля и др.

Strukturní studie hnědého uhlí SHP rentgenovou diffraktometrií

Nejen znalost celkového obsahu jednotlivých prvků, tvořících hnědouhelnou hmotu, ale také způsob jejich vazby v uhelné struktuře nebo forma jejich existence je potřebným hlediskem pro posuzování technologického a ekologického chování uhlí. Mezi jinými instrumentálními analytickými metodami, které jsou k dispozici pro řešení této otázky zaujímá důležité místo RTG difraktometrie minerální složky uhelné hmoty. Na několika příkladech je ukázán charakter odpovědí, které tato metoda poskytuje např. při studiu hustotních frakcí rozplaveného uhlí, procesů chemického zpracování, samovolné oxidace nebo spalování uhlí aj.

Úvod

Klasická silikátová analýza uhelného popela, atomová absorpční spektrometrie, rentgenová fluorescenční analýza a další metody prvkové analýzy poskytují dnes již celkem spolehlivý obraz o obsahu celé řady chemických prvků v uhelné hmotě. S rostoucím množstvím naměřených hodnot se však stále častěji naskýtají otázky, jak, v jaké formě, jakým způsobem a na co je daný prvek,

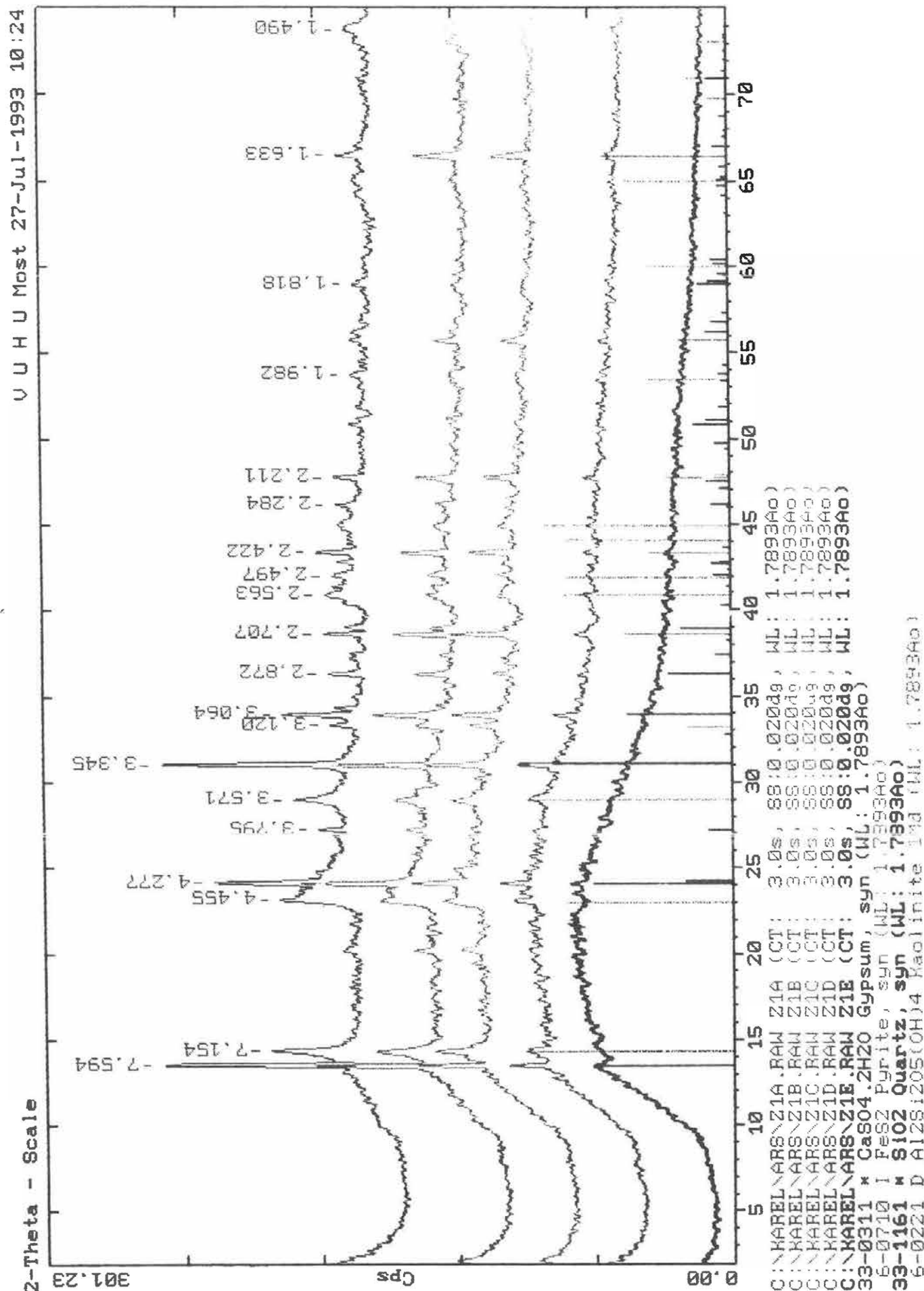
jehož absolutní množství známe, vázán ve "vyšší" struktuře uhelné hmoty, dejme tomu v minerální matici nebo v organickém skeletu. Odpovědi na některé z těchto otázek, které mohou mít zásadní vliv na poznání technologických a ekologických vlastností uhlí, lze hledat u moderních instrumentálních metod strukturní analýzy. Zatímco v případě takové analýzy z pohledu organického podílu uhelné hmoty je možnost jistého výběru běžně dostupných analytických technik (infračervená spektrometrie, nukleární magnetická resonance, ale i chromatografické techniky), je tento výběr značně zúžen v případě anorganické složky uhlí. Jednou z vhodných metod, která může poskytnout informace o vazbě a začlenění valné části chemických prvků do složitého komplexu minerálního podílu uhlí, je rentgenová difrakční analýza.

Tato analytická technika, založená na selektivní interakci monochromatického RTG záření s rovinami krystalicky utvářených složek ve vzorku má jednu velikou přednost: je nedestruktivní a z hlediska technologických vlastností nijakým způsobem neovlivňuje zkoumaný materiál.

Na jaře roku 1992 byl zakoupen na pracoviště rentgenové difraktometrie VÚHU v Mostě rentgenový difraktometr firmy Siemens. Přístroj nahradil doposud využívaný a již zastaralý difraktometr DRON 3, nese typové označení D5000 a je zatím posledním z řady difraktometrů, vyráběných výše uvedeným výrobcem. Nový difraktometr, díky špičkovým technickým vlastnostem a obsáhlému aplikačnímu softwaru umožňuje použití, o kterém dříve nebylo možno prakticky uvažovat. Cílem tohoto článku je upozornit širší odbornou veřejnost na některé možnosti, které přístroj, jenž je prozatím svého druhu jediným v celé České republice, poskytuje v oblasti řešení struktury a vlastností uhelné hmoty. Obsah článku je zkrácenou a upravenou verzí příspěvku, který byl publikován na Třetí evropské konferenci o práškové difrakci v září 1993 ve Vídni (viz informace v tomto čísle Zpravodaje).

Strukturní analýza hustotních frakcí plaveného uhlí

Při analýze, zvláště pokud je zaměřena na strukturní popis tak složitého organicko-minerálního komplexu, jakým je hnědouhelná hmota, často dříve nebo později vyvstane otázka separace jednotlivých složek. Jednou z běžně užívaných metod je dělení uhlí do frakcí různých hustot plavením v těžkých kapalinách. Ke kontrole tohoto procesu a sledování distribuce jednotlivých složek minerálního podílu uhelné hmoty lze s výhodou použít RTG difraktometrie. Na obr. 1 je pod sebou uspořádáno pět RTG-difrakčních záznamů pěti hustotních frakcí, získaných plavením vzorku uhlí z jedné z těžebních lokalit SHP. Horní difraktogram patří nejtěžší frakci (uhelný podíl o hustotě větší než 1610 kg.m^{-3}), spodní záznam pak frakci nejlehčí, kterou lze považovat prakticky za čistou organickou hmotu plaveného vzorku (hustota pod 1300 kg.m^{-3} , obsah popela $A_d=2.85$). Nutno poznamenat, že záznamy byla pořízeny měřením frakcí v takovém stavu, jak byly rozplaveny, jediným zásahem do struktury měřené hmoty bylo sušení při laboratorní teplotě, lze je tedy považovat za relativně nezkreslený obraz změn mezi frakcemi. Kvalitativní interpretace difraktogramů byla z důvodu zjednodušení zúžena jen na dominující minerály - křemen, kaolinit, pyrit a sádrovec. Srovnáním difraktogramů lze pozorovat postupné "vyčišťování" frakcí od některých minerálů směrem k nejlehčí frakci na dobře patrném ubývání intenzit difrakčních linií křemene (při $d=3.345 \text{ Å}$)* a pyritu ($d=1.633 \text{ Å}$). Na druhé straně, linie minerálů skupiny



Obr. 1

Difraktogramy hustotních frakcí uhlí, rozplaveného v těžkých kapalinách (směsi benzenu a tetrachlorethylenu).
 , Frakce jsou v rozmezí hustot nad 1600 kg.m⁻³ (vrchní křivka) do hustoty pod 1300 kg.m⁻³ (spodní křivka).

kaolinitu ($d=7.154 \text{ \AA}$) a sádrovce ($d=7.594 \text{ \AA}$), zůstávají zčásti zachovány i ve frakci nejlehčí. Jejich tvar naznačuje, že zatímco v tomto "organickém" podílu uhelné hmoty existují ve formě velmi malých disperzních částic nebo částic se značně poškozenou krystalicitou, v nejtěžší frakci jsou přítomny v dobře krystalované formě.

* Pozn.: Symbol "d" označuje vzdálenost mezi příslušnými rovinami krystalické struktury daného minerálu. Řada nebo soubor vzdáleností "d" je pro takový minerál zcela charakteristický a slouží k jeho identifikaci. Rozsah tohoto souboru je závislý na počtu reflektujících kryst. rovin minerálu.

Studium strukturních změn po chemické úpravě uhlí

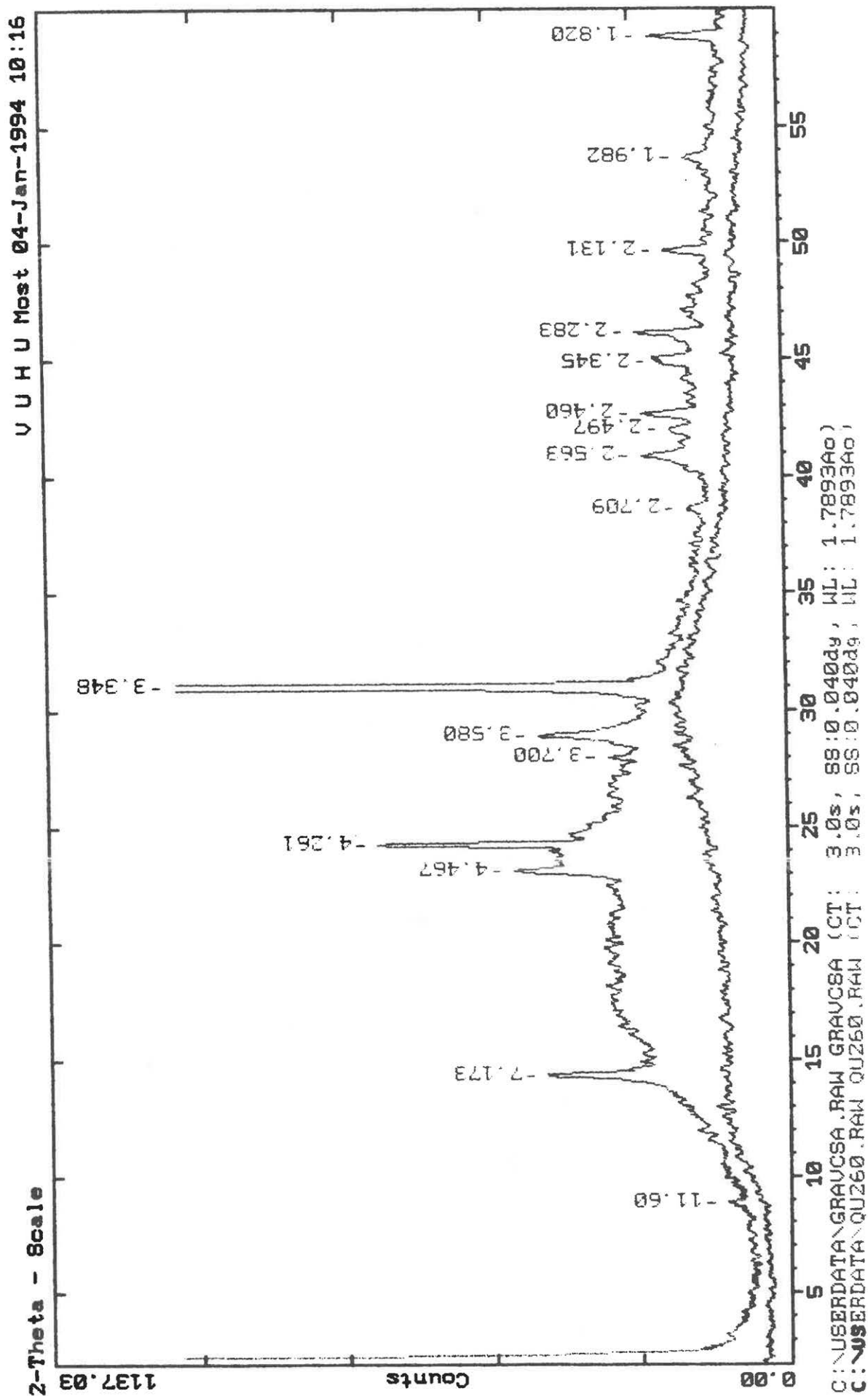
Další příklad použití RTG difraktometrie pro studium strukturních změn v uhelné hmotě je uveden na obr. 2. Jsou na něm vykresleny dva difraktogramy téhož vzorku uhlí z další těžební lokality SHP. Zatímco vrchní difraktogram s velmi ostrými difrakčními liniemi klastického křemene a dobře krystalovaných minerálů skupiny kaolinitu patří původnímu vzorku, spodní difraktogram byl sejmuto z téhož vzorku po chemické úpravě alkalickým loužením. Je z něj patrné dokonalé odstranění krystalických částic a dále lze usuzovat na stav zbylých popelovin z širokého difuzního difrakčního pásu mezi úhly 2θ 25-35°, který s největší pravděpodobností patří destruovaným zbytkům aluminosilikátového skeletu.

Studium oxidačních změn v uhelné hmotě

Jiným příkladem pozorování uhelné hmoty rentgenovou technikou je studium oxidačních změn v uhelném vzorku při jeho skladování. Na obr. 3 je ukázán výsek difraktogramů dalšího vzorku, který obsahoval vyšší procento pyritické síry. Horní záznam byl pořízen z čerstvého vzorku bezprostředně po dodání do laboratoře. Jsou na něm viditelné v zásadě pouze difrakční linie téměř všudypřítomného sádrovce. Po 45 dnech laboratorních manipulací (kvartace, přesypání, odběry ze vzorku) a skladování v PE sáčku byl ze vzorku sejmuto další difraktogram (spodní záznam). Kromě již zmíněných linií sádrovce se na něm objevují další velmi výrazné difrakční linie, které lze s velkou pravděpodobností přiřadit heptahydrátu síranu železnatého. Je nasnadě možné vyvětlení vzniku této sloučeniny oxidací a hydratací nejspíše pyritické složky původní uhelné hmoty.

Strukturní analýza změn při spalování uhlí

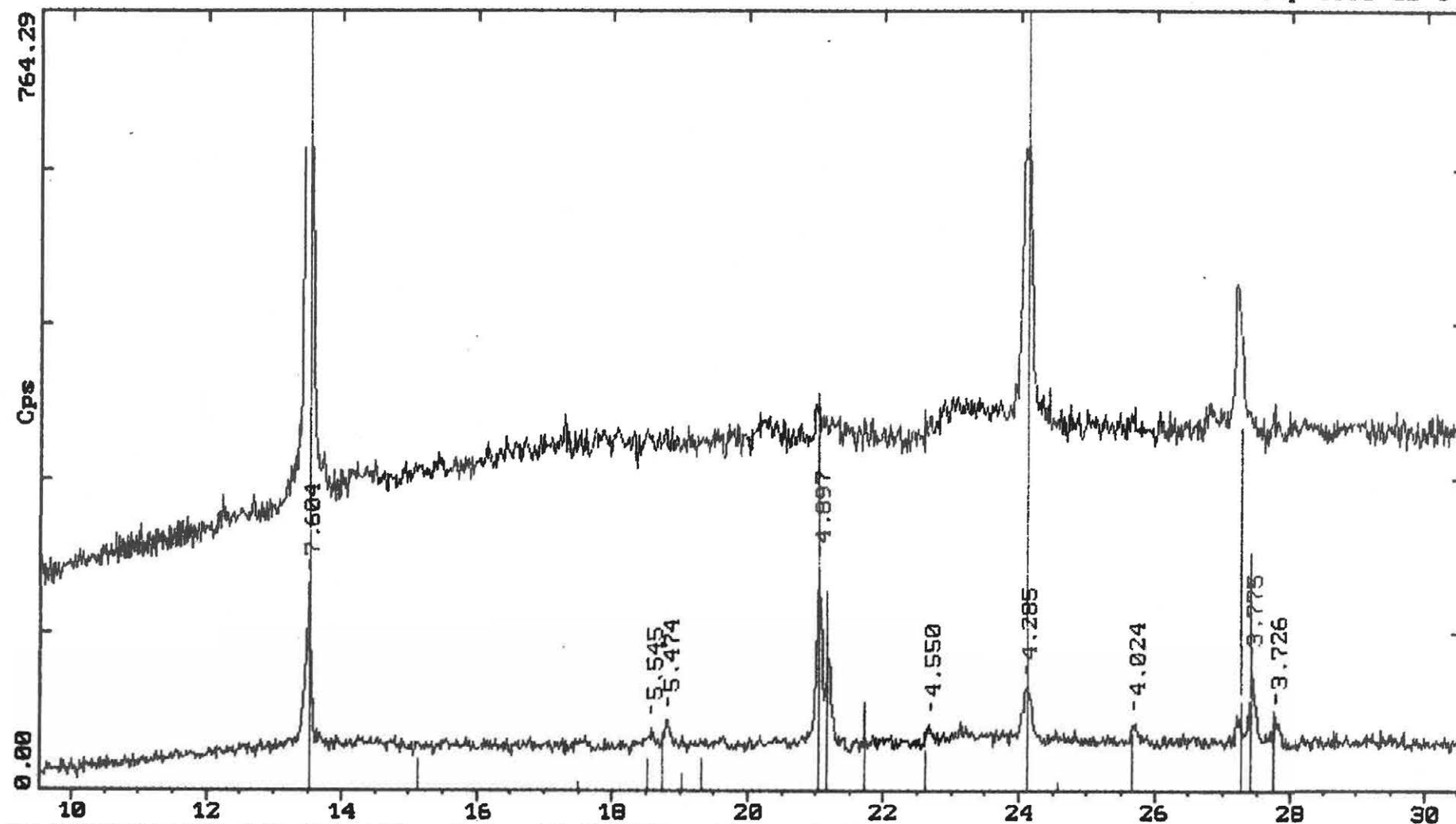
Jako poslední příklad použití RTG difraktometrie byl vybrán vzorek hnědého uhlí, na němž byly sledovány změny, ke kterým dochází po jeho spálení v oxidační atmosféře při 830°C. V horním okénku obrázku 4 je záznam původního vzorku s výraznými difrakčními liniemi kaolinitu a křemene. V okénku dolním je záznam popele po spálení tohoto vzorku. Je z něj vidět, že došlo téměř k úplnému rozpadu kaolinitu (d bazální linie u 7.185 $\text{\AA}$) za současného vzniku pravděpodobně mullitu (linie při $d=3.427$ a 3.391 $\text{\AA}$), mohutné linie hematitu pak ukazují na přeměnu původních sloučenin železa v oxidačním prostředí spalování. Výrazná linie při $d=4.113 \text{ \AA}$ v difrakčním spektru popele nasvědčuje



Obr. 2
Srovnání difraktogramů uhelného vzorku před (vrchní křivka) a po chemické úpravě (spodní křivka).

2-Theta - Scale

U U H U Most 15-Sep-1993 12:14



C:\USERDATA\Z3A.RAW Z1A (CT: 3.0s, SS:0.020dg, WL: 1.7893Ao)
 22-0633 * FeSO4.7H2O Melanterite, syn (WL: 1.7893Ao)
 36-0432 D CaSO4.2H2O Gypsum (WL: 1.7893Ao)
 C:\USERDATA\Z3.RAW Z3.RAW (CT: 3.0s, SS:0.020dg, WL: 1.7893Ao)

59

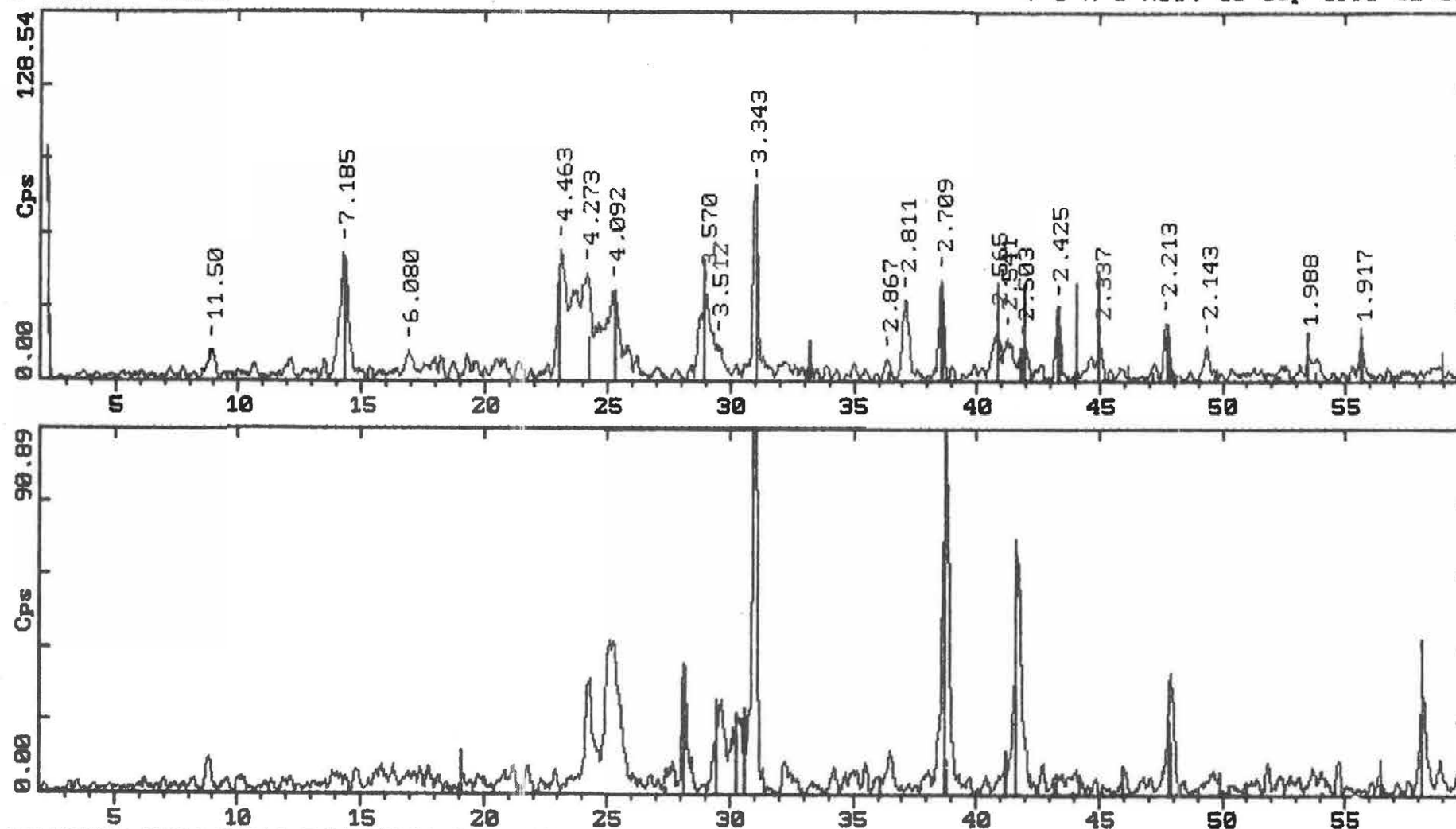
Obr. 3

Oxidační změny v uhelném vzorku (vrchní křivka) po 45 dnech působení vzdušného kyslíku a vody (spodní křivka)

Zpráva IV/93

2-Theta - Scale

V U H U Most 13-Sep-1993 12:09



C:\KAREL\GRAV\QP261.RAW QP261.RAW (CT: 3.0s, SS:0.040dg, WL: 1.7893Ao)
 C:\KAREL\GRAV\QU261.RAW QU261.RAW (CT: 3.0s, SS:0.040dg, WL: 1.7893Ao)
 33-1161 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7893Ao)
 6-0221 D Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite 1Ma (WL: 1.7893Ao)
 6-0710 I FeS2 Pyrite, syn (WL: 1.7893Ao)
 38-0448 Q SiO2.xH2O Opal (WL: 1.7893Ao)
 33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.7893Ao)
 15-0776 I Al6Si2O13 Mullite, syn (WL: 1.7893Ao)
 21-1272 * TiO2 Anatase, syn (WL: 1.7893Ao)

Obr. 4

Porovnání a interpretace difraktogramu uhlého vzorku (horní okénko) a popela, vzniklého jeho spálením (dolní okénko).

přítomnosti další formy SiO_2 vedle křemene, a to cristobalitu. Linie kolem $3.5 \text{ \AA}$ mohou ukazovat na "přežití" částic sloučenin Ti - anatasu nebo pseudorutilu ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$).

Technické podmínky řešení

Všechny diskutované difraktogramy byly získány na RTG difraktometru D5000 firmy Siemens (Karlsruhe) s použitím $\text{Co K}\alpha$ záření, Fe filtrací a Solerovými clonami v primárním i sekundárním paprsku, s fixními štěrbinami, bez použití monochromátoru. Podrobné parametry měření difraktogramů jsou uvedeny u jednotlivých obrázků. Sejmuté difraktogramy byly vyhodnoceny na datastanici Sicomp PC32-D s použitím programů EVA a FIT v rámci programového integrátoru Diffrac AT V 3.0 firmy Socabim (Paříž). Kvalitativní interpretace pak byla provedena na základě mezinárodně udržované databáze standardních látek Powder Diffraction File, kterou spravuje Mezinárodní centrum pro difrakční data ICDD (Pennsylvanie). Bližší informací o celém měřicím zařízení bude věnován samostatný článek v některém z příštích čísel Zpravodaje.

Závěr

Společným znakem výše uvedených příkladů je, že se ve všech případech jedná víceméně o kvalitativní informace. To je však jen první krok. Mělo by následovat alespoň semikvantitativní hodnocení získaných difraktogramů, které by mělo vést k dokonalejšímu a již technologicky využitelnému popisu chování uhelné struktury v měnících se chemických i fyzikálních podmínkách, jako např. v různých chemických činidlech, za různých teplot a prostředí nebo v závislosti na čase. Takové hodnocení je možné, avšak v současné době, alespoň v rámci SHP, je v úplných počátcích.

Vedle výše popsaných příkladů použití diskutované techniky by bylo možné uvést další, jako jsou potenciální rozlišení forem železa v uhlí (na pyritické a sideritické), sledování minoritních minerálů zvláště toxických prvků, případně vazby těchto prvků na minerály dominující (křemen, jílové minerály, pyrit apod.), semikvantitativní analýza skupin jílových minerálů (montmorillonitické, kaolinitické a illitické) atd. V mnoha případech se jedná o problematiku novou nebo jen velmi málo studovanou, jejíž dořešení si žádá čas a peníze. Avšak prakticky použitelné výsledky rentgenové difraktometrie, získané vhodnou aplikací této elegantní metody na uhelnou hmotu by mohly sehrát důležitou roli v současné době měnících se názorů na způsob zpracování a využití hnědého uhlí.