

# Ocena przydatności pomiaru reflektancji światła widzialnego z wykorzystaniem sfery integrującej do oznaczania zawartości węgla w lotnych popiołach

Jarosław MOLENDĄ, Elżbieta SIWIEC, Monika MAKOWSKA - Instytut Technologii Eksploatacji-PIB, Radom

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 615-620

## Wstęp

Zawartość niespalonego węgla w lotnych popiołach jest jednym z wyznaczników, pozwalających na ocenę prawidłowości procesu spalania pyłu węglowego w konwencjonalnych elektrowniach zawodowych, a także identyfikacji przydatności gospodarczej powstających odpadów popiołowych, wykorzystywanych jako dodatki do cementów. W związku z powyższym niezbędne jest monitorowanie *on-line* ilości węgla w strudze aerozolu popiołowego, pozwalające na dynamiczne korygowanie parametrów pracy kotła energetycznego [1].

Najczęściej stosowanymi przemysłowymi urządzeniami do monitoringu *on-line* są systemy wykorzystujące metody fluorescencji rentgenowskiej i rezonansu mikrofalowego [2 ÷ 4]. Natomiast do metod, których istota pomiarowa polega na oddziaływaniu materii z promieniowaniem, należą techniki fotoakustyczne, rozproszenia światła laserowego i widzialnego [5 ÷ 8]. Sygnał fotoakustyczny generowany jest w wyniku absorpcji promieniowania przez próbkę, umieszczoną w szczelnej komorze, wypełnionej gazem (azot, hel). Zaabsorbowane przez próbkę promieniowanie powoduje jej podgrzanie, a w konsekwencji rozprężenie otaczającego gazu. Fala cieplna, przenikając przez otaczający gaz wytwarza fluktuacje cieplne o częstotliwości zgodnej z częstotliwością modulacyjną promieniowania i powoduje zmiany ciśnienia gazu, a w konsekwencji powstanie fali akustycznej, rejestrowanej przez wysoko czuły mikrofon [9 ÷ 11]. Istotnym ograniczeniem aplikacji przemysłowej tej metody jest problem z umieszczeniem próbki w komorze pomiarowej, wypełnionej gazem obojętnym, a także duża czułość aparatury pomiarowej na drgania zewnętrzne. Natomiast metody optyczne, wykorzystujące zjawisko rozproszenia światła, wykorzystują prawo *Kubelki-Munka*, według którego natężenie światła rozproszonego jest funkcją stężenia oznaczanej substancji w badanej próbce [12, 13]. Do badania próbek materiałów chropowatych oraz proszków najbardziej przydatna jest metoda rozproszonego odbicia, a w szczególności technika, w której wykorzystuje się sferę integrującą [14]. Specyfika tej techniki stwarza możliwość wykorzystania jej do badania lotnych popiołów, różniących się stopniem szarości, który zależy od zawartości w nich niewypalonego węgla.

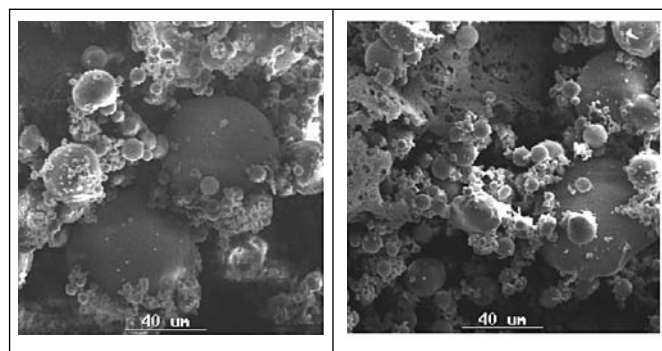
Celem niniejszych badań była weryfikacja przydatności pomiaru reflektancji światła widzialnego, z wykorzystaniem sfery integrującej, do badania zawartości niewypalonego węgla w lotnych popiołach.

## Część eksperymentalna

### Obiekty badań

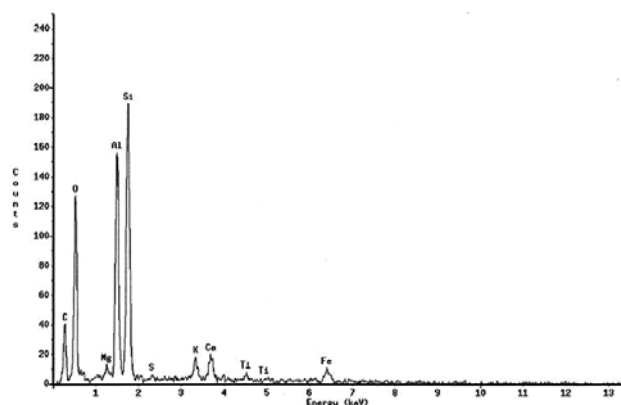
Obiektami badań były rzeczywiste próbki lotnych popiołów, pobranych z leja elektrofiltru instalacji wytwarzania energii w elektrowni konwencjonalnej, zasilanej pyłem węglowym. Pobrane próbki, których strukturę mikroskopową przedstawiono na rysunku 1, poddano badaniom laboratoryjnym, pozwalającym na oznaczenie zawartości niewypalonego węgla. Oznaczenia te przeprowadzono w akredytowanym laboratorium analitycznym Wydziału Badań Kontroli Eksploatacji Elektrowni Kozienice. Badania zrealizowano według wewnętrznej procedury badawczej, oznaczonej symbolem PB-I6/TECH, wyd. z dnia

30-04-2009. Pobrane próbki charakteryzowały się zawartością węgla w zakresie od 2,30 do 5,08% m/m. Wśród zebranego materiału badawczego znajdowała się również próbka popiołu o zawartości węgla wynoszącej 13,13% m/m.



Rys. 1. Zdjęcia próbki popiołu wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (pow. 600x)

Próbki popiołu zawierały przede wszystkim tlenki metali (żelaza, wapnia, tytanu), a także glinokrzemiany, ewentualnie krzemionkę, co jednoznacznie potwierdzono za pomocą analizy widm EDS, której typowy wynik przedstawiono na rysunku 2.



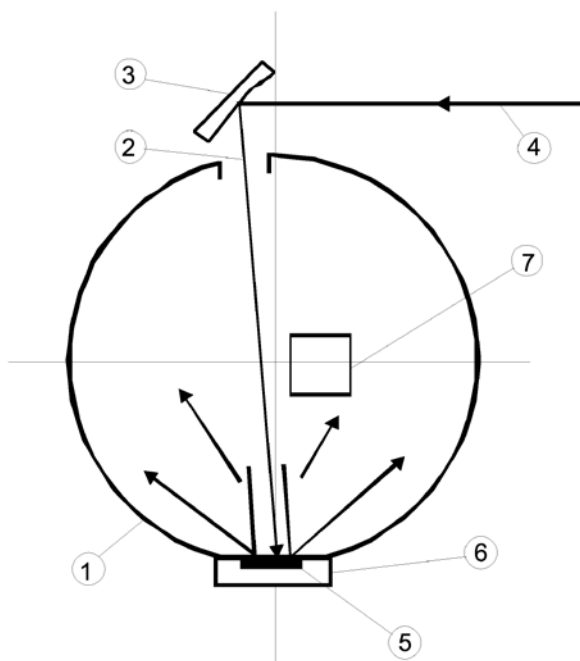
Rys. 2. Widmo EDS uśrednionej próbki lotnego popiołu

Próbki lotnych popiołów poddano badaniom spektralnym, w celu określenia korelacji uzyskanych wyników z wynikami badania zawartości węgla, przeprowadzonymi w elektrowni, a także weryfikację selektywności, precyzji i czułości wybranej metody rejestracji reflektancji promieniowania widzialnego.

### Metodyka pomiarów spektralnych

Do identyfikacji ilości niewypalonego węgla w popiele wykorzystano technikę spektrofotometrii w zakresie światła widzialnego (od 400 do 800 nm), stosując spektrofotometr UV-Vis Jasco V-630. Pomiaru wykonano metodą odbiciową z wykorzystaniem sfery integrującej, zbierającej światło rozproszone przez próbkę popiołu, umieszczoną w specjalnej kuwecie. Powierzchnia próbki, od której następowało

odbicie, a następnie rozproszenie promieniowania, miała kształt koła o średnicy 20 mm. Schemat układu optycznego, zawierającego sferę całkowitą przedstawiono na rysunku 3.



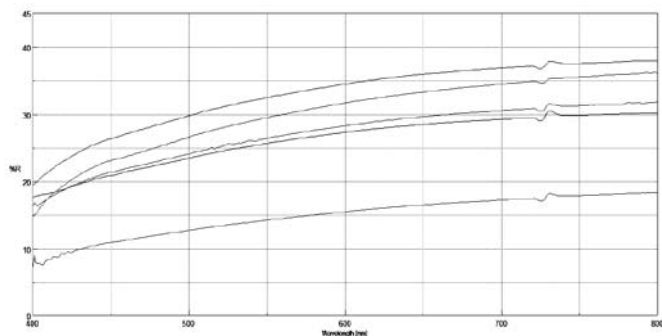
**Rys. 3. Schemat geometrii optycznej sfery integrującej zastosowanej w badaniach spektralnych zawartości niewypalzonego węgla w lotnych popiołach: 1) sfera kuli 70 mm; 2) okienko wlotu wiązki światła; 3) lustro skupiające; 4) promień światła monochromatycznego; 5) badana próbka; 6) kuweta badanej próbki; 7) detektor półprzewodnikowy**

Istota działania sfery polegała na skupianiu światła z monochromatora na lustrze, które kierowało wiązkę przez górny otwór, do sfery na próbkę. Próbka umieszczana była poziomo pod okienkiem kuwety pomiarowej. Wiązka światła padała na powierzchnię próbki pod kątem 8° względem normalnej do powierzchni badanego materiału, a następnie ulegała odbiciu i rozproszeniu. Średnica sfery integrującej, która została zastosowana w badaniach laboratoryjnych, wynosiła 70 mm, a jej wewnętrzna powierzchnia była pokryta warstwą siarczanu(VI) baru.

### Wyniki badań i ich omówienie

Podczas wstępnych prac laboratoryjnych zarejestrowano krzywe reflektancji pięciu wybranych próbek o wzrastającej zawartości węgla, tj.: 2,30%; 2,93%; 4,10%; 5,08%; 13,13%. Wytypowane w ten sposób próbki pozwoliły na zbadanie przydatności metody spektrofotometrycznej do badań *on-line* ilości niewypalzonego węgla w popiołach, w warunkach przemysłowych, w szerokim zakresie koncentracji analitu w matrycy.

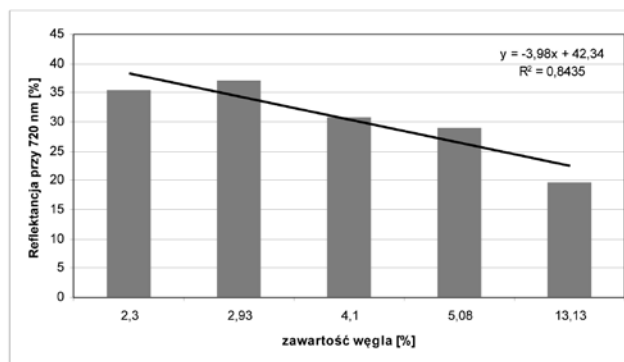
Uzyskane wyniki w postaci krzywych spektralnych będących zależnością stopnia reflektancji od długości fali promieniowania widzialnego, przedstawiono na rysunku 4.



**Rys. 4. Porównanie krzywych zależności reflektancji od długości fali promieniowania widzialnego, wyznaczonych dla wybranych próbek popiołów o zawartości węgla: 1) 2,3% m/m; 2) 2,93% m/m; 3) 4,1% m/m; 4) 5,08% m/m; 5) 13,13% m/m**

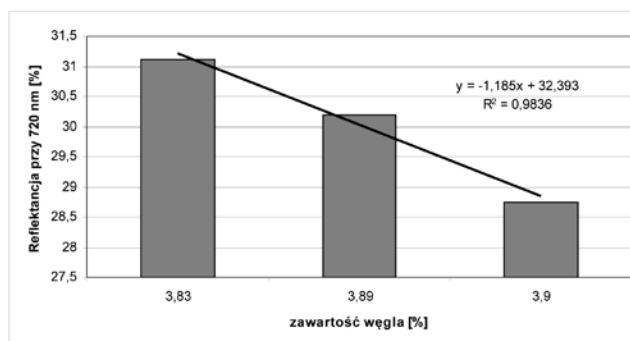
Przedstawione krzywe wskazują, iż zastosowana metoda pozwala na selektywne identyfikowanie próbek, różniących się zawartością niewypalzonego węgla, tj. próbki o mniejszej zawartości węgla charakteryzują się wyższą reflektancją, natomiast próbki o wysokiej zawartości węgla niskim poziomem reflektancji. Niemniej jednak selektywność metody uzależniona jest od zakresu spektralnego promieniowania widzialnego, jakim oświetlano próbkę. Analiza zarejestrowanych zależności reflektancji od długości fali promieniowania widzialnego wskazuje jednoznacznie, iż największa dynamika rozproszenia fali przez badaną próbkę występuje w zakresie od 400 do 440 nm. W tym obszarze nie jest jednak możliwe jednoznaczne rozróżnienie próbek o różnych zawartościach węgla. Natomiast (jak wynika z krzywych przedstawionych na rysunku 4) rozproszenie promieniowania czerwonego (o długości fali od 630 nm do 740 nm) jest charakterystyczne dla danej próbki.

Wielkość zmiany reflektancji w obszarze promieniowania czerwonego jest także w nieznacznym stopniu uzależniona od długości fali, co pozwala na uśrednienie sygnału analitycznego. W związku z tym, dla szybkiej analizy przemysłowej celowe jest dokonywanie pomiaru w zakresie światła czerwonego. Przeprowadzone badania pozwoliły również na stwierdzenie korelacji pomiędzy zawartością węgla a sygnałem analitycznym uzyskiwanym podczas badań spektralnych. Na rysunku 5 przedstawiono zależność reflektancji promieniowania świetlnego (o długości fali wynoszącej 720 nm) od zawartości węgla w badanych próbkach popiołu.



**Rys. 5. Korelacja wyników oznaczeń kolorymetrycznych z rezultatami laboratoryjnych badań zawartości węgla w popiele, wyznaczona dla szerokiego zakresu koncentracji analitu w matrycy**

Uzyskane wyniki badań potwierdzają prostoliniową zależność reflektancji promieniowania świetlnego w zakresie barwy czerwonej, od ilości węgla obecnego w analizowanych próbkach. Wyznaczone zależności funkcyjne charakteryzują się stosunkowo wysokimi współczynnikami korelacji ( $R^2 > 0,8$ ). Liniowa zależność sygnału pomiarowego od mierzonej wielkości jest podstawowym warunkiem aplikacji metody badawczej w warunkach przemysłowych. Zbadano także czułość metody, wykonując pomiary reflektancji próbek popiołowych, w których rozstęp pomiędzy zawartościami węgla, wyznaczonymi laboratoryjnie, nie przekraczał 0,1% m/m. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 6.



**Rys. 6. Korelacja wyników oznaczeń kolorymetrycznych z rezultatami laboratoryjnych badań zawartości węgla w popiele, wyznaczona dla wąskiego zakresu koncentracji analitu w matrycy**

Analiza wartości refleksyjności promieniowania czerwonego pozwala na zidentyfikowanie obiektów badań nawet o zbliżonych koncentracjach niewypalonego węgla (różnice pomiędzy próbkami na poziomie 0,1% m/m węgla), co przedstawiono na rysunku 6.

Podczas testów laboratoryjnych sprawdzono także precyzję metody spektrofotometrycznej. Do badań wybrano próbki o skrajnie różnych zawartościach niewypalonego węgla, tj. próbki o zawartości węgla wynoszącej 2,3% m/m oraz 13,13% m/m. Dla obydwu próbek przeprowadzono serie pomiarowe, składające się z dziesięciu oznaczeń, a następnie obliczenia statystyczne odchylenia standardowego od średniej arytmetycznej. Otrzymane rezultaty zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1

Statystyczna ocena precyzji metody, wykorzystującej pomiar refleksyjności próbki przy długości fali równej 720 nm

Zawartość węgla, % (m/m)	Wyniki pomiaru Refleksyjności, %	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe
2,30	33,2; 33,7; 34,2; 34,3; 34,3; 34,4; 34,4; 34,8; 34,9; 35,5	34,4	0,6
13,13	17,4; 18,0; 18,3; 19,5; 19,6; 19,7; 20,0; 20,5; 20,7; 21,4	19,5	1,3

Analiza statystyczna otrzymanych wyników badań wskazuje, iż rozrzut wyników wokół wartości oczekiwanej, mierzony odchyleniem standardowym, jest większy dla próbek o wyższej zawartości węgla (13,13% m/m) niż dla próbek o małej zawartości węgla, kształtującej się na poziomie 2,3% m/m. Występujące błędy wynikają najprawdopodobniej z niejednorodności materiału analitycznego, różnicy w zagęszczeniu popiołu w kuwecie pomiarowej, a także nierównomiernego wygładzenia próbki popiołu, od której następuje odbicie promieniowania widzialnego. Niemniej jednak, wartości odchylenia standardowego dla uzyskanych wyników w każdej serii pomiarowej wskazują na wysoką precyzję pomiarów, realizowanych za pomocą spektrofotometru UV-Vis, wyposażonego w sferę integrującą oraz pracującego w wąskim zakresie światła widzialnego, odpowiadającym barwie czerwonej.

### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wstępne wykazały przydatność rejestracji refleksyjności światła widzialnego przy wykorzystaniu sfery intruzującej do oznaczania zawartości niewypalonego węgla w lotnych popiołach, powstających podczas spalania pyłu węglowego w elektrowniach konwencjonalnych. Porównanie wartości zmierzonych refleksyjności dla próbek popiołów oraz zawartości niewypalonego węgla, wskazuje na liniową korelację pomiędzy nimi. Ponadto stwierdzono wysoką precyzję metody oraz czułość pomiarów spektrofotometrycznych, szczególnie w zakresie światła czerwonego, pozwalającą na zidentyfikowanie różnic w zawartości analitu w matrycy na poziomie 0,1% m/m.

Stosunkowo prosta metoda pomiarowa, charakteryzująca się prostoliniową zależnością pomiędzy wartością uzyskiwanego sygnału a zawartością niewypalonego węgla w próbce popiołu, przy jednoczesnej dużej czułości i precyzji, stwarza możliwość jej zastosowania w przemysłowych analizatorach typu *on-line*.

### Literatura

1. Styszko-Grochowiak K., Gołaś J., Jankowski H., Koziński S.: *Characterization of the coal fly ash for the purpose of improvement of industrial on-line measurement of unburned carbon content*. Fuel 2004, **83**, 1847-1853.
2. Niewczas B., Pronobis M.: *Kontrola procesu spalania węgla w pyłowych kotłach energetycznych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej. Elektryka 2006, **315**, 56, 509-518.
3. Parus J., et al.: *Determination of the carbon in coal and ash by X-ray fluorescence*. X-Ray Spectrom. 2000, **29**, 2, 192-195.
4. Liu H., Tan H., Gao Q., Wang X., Xu T.: *Microwave attenuation characteristics of unburned carbon in fly ash*. Fuel 2010, **89**, 3352-3357.

5. Melick T., Sommer T., Conrads H.: *Real-time monitoring of unburned carbon on utility fly ash*. Proc. of NETL Conf. „Unburned carbon on utility fly ash” Lexington, 2005.
6. Iannone R.Q., Morlacchi R., Calabria R., Massoli P.: *Investigation of unburned carbon particles in fly ash by means of laser light scattering*. Appl. Phys. B 2011, **102**, 357-365.
7. Ouazzane A.K., Castagner J.L., Jones A.R., Ellahi S.: *Design of an optical instrument to measure the carbon content of fly ash*. Fuel 2002, **81**, 1907-1911.
8. Fan M., Brown R.: *Precision and accuracy of photoacoustic measurements of unburned carbon in fly ash*. Fuel 2001, **80**, 1545-1554.
9. Handke M.: *Metoda fourierowska i techniki pomiarowe stosowane w spektroskopii oscylacyjnej*. W: Handke M. (red.), Paluszkiwicz C. (red.): *Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej*. Wyd. Akapit, Kraków, 1998.
10. Brown R.: *Method and apparatus of measuring unburned carbon in fly ash*. US Pat. 1991, **5**, 069,551.
11. Fan M., et al.: *Relationship among loss-on-ignition and unburned carbon and the FTIR photoacoustic spectra of fly ashes*. International Journal of Environment and Pollution 2003, **19**, 3, 301-309.
12. Gołaś J., Jankowski H., Niewczas B., Piecha J., Szkutnik Z., Worek C.: *Ciągły pomiar węgla w popiole lotnym*. Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej 2000, **56**, 10, 279-288.
13. Gołaś J., Jankowski H., Niewczas B., Piecha J., Skiba A., Szkutnik Z., Worek C.: *Fotometryczny pomiar zawartości węgla w popiołach emitowanych podczas procesu produkcyjnego w elektrowni*. Elektronizacja – podzespoły i zastosowania elektroniki 2000, **9**, 18-22.
14. Lindseth I., Barda A., Spooren R.: *Reflectance measurements of aluminium surfaces using integrating spheres*. Optics and Lasers in Engineering 2000, **32**, 419-435.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomaganie technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka

Dr inż. Jarosław MOLENDĄ jest absolwentem Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (1993). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2000 r. na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Eksploatacji-PIB w Radomiu, kierując pracami Zakładu Technologii Proekologicznych. Jest autorem lub współautorem ponad 130 publikacji w periodykach naukowych. Specjalność – chemia organiczna i analityczna oraz technologia chemiczna.

Dr inż. Elżbieta SIWIEC jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (1985). Doktorat na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2009). Od 1987 r. pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Głównym obszarem jej działalności zawodowej jest realizacja prac naukowo-badawczych, w obszarze nowych materiałów funkcjonalnych, stanowiących komponenty płynów eksploatacyjnych nowej generacji. Jest autorem lub współautorem ok. 50 artykułów w czasopiśmie naukowych.

Dr inż. Monika MAKOWSKA jest absolwentką Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (1993). Doktorat na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2001). Obecnie pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Jest autorem lub współautorem ponad 60 artykułów w czasopiśmie naukowych. Specjalność – innowacyjne technologie chemiczne.