

Wykorzystanie techniki fluoroscencji rentgenowskiej (XRF) do szybkiej analizy pierwiastkowej biomasy

Wojciech Kubik*

Uzyskanie wyniku analizy w jak najkrótszym czasie jest pożądane w procesach technologicznych. Spektrometria rentgenowska jest metodyką, która pozwala na szybką analizę szerokiego spektrum pierwiastków w badanej próbce materiału w postaci stałej lub ciekłej. Jest metodą nieniszczącą i nie wymaga skomplikowanego i długotrwałego procesu przygotowania próbki do analizy.

W Elektrowni Połaniec należącej do ENGIE Energia Polska S.A., pod koniec 2012 r., została sfinalizowana inwestycja budowy Zielonego Bloku (*Green Unit 9, GU9*). Powstał kocioł fluidalny opalany w 100% biopaliwem stałym. 80% paliw stanowi zrębka drzewna, a 20 % tzw. *Paliwo Agro* (pelet słonecznikowy, pelety i brykiety ze słomy, wytloki z oliwek, susz owocowy i inne). Kocioł przy nominalnej mocy 205 MW zużywa 180 ton paliwa na godzinę. Do poprawnej i długotrwałej pracy kotła, w optymalnych warunkach, istotne jest utrzymanie temperatury topliwości wsadu kotła na odpowiednim poziomie oraz minimalnej aktywności korozyjnej po stronie paleniska. Realizuje się to poprzez badanie składu pierwiastkowego paliwa oraz popiołu lotnego i dennego. Najistotniejsze są zawartości pierwiastków takich jak: potas, sód, chlor, fosfor, siarka,

glin, wapń, krzem, magnez oraz zawartość części palnych w popiołach. Uzyskanie wyników zawartości ww. pierwiastków, w jak najkrótszym czasie, pozwala obsłudze *GU9* na szybką reakcję w razie zbliżania się do parametrów krytycznych pracy kotła.

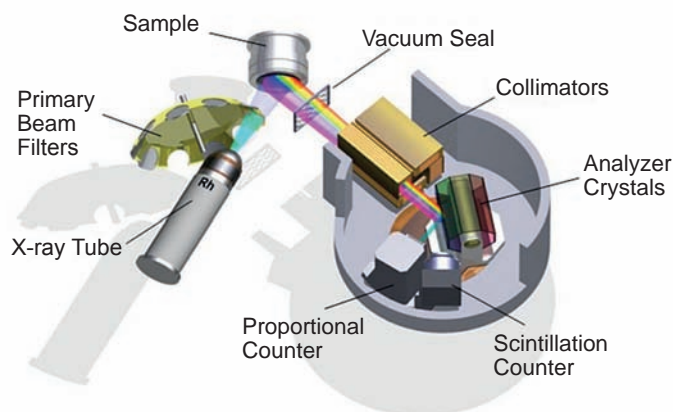
WDXRF

Wykorzystywany przez nas spektrometr rentgenowski firmy *BRUKER* to model *S8 Tiger* z dyspersją fali (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WDXRF). Wyposażony jest w lampę rentgenowską o mocy 4kW, 4 kolimatory, maskę 34 mm, filtry lampy o różnej grubości płytki miedzi i aluminium, kryształy: XS-55, PET, LiF200. Do działania wymaga zasilania trójfazowego, gazu licznikowego P10 oraz Helu przynajmniej 5.0 (do próbek ciekłych) [Rys1]. Przyrząd wyposażony jest w auto-sampler na około 60 próbek i ze względu na lampę dużej

mocy – zewnętrzne chłodzenie. Urządzenie posiada fabryczną kalibrację bezwzorcową, a także ma możliwość stworzenia własnej kalibracji. Urządzenie wyposażone jest w 5 wzorców w postaci pereł, które służą do kalibracji metody bezwzorcowej i dryfu przyrządu. Wyposażenie przyrządu pozwala na analizę pierwiastków mniej więcej od sodu do uranu (wg Tablicy Mendelejewa).

Przygotowanie próbek

Próbki biomasy są przygotowywane wg aktualnej normy *PN-EN 14780:2011 Biopaliwa stałe – Przygotowanie próbek*. Próbki przygotowane według ww. normy posiadają nominalny górny wymiar ziarna $d_{90} < 1$ mm i wilgotność równoważną z wilgotnością w laboratorium. Takie próbki są odpowiednie do określania: wilgoci, popiołu, ciepła spalania i wartości opałowej oraz



Rys. 1. Model obrazujący budowę WDXRF [Bruker]



innych parametrów określanych w analizie technicznej. W celu przygotowania próbki do badania rentgenowskiego nie ma potrzeby „głębszego” mielenia próbki ani dodatkowego suszenia.

Brak wpływu „głębszego” mielenia został przez nas wykazany w krótkich testach na próbkach słonecznika i słomy. Porównywaliśmy wyniki tych samych próbek biomasy przygotowanych przez standardowy młynek tnący (*Fritsch Pulverisette 19*) do uziarnienia <1 mm oraz wyniki próbek zmieszanych ponownie na młynku nożowym (*Retsch GM 200*) do uziarnienia < 0,5 mm [Tab. 1]. „I” i „II” odpowiadają analizie pastylki z jednej strony i z drugiej strony.

W celu przygotowania pastylki naważamy 12 g próbki analitycznej i zasypujemy do prasy gdzie próbka jest prasowana na gorąco. Na sterowniku prasy w zależności od rodzaju biomasy (zrębka drzewna, słonecznik, słoma, itd.) ustawiamy odpowiednie warunki, tzn. siłę nacisku, temperaturę prasowania, czas prasowania, szybkość chłodzenia i czas chłodzenia próbki. [Tab. 2]

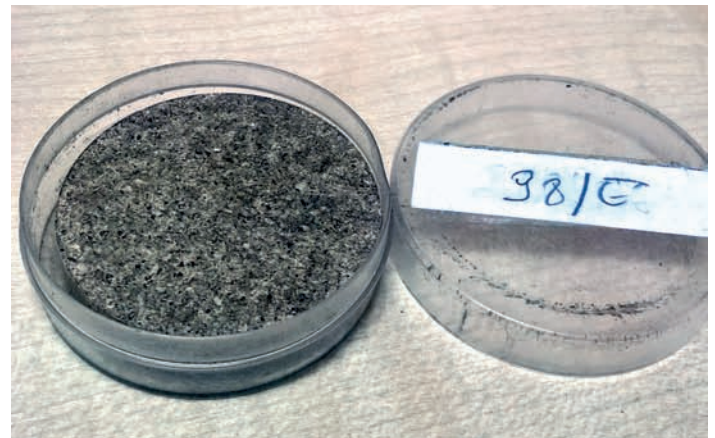
Tabela 1. Wyniki zawartości pierwiastków w próbkach mielonych <1 mm (f19) oraz < 0,5 mm (gm200)

Pierwiastek	słoma_f19		słoma_gm200		słonecznik_f19		słonecznik_gm200	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Na	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Mg	0,14	0,13	0,14	0,14	0,44	0,39	0,40	0,41
Al	0,18	0,20	0,15	0,14	0,09	0,06	0,03	0,03
Si	3,51	3,61	3,26	3,18	0,21	0,14	0,11	0,09
P	0,13	0,12	0,12	0,13	0,17	0,16	0,17	0,16
S	0,12	0,11	0,11	0,11	0,26	0,26	0,24	0,25
Cl	0,21	0,21	0,22	0,22	0,12	0,11	0,11	0,11
K	0,94	0,91	0,93	0,96	1,08	1,08	1,08	1,08
Ca	0,73	0,74	0,65	0,69	0,54	0,52	0,49	0,48

Dzięki prasowaniu próbek na gorąco próbki biomasy łatwo zlepiają się i tworzą jednolitą pastylkę. Siła nacisku nie musi być tak duża jak w przypadku prasowania popiołów. Prasa jest wyposażona w cylinder prasujący o średnicy 40 mm, a więc przy maksymalnym ciśnieniu 350 bar pozwala na uzyskanie nacisku około 4,5 t. Jeżeli pastylka nie jest całkowicie sprasowana to może uniemożliwić analizę ze względu na brak możliwości uzyskania odpowiedniej próżni przez spektrometr [Rys. 2]. Sprasowaną pastylkę umieszczamy w plastikowym opakowaniu z numerem kodowym, które zabezpiecza próbkę przed zabrudzeniem powierzchni oraz zapewnia jej identyfikację [Rys. 3].

Tabela 2. Zakres używanych parametrów prasy firmy Struers

Parametr prasy	Zakres
Ciśnienie (siła nacisku)	250-350 bar
Czas prasowania	2-6 min
Temperatura prasowania	80-180 oC
Szybkość chłodzenia	3 poziomy przepływu wody
Czas chłodzenia	1-5 min



Rys. 3. Opakowanie ochronne pastylki z identyfikacją próbki



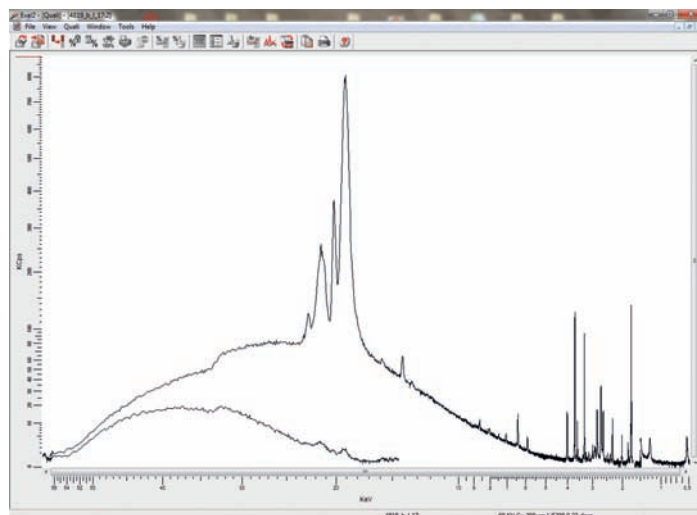
Rys. 2. Sprasowane pastylki biomasy, od lewej – słoma i słonecznik



Rys. 4. Autosampler spektrometru S8 Tiger

Analiza XRF

Próbkę przenosimy do spektrometru i umieszczamy w autosamplerze [Rys. 4] w metalowym pierścieniu. Metalowy pierścień umożliwia przeniesienie próbki do komory pomiarowej za pomocą łąpy magnetycznej oraz określa powierzchnię badaną próbki. Próbka trafia do kolejki pomiarów. Metalowy pierścień posiada średnicę 34 mm, taką jak maska lampy rentgenowskiej i taka powierzchnia próbki jest naświetlana promieniami Rentgena od dołu. Próbka jest analizowana w komorze, w której panuje próżnia aby zniwelować straty promieniowania oraz interferencje pochodzące z powietrza. Analiza bezwzorcowa trwa od 7 do 10 min. W tym czasie oba detektory skanują pełen zakres kątów odbicia promieniowania i zliczają impulsy pochodzące od wykrytych pierwiastków. Po zakończonej analizie wyświetlane są wyniki zawartości wykrytych pierwiastków w % lub ppm, ilość impulsów oraz oznaczona przez program dolna granica wykrywalności. Program automatycznie od oznaczonej ilości zliczeń odejmuje szumy oraz podaje dwa parametry: sumę procentową oznaczonych pierwiastków oraz *współczynnik Comptona*. Jest to parametr, który wskazuje na poprawność określenia matrycy próbki: matryca ciężka – zawierająca dużo pierwiastków o większych liczbach atomowych lub matryca lekka – zawierająca dużo tlenków lub lżejszych pierwiastków. Stanowi iloraz intensywności uzyskanego rozproszenia Comptona po-



Rys. 5. Widmo rentgenowskie próbki biomasy

chodzącego z lampy do teoretycznego. Obliczone zawartości pierwiastków są bardziej dokładne jeżeli współczynnik ten jest bliższy 100%. Suma oznaczonych pierwiastków również wskazuje na poprawność analizy. Brakująca część sumy jest związana z pierwiastkami, które są „niewidoczne” dla przyrządu. Program również uwzględnia dodane ręcznie zawartości związków chemicznych, niewykrywalne przez aparat, a wpływające na zawartości pierwiastków oznaczonych. W przypadku analizowanej biomasy, do programu wpisujemy jako matrycę wzór sumaryczny celulozy. Program, uwzględniając podany związek, przelicza sumę i współczynnik Comptona. Okazuje się, że stosując ten zabieg osiągamy oba parametry bardzo bliskie 100% dla wszystkich analizowanych rodzajów biomas. Dodatkowo w programie można wyświetlić widmo próbki i przejrzeć czy nie ma pików zachodzących na siebie [Rys. 5]. Można również przełączyć analizowaną linię dla danego pier-

wiastka, np. z powłoki K1Alfa na K2Alfa. Program do ewaluacji wyników posiada bardzo bogatą listę narzędzi pozwalających uzyskać wyniki jak najbardziej dokładne. Wykorzystujemy również funkcję „modułów”, która pozwala na przeliczanie oznaczonych pierwiastków na związki. Dla biomasy mamy wprowadzone moduły, które przeliczają pierwiastki, pozostające teoretycznie w próbce podczas spopielenia; przeliczamy je na ich trwałe tlenki i oszacowujemy ich udział

w popiele. Okazuje się, że wyliczone teoretyczne wartości dość dobrze pokrywają się z wartościami rzeczywistymi po fizycznym spopieleniu próbki. Taki obraz wyników składu chemicznego popiołu jest dla nas przydatny i pozwala zobrazować skład chemiczny powstałego popiołu w kotle.

Analiza popiołów

Za pomocą spektrometru oznaczamy również skład pierwiastkowy popiołów. Jest to metodyka bardzo dobrze znana przez laboratoria w cementowniach do określania, za pomocą składu chemicznego, jakości produkowanego cementu. Na potrzeby rucho- we elektrowni wykonujemy analizy popiołów GU9 oraz pozostałych bloków węglowych Bl. 1-7 opalanych węglem oraz węglem i biomasą – podczas współspalania – dla popiołu i żużla. W tym przypadku próbkę popiołu mielimy do uziarnienia poniżej 200 μm (za wyjątkiem popiołu lotnego z GU9 który jest bardzo mialki), naważamy



Rys. 6. Sprasowana pastylka popiołu



9 g i dodajemy 1 g celulozy mikrokrystalicznej, która stanowi lepszycze w celu uzyskania trwałej pastylki. Wstrząsamy i wsypujemy do cylindra prasy hydraulicznej firmy Herzog, która zaprasowuje próbkę w metalowy pierścień wielorazowego użytku [Rys. 6]. Prasowanie odbywa się „na zimno”, popioły prasujemy z naciskiem od 15 do 25 ton z wykorzystaniem programatora. Programator reguluje tempo narostu i upustu nacisku, co pozwala na uzyskanie trwałej pastylki. Żle dobre parametry skutkują pękaniem pastylki.

Próbki popiołów analizujemy metodami kalibrowanymi. Ze względu na szerokie wykorzystanie metody w branży cementowej, na rynku są dostępne wzorce na dany zakres oznaczalności poszczególnych pierwiastków. Wyniki oznaczanych pierwiastków są automatycznie przeliczane na ich tlenki (tak jak występują w popiołach).

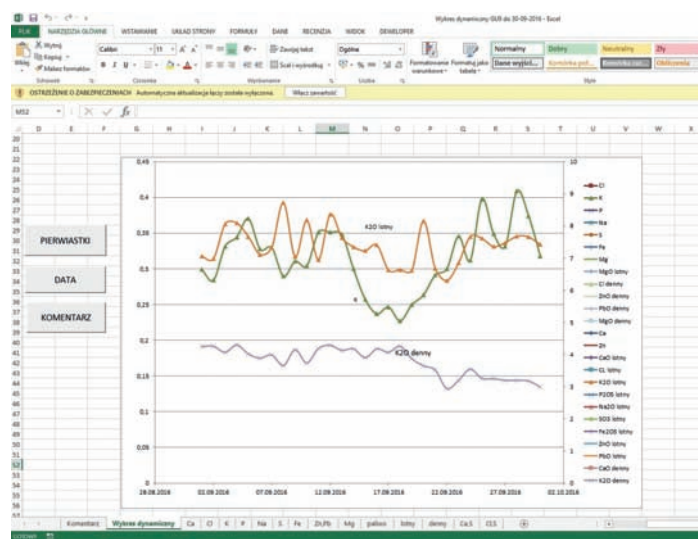
Przydatność wyników

Osiągana dokładność wyników zawartości pierwiastków w biomase jest wystarczająca na potrzeby utrzymania pracy Zielonego Bloku. Uzyskiwane wyniki były również porównywane z *Energopomiarem* poprzez wysyłanie wybranych próbek do akredytowanego laboratorium. *Energopomiar* wykonuje analizę pierwiastkową popiołu uzyskanego ze

spopielenia otrzymanej próbki biomasy metodą opartą o procedurę wewnętrzną, na którą posiada akredytację. Tabela 3 prezentuje wyniki uzyskane dla próbki wytlóków z oliwek [Tab. 3]. Do tej pory nie braliśmy udziału w oficjalnych porównaniach międzylaboratoryjnych dla określenia składu chemicznego biopaliwa stałego. Braliśmy udział w porównaniu

organizowanym przez IChPW w Zabrzu (oznaczanie składu chemicznego popiołu), w którym uzyskaliśmy wyniki pozytywne.

Próbki na badanie składu chemicznego popiołu lotnego, popiołu dennego oraz biomasy podawanej do Zielonego Bloku wykonujemy codziennie i zestawiamy w wykres dynamiczny, na którym można zaznaczyć interesujący okres czasu, wybrać pierwiastki i zobaczyć trendy. Narzędzie bardzo przydatne dla operatorów Zielonego Bloku [Rys. 7].



Rys. 7. Wykres dynamiczny z wynikami biomasy i popiołów dla GU9

Podsumowanie

Technika fluoroscencji rentgenowskiej (XRF) pozwala na szybką analizę kilkunastu pierwiastków jednocześnie, co jest bardzo przydatne w przypadku analiz dla procesu produkcji gdzie czas ma duże znaczenie. Przygotowanie próbki nie jest skomplikowane i nie wymaga dodatkowych odczynników. Próbki nie wymagają także

Tabela 3. Zestawienie wyników popiołów z próbki wytlóków z oliwek wykonanych w *Energopomiarze* i *Elpolabie* oraz w postaci biomasy i zawartości w popiele teoretycznym wg „modułów”

Badana cecha	Jednostka	Energopomiar popiół	Elpolab popiół	Elpolab Biomasa	
				Popiół (Szacunkowa metoda obliczeniowa)	Biomasa
SiO2	%	11,70	12,26	14,20	1,26
Fe2O3	%	1,13	1,33	1,33	0,12
Al2O3	%	2,50	2,70	3,71	0,63
Mn3O4	%	0,03	0,04	0,04	0,004
TiO2	%	0,12	0,14	0,12	0,011
CaO	%	13,70	16,71	17,80	1,57
MgO	%	4,25	4,41	6,80	0,60
SO3	%	1,89	3,50	-	0,004
P2O5	%	4,42	4,96	6,20	0,55
Na2O	%	0,25	0,26	0,35	0,031
K2O	%	38,20	41,87	46,70	4,11
BaO	%	0,01	-	-	-
SrO	%	0,06	0,08	-	0,007
Cl	%	2,00	2,80	-	0,34

dotatkowego mielenia. Dzięki temu przygotowanie próbek nie generuje większych nakładów finansowych oraz czasu pracy. W przypadku

zachwiania procesu produkcji i wymogu uzyskania błyskawicznych wyników, czas suszenia próbki biomasy można radykalnie skrócić

poprzez użycie mikrofalni zamiast suszenia w suszarkach laboratoryjnych. Technika XRF pozwala na analizę różnych rodzajów biomasy w ten sam

sposób (zrębka drzewna, pelety słonecznikowe, pelety ze słomy, wyciąki oliwek i inne). Metoda bezwzorcowa pozwala uzyskać zadowalającą dokładność na potrzeby pracy Zielonego Bloku. Krótki czas przygotowania próbek i analizy pozwala na wykonanie badania dla większej liczby próbek w krótkim czasie. Dzięki temu możemy analizować dobowe próbki od każdego rodzaju dostawcy biomasy, próbki biomasy podawanej do *GU9* oraz próbki popiołów każdego dnia.

Podziękowania

Składam podziękowania dla koleżanki Agnieszki Dubik z EDF Polska S.A., z którą wdrażaliśmy tę metodę w Naszym Laboratorium oraz dla dr Soodabeh Durali-Mueller z firmy Bruker.

Literatura

- [1] F. Burgäzy, B. Kolodziej, S. Westermann, Spectra Plus, Version 3, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, March 2010
- [2] P. Brouwer, Theory of XRF, getting acquainted with the principles, PANalytical, 2013, Almela, Netherlands
- [3] PN-EN 14778:2011, Biopaliwa stałe – Pobieranie próbek, PKN, wrzesień 2011, Warszawa
- [4] PN-EN 196-2:2013-11, Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu, PKN, listopad 2013, Warszawa

*Wojciech Kubik – Specjalista ds. Chemicznych, Elpolab Sp. z o.o., Połaniec

Rozwiązania dla laboratoriów



Techniki pomiarowe

Wskazówki i porady

Wybrane rozwiązania

Podstawowe techniki pomiarowe

Przewodnik o jakości pomiarów w laboratorium

METTLER TOLEDO

Przewodnik – w postaci pliku PDF – wysyłany jest na życzenie. Zamówienia przyjmowane są pod adresem: polska@mt.com