

Ing. Lubomíra Mejstříková, CSc., VÚHU

MODELOVÉ SORPČNÍ ZKOUŠKY BERYLLIA V UHLÍ S RŮZNÝM OBSAHEM POPELA

Modellhafte Sorptionsproben von Beryllium an der Kohle mit unterschiedlichem Aschegehalt

Das Studium über das Beryllium und andere toxischen Elemente in der Rohkohle nimmt gegenwärtig im Zusammenhang mit der Umwelt immer mehr an die Bedeutung zu. Geochemisch-mathematisches Modell, das in diesem Beitrag dargestellt ist, ist ein Beispiel der quantitativen Auswertung der Spuren-besonders toxischer Elemente, die in den Kohlenablagerungen anwesend sind und bei denen die Bindung an einen organischen und anorganischen Teil der Kohlensubstanz festgestellt wurde. Die Ergebnisse können nicht nur zu einer grundlegenden geotechnischen Untersuchung von Kaustobiolithen dienen, sondern können ihre Anwendung bei der Kohलगewinnung, Braunkohlenaufbereitung und Kohlenutzung finden.

Model sorption tests of beryllium in coal with various content of ash

The study of beryllium and further toxic elements in coal acquires today in the connection with environment still greater meaning. Geochemical-mathematical model, that is mentioned in this article, is the illustration of quantitative evaluation of linkage of trace ones, especially toxic elements, presenting in coal-bearing sediments, at that it was stated the linkage on organic and inorganic part of coal. The results can serve not only to basic geochemical research of causto-biolites, but they can at the same time find the application in the sphere of

excavation, preparation and utilization of coal.

Модельные испытания сорбции бериллия в угле с различным содержанием золы

Изучение бериллия и других токсических элементов в угле приобретает в настоящее время все большего значения, именно в связи с охраной жизненной среды. Геохимико-математическая модель, представляемая в данной статье, является образцом количественной оценки связи рассеянных, в особенности токсических элементов присутствующих в угленосных седиментах, у которых была определена связь с органической и неорганической частями угля. Результаты могут служить основой не только основного геохимического исследования каустобиолитов, но могут найти применение и в области разработки, обогащения и использования угля.

Modelové sorpční zkoušky beryllia v uhlí s různým obsahem popela

Studium beryllia a dalších toxických prvků v uhlí nabývá dnes v souvislosti se životním prostředím stále většího významu. Geochemicko-matematický model, který je v tomto článku uveden, je ukázkou kvantitativního vyhodnocení vazby stopových, zejména toxických prvků, přítomných v uhlonosných sedimentech, u kterých byla zjištěna vazba na organickou i anorganickou část uhlí. Výsledky mohou sloužit nejen k základnímu geochemickému výzkumu kaustobiolitů, ale mohou rovněž najít uplatnění v oblasti těžby, úpravnictví a využití uhlí.

Úvod

Množství a distribuce stopových toxických prvků, přítomných v uhlí severočeské hnědouhelné pánve, ovlivňují těžbu, zpracování i využití uhlí. Jedním z prvků, jehož toxicita by mohla být nebezpečná, je beryllium. Obsahy beryllia v uhlí severočeské hnědouhelné pánve se pohybují od desetin do desítek ppm.

Ke kumulaci beryllia v uhlí severočeské hnědouhelné pánve mohlo dojít několika cestami:

- 1 Biogenní činností fosilní flóry, která tvořila látkovou základnu pro uhelnou hmotu.
- 2 Přínosem klastických materiálů do pánevních sedimentů.

3 Sorpčními pochody:

- a) v biochemické a geochemické fázi, kdy vedle dominantního procesu sorpce na nekromasu docházelo i k vázání iontů beryllia na anorganické komponenty,
 - b) v průběhu diagenese a epigenese infiltrací z podzemních vod na organickou substanci i hlušinové materiály a horniny.
- 4 Vázáním nebo strháváním v průběhu sedimentace do minerálních (chemogenních) vyloučenin, které tvořily samostatné proplástky, čočky, konkrece apod.

Formy, jakými se beryllium vázalo v průběhu vzniku a vývoje uhlonosných sedimentů, nelze experimentálně ve všech případech rozlišit. Např. nelze odlišit podíl beryllia koncentrovaného fosilní flórou (která byla materiální bází nekromasy) od beryllia sorbovaného organickou uhelnou substancí z exogenních vod v průběhu diagenese.

Popis procesů kumulace beryllia v uhlí představuje ucelenou hypotézu, která byla dále rozpracována se zaměřením na sledování sorpčních procesů modelovými zkouškami.

Modelové sorpční zkoušky

Modelové sorpční zkoušky byly provedeny na vybraných vzorcích s obsahem popela v rozsahu asi od 2 do 90%. Jako sorpční roztok byl použit 0,01 molární roztok tetrahydrátu sulfátu beryllnatého. Aby bylo dosaženo srovnatelných výsledků, byly všechny analyzované vzorky rozemlety na zrnitost menší než 0,06 mm. Pro každou sorpční zkoušku bylo do polyethylenové nádoby naváženo 1,000 g vzorku, který byl smočen kapkou 98 %ního ethanolu (denaturovaného 1 % methanolu) a zalit 50 ml 0,01 molárního roztoku tetrahydrátu sulfátu beryllnatého. Polyethylenová nádobka byla uzavřena víčkem, aby nedocházelo k nežádoucímu odpařování vody spojenému se změnou koncentrace roztoku.

Sorpce probíhala vždy po dobu dvou, pěti a patnácti dnů. Sorbované množství beryllia na vzorek bylo zjištěno nepřímo jeho úbytkem ve vodním roztoku. Stanovení bylo provedeno kolorimetricky pomocí aluminonu s maximem absorpce při 530 nm. Výsledky modelových sorpčních zkoušek jsou uvedeny v tab. 1.

Grafické zhodnocení je provedeno na obr. 1 a 2. Na obr. 1 je znázorněn vztah mezi obsahem beryllia sorbovaného po dobu dvou, pěti a patnácti dnů a obsahem popela sledovaných vzorků. Jak vyplývá z grafického znázornění, při sorpci beryllia po dobu dvou dnů roste množství sorbovaného beryllia u vzorků s klesajícím obsahem popela přibližně od 22 %. U vzorků s rostoucím obsahem popela, přibližně od 22 %, byla zaznamenána schopnost sorbovat beryllium minimálně stejně jako některé vzorky s obsahy popela menšími než 22%. U některých vzorků s nízkými obsahy popela menšími než 10 % byla zjištěna menší schopnost sorpce než u některých vzorků s obsahem popela přibližně stejným.

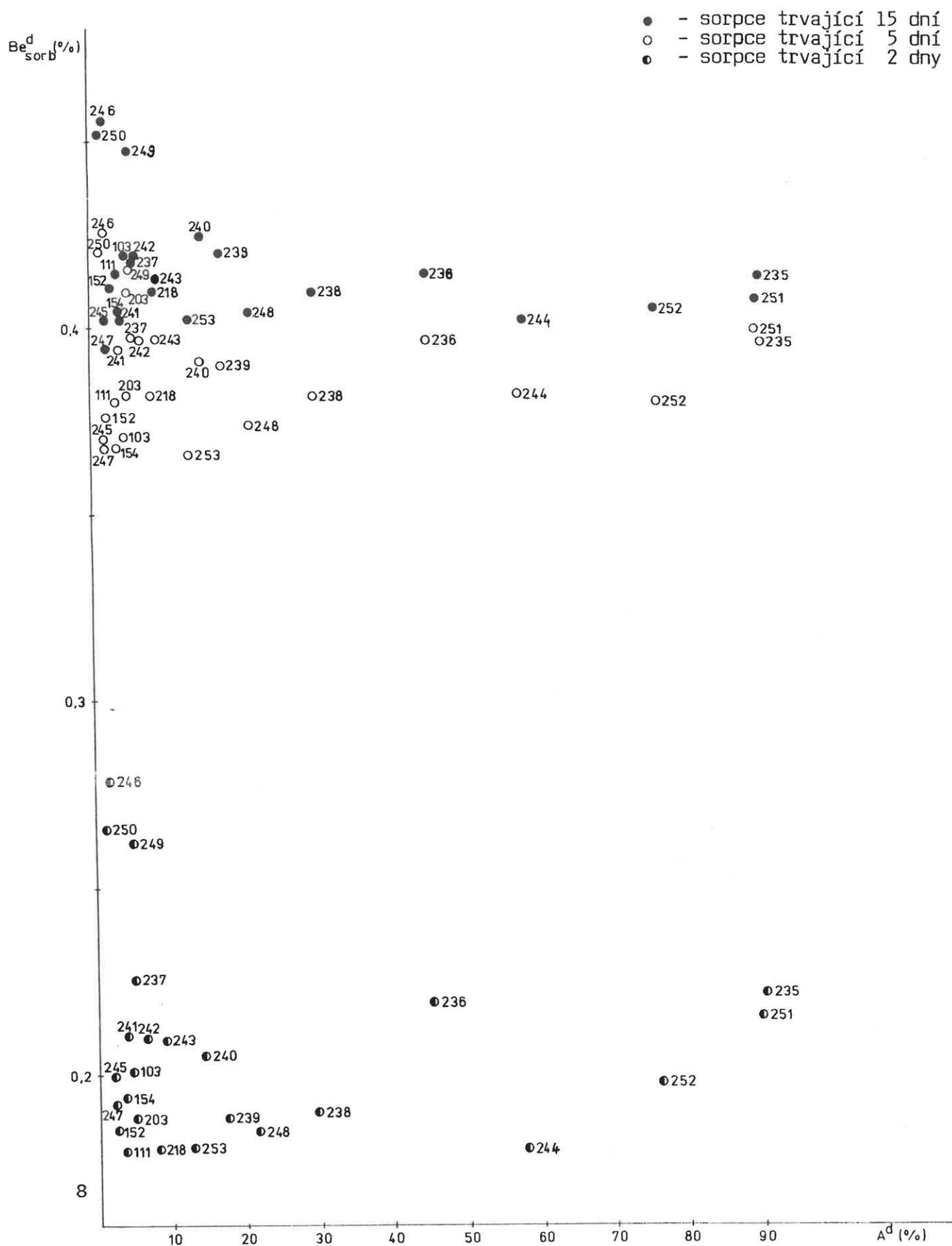
Při déle trvající sorpci (v našem případě pět až patnáct dní) za stejných výchozích podmínek, je celkové množství sorbovaného beryllia (Be_{sorb}^d) u jednotlivých vzorků v podstatě vyrovnané. Přepočet Be_{sorb}^d (pro patnáct dní sorpce) na obsah beryllia v popelu (Be_{Asorb}) a vyjádření vztahu mezi Be_{Asorb} a obsahem popela (A^d) dává nepřímou úměru (viz obrázek 2), vyjádřenou následujícím regresním vztahem:

$$y = -3,55 \cdot 10^{-3} + 4,347 \cdot 10^{-3} \frac{1}{x}$$

Tab. 1 : Výsledky modelových zkoušek sorpce beryllia na vybraných typech uhlí a hlušinových materiálech

číslo vzorku	Symbol makrope- trograf. klasif.	A ^d (%)	Výsledky sorpce Be ^d (%) (počet dní)			Přepočet - BeA - 15 dní sorpce %	BeA vypočt.
			2	5	15		
103	XU	4,58	0,20	0,37	0,42	9,17	9,01
111	XU	3,35	0,18	0,38	0,42	12,54	12,32
152	DXU	2,50	0,19	0,38	0,41	16,40	16,51
154	DXU	3,24	0,15	0,37	0,40	12,35	12,74
203	XDU	5,13	0,19	0,38	0,41	7,99	8,04
218	DXU	8,18	0,18	0,38	0,41	5,01	5,04
235	jc	89,78	0,22	0,40	0,41	0,46	0,45
236	jDU	45,23	0,22	0,40	0,42	0,93	0,90
237	XDU	5,57	0,23	0,40	0,42	7,54	7,40
238	XDU	29,60	0,19	0,38	0,41	1,39	1,11
239	XDU	17,40	0,19	0,39	0,40	2,30	2,36
240	DU	14,54	0,21	0,39	0,43	2,06	2,83
241	SDU	3,78	0,21	0,40	0,40	10,58	10,92
242	DU	6,67	0,21	0,40	0,42	6,30	6,18
243	XDU	8,73	0,20	0,40	0,41	4,70	4,72
244	Uj	57,78	0,18	0,38	0,40	0,69	0,70
245	DU	2,19	0,20	0,37	0,40	18,26	18,85
246	XDU	1,83	0,28	0,43	0,46	25,14	22,56
247	XU	2,30	0,19	0,37	0,40	17,39	17,95
248	detrit	21,39	0,19	0,38	0,41	1,92	1,92
249	xylit	5,30	0,26	0,42	0,45	8,49	7,78
250	akt. uhlí	1,58	0,27	0,42	0,45	28,48	-
251	jc karbon.	89,14	0,21	0,40	0,42	0,47	0,45
252	jc	76,22	0,20	0,38	0,41	0,54	0,53

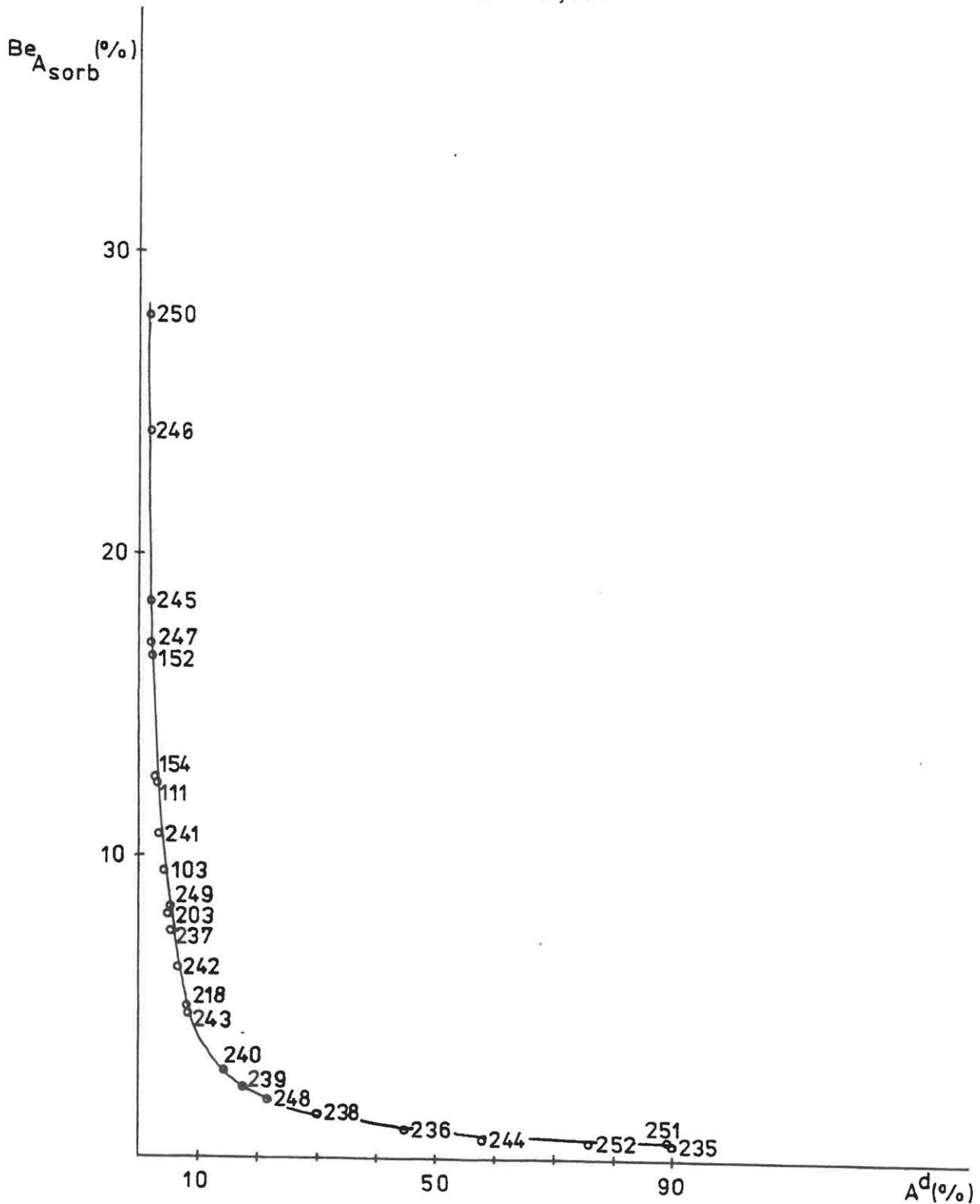
Obr. 1 : Vztah mezi obsahem beryllia v uhlí (Be_{sorb}^d), sorbovaného po dobu dvou, pěti a patnácti dnů a obsahem popela (A^d)



Obr. 2 : Závislost obsahu beryllia v popelu uhlí (Be_A), sorbovaného po dobu 15 dnů na obsahu popela (A^d)

$$y = -3,055 \cdot 10^{-3} + 4,347 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{x}$$

$$r = 0,997$$



kde x je obsah popela (A^d)

y je obsah sorbovaného beryllia přepočtený na obsah beryllia v popelu Be_{sorb}^d

Přepočet Be_{sorb}^d pro patnáct dní sorpce na Be_{Asorb} a obsah beryllia (Be_A), vypočtený podle regresní rovnice, je uveden v tab. 1.

Pórozimetrické zkoušky

U vzorků vybraných podle různého obsahu popela a podle výsledků modelových zkoušek sorpce beryllia byla provedena porozimetrická měření pomocí rtuťové porozimetrie s využitím přístroje Porozimetr 2000.

Grafické záznamy porozimetrických měření jednotlivých vzorků jsou uvedeny na obr. 3.

Pro posuzování porézní struktury mají největší význam mezopóry (póry s velikostí poloměru od 1,6 do 30 nm) a makropóry (póry s poloměry většími než 30 nm), které se vyznačují transportními vlastnostmi. Z obr. 3 je zřejmé, že vzorky č. 237, 240, 242, 246, 251 a 252 mají větší procentuální zastoupení mezopórů než ostatní vzorky (mají jemnější porézní strukturu).

Ze záznamů porozimetrických měření byl vyhodnocen objem a povrch uvedených pórů (tab. 2). Z výsledků vyplývá, že objem mezopórů zaujímá menší část než objem makropórů. Naopak povrch mezopórů zaujímá z celkového povrchu pórů větší část než povrch makropórů.

Při hledání závislosti mezi obsahem popela (A^d) a porézností vzorků (velikostí objemu a povrchu pórů) byl výsledek negativní.

Diskuse výsledků modelových sorpčních zkoušek a porozimetrických měření

Zhodnocení dosažených výsledků modelových sorpčních zkoušek a porozimetrických měření lze provést shrnutím do dvou grafů.

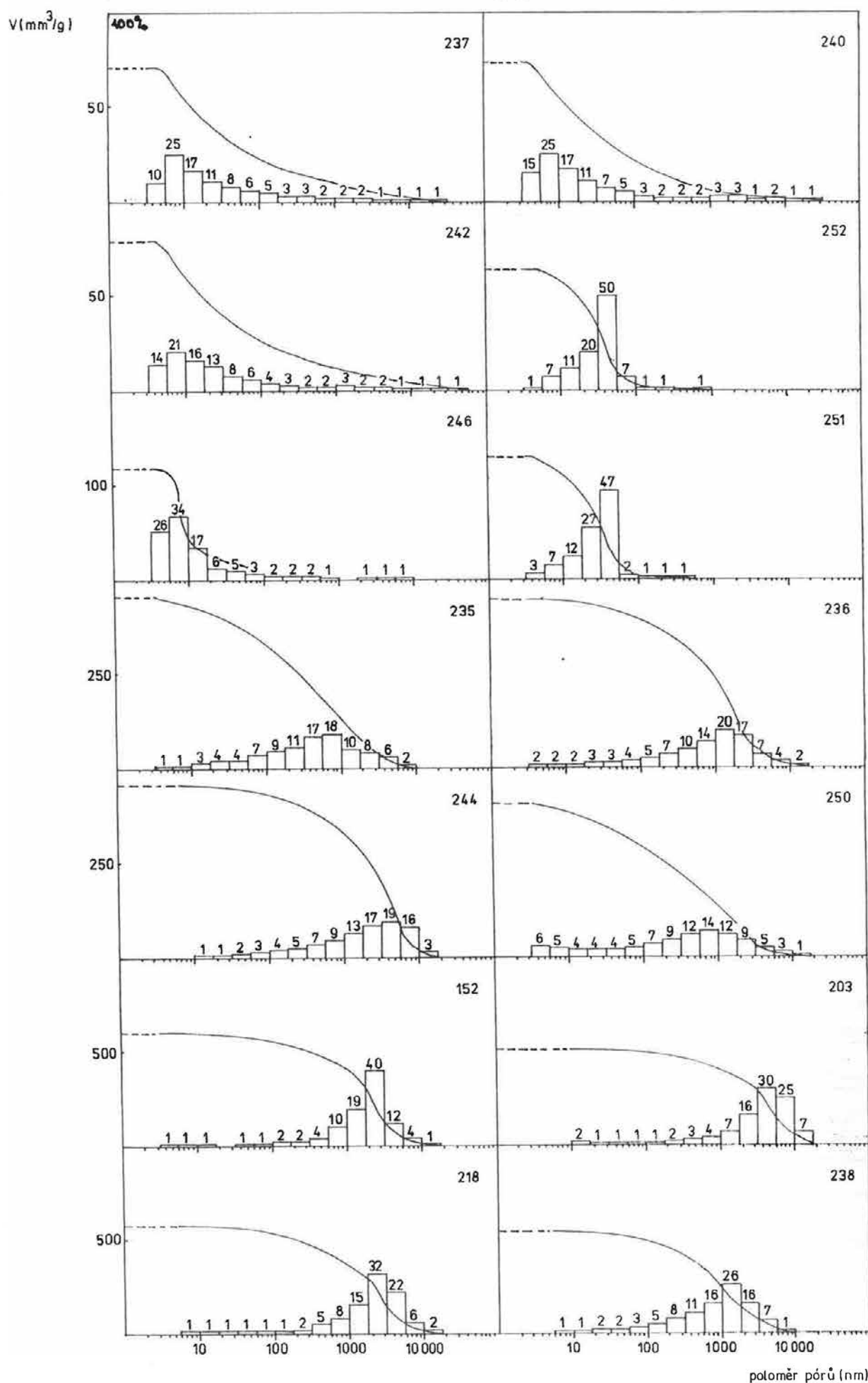
Z grafu 4 je patrná závislost rostoucí sorpce beryllia na vzorek s rostoucí velikostí povrchu mezopórů jednotlivých vzorků. Na grafu 5 je provedeno znázornění vztahu mezi obsahem beryllia sorbovaného při modelových zkouškách na povrchu mezopórů a obsahu popela v uhlí. Z grafu je zřejmé, že za konstantních výchozích podmínek sorpce, v našem případě při hodnotě povrchu mezopórů popř. všech pórů nad $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a při nízkých obsazích popela v uhlí (zde pod 15 %), může sorpce beryllia vzrůst. U vzorků s vyššími obsahy popela je rovněž zřejmé, že sorpci beryllia může ovlivnit i povrch mezopórů.

Z výsledků modelových sorpčních zkoušek a porozimetrických měření lze usuzovat, že se beryllium sorbuje na organickou a anorganickou hmotu a jedním z faktorů, které mají vliv na sorpci, je poréznost uhlí a hlušinových materiálů.

Nutno zdůraznit, že experimentální sorpční zkoušky probíhaly na uhlí, které prodělalo část prouhelňovacího procesu, ale sorpce beryllia v přírodních podmínkách s největší pravděpodobností probíhala v nezpevněném nebo mírně zpevněném materiálu s daleko větší porozitou.

Rovněž je nutné vzít v úvahu, že sorpce probíhající v přírodních podmínkách, je ovlivněna celou řadou dalších faktorů: koncentrací beryllnatých iontů ve vodách, přístupem roztoku k sorbující hmotě, trváním přínosu, rychlostí filtrace, různými vazbami iontu beryllia aj.

Obr. 3 : Grafické záznamy porozimetrických měření



Tab. 2 : Přehled výsledků porozimetrických měření

číslo vzorku	symbol makropetrograf. klasifikace	A ^d (%)	Be _A (ppm)	V _c (mm ³ .g ⁻¹)	Sc (m ² .g ⁻¹)	V _{me} (mm ³ .g ⁻¹)	S _{me} (m ² .g ⁻¹)	V _{ma} (mm ³ .g ⁻¹)	S _{ma} (m ² .g ⁻¹)
152	DXU	2,50	7,20	624,30	3,52	18,73	2,70	605,57	0,82
203	XDU	5,13	2,34	529,50	2,51	21,18	2,00	508,32	0,51
218	DXU	8,18	3,67	592,49	3,07	17,77	1,45	574,72	1,62
235	jc	89,78	2,10	460,29	5,66	41,43	3,38	418,86	2,28
236	jDU	45,23	5,30	456,84	5,63	41,12	4,50	415,72	1,13
237	XDU	5,57	124,00	70,96	5,54	44,61	5,15	26,35	0,39
238	XDU	29,60	13,00	560,58	3,48	22,42	1,60	538,16	1,88
240	DU	14,54	18,00	73,58	6,46	50,03	6,18	23,55	0,28
242	DU	6,67	49,00	79,23	6,38	50,71	6,08	28,52	0,30
244	Uj	57,78	13,00	463,36	1,68	9,27	0,52	454,09	1,16
246	XDU	1,83	509,00	119,27	14,32	62,50	14,19	56,77	0,13
250	akt. uhlí	1,58	-	432,74	11,98	82,22	10,71	350,52	1,27
251	jc	89,14	1,5	128,21	6,09	62,82	4,56	65,39	1,53
252	karbon. jc	76,22	1,1	63,92	2,69	24,93	1,76	38,99	0,93

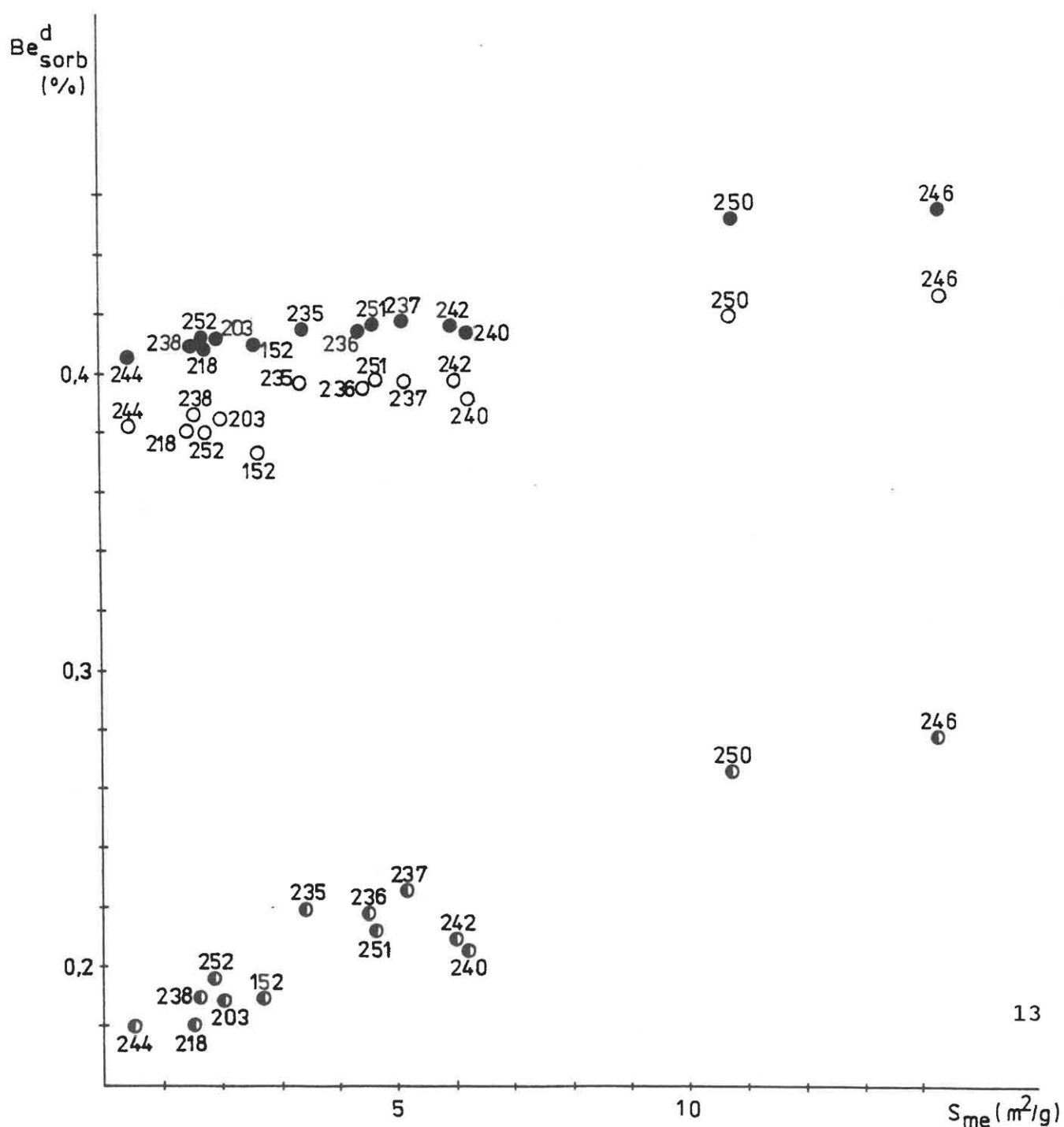
V_c - objem všech pórů

Sc - povrch všech pórů

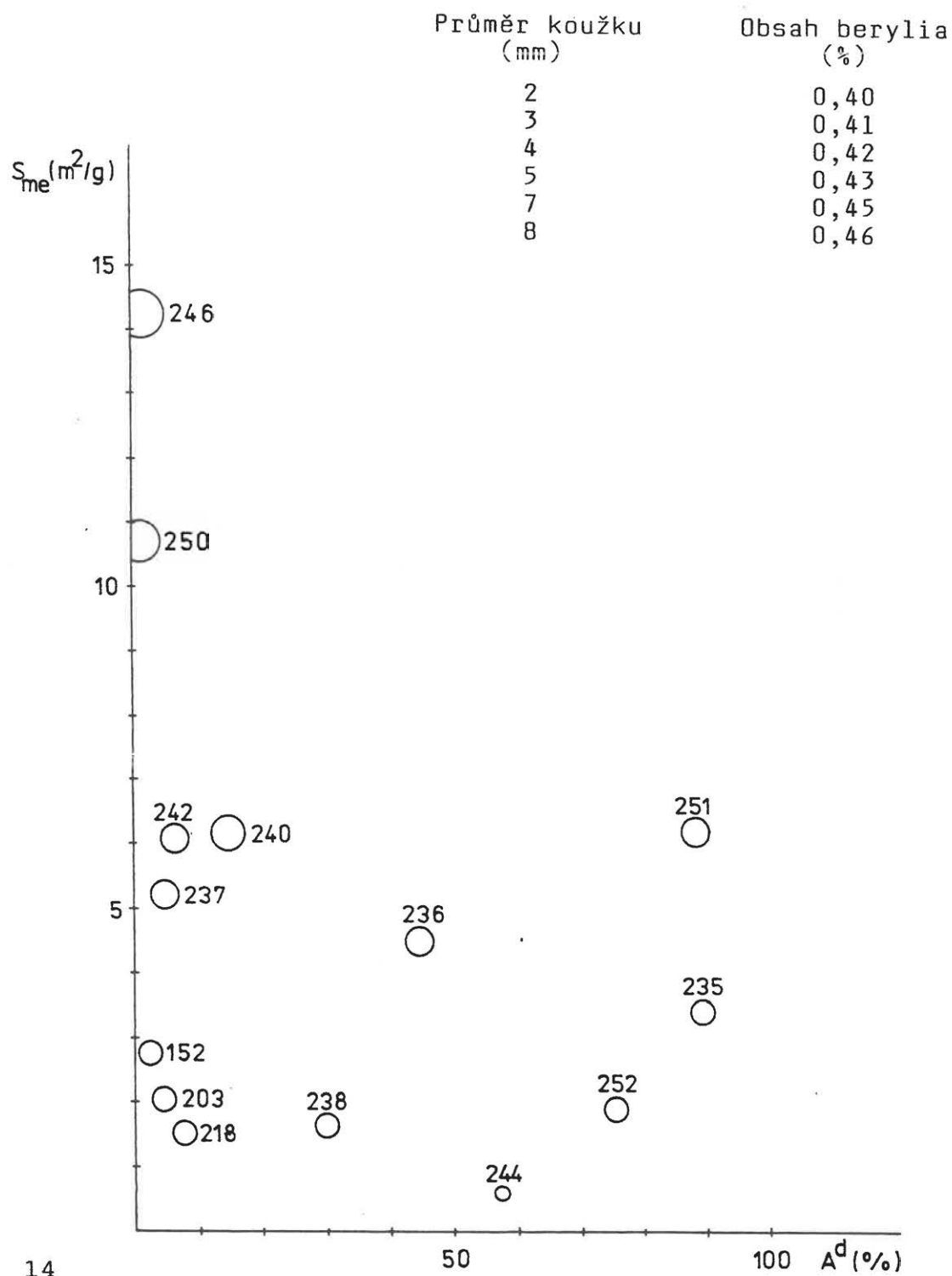
V_{me} - objem mezopórůS_{me} - povrch mezopórůV_{ma} - objem makropórůS_{ma} - povrch makropórů

Obr. 4 : Závislost obsahu beryllia ($\text{Be}_{\text{sorb}}^{\text{d}}$) sorbovaného po dobu dvou, pěti a patnácti dnů na povrchu mezipórů (S_{me})

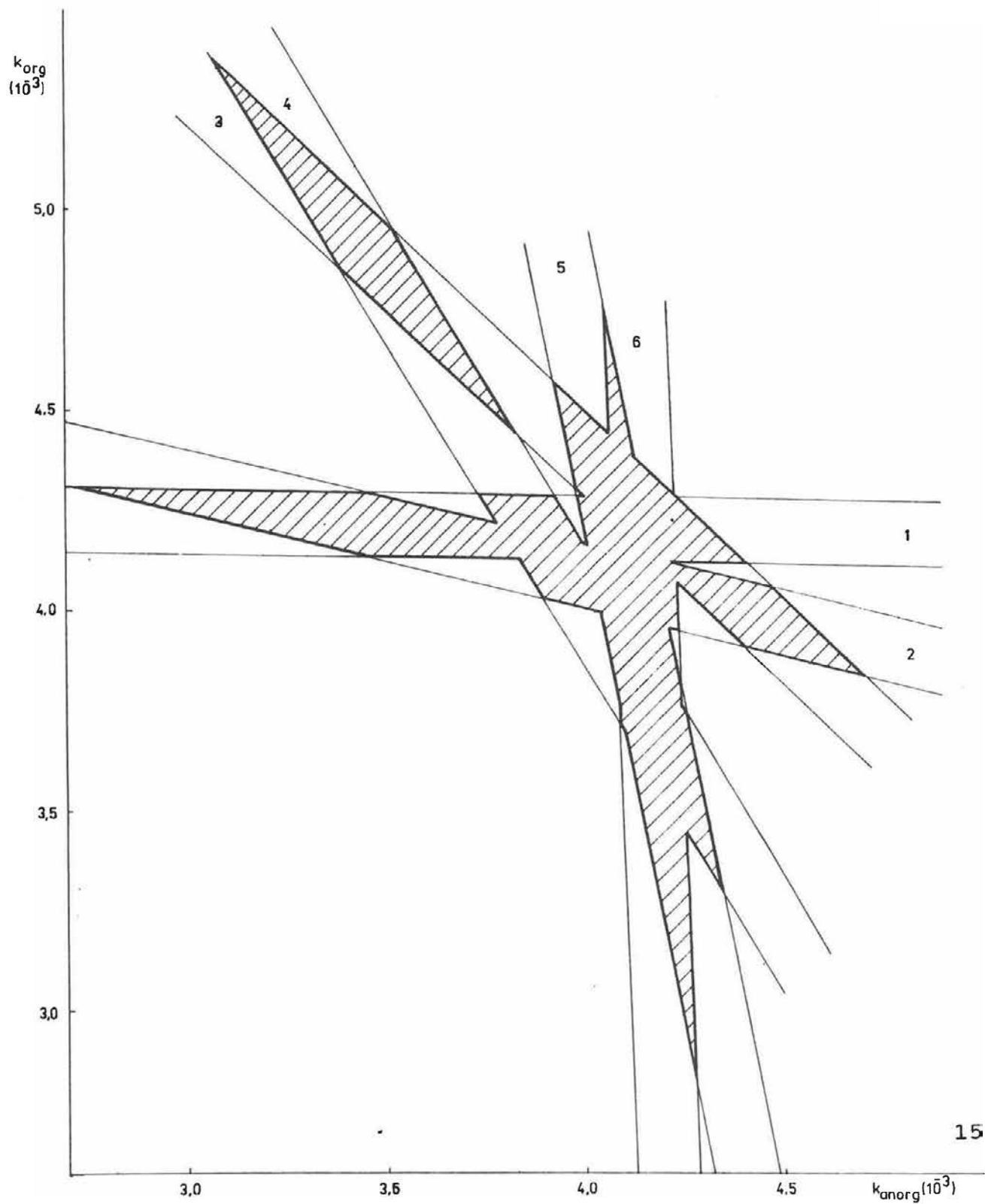
- - sorpce 15 dní
- - sorpce 5 dní
- ◐ - sorpce 2 dny



Obr. 5 : Vztah mezi obsahem beryllia sorbovaného po dobu 15 dnů na povrchu mezipórů (S_{me}) a obsahu popela (A^d)
 - průměr kroužku vyjadřuje obsah beryllia sorbovaného na vzorek



Obr. 6 : Polyedr přípustných řešení k_{org} a k_{anorg} pro výsledky modelových zkoušek sorpce beryllia (s chybou $\pm 2\%$ pro stanovení $\text{Be}_{\text{sorb}}^{\text{d}}$)



Kvantitativní určení beryllia vázaného na organickou a anorganickou hmotu uhlí metodou lineární operační analýzy

Matematické kvantitativní určení beryllia, vázaného na organickou a anorganickou hmotu uhlí, vychází z hypotézy o formách kumulace beryllia v uhlí. Základním předpokladem hypotézy je konstantní obsah beryllia v organické uhelné hmotě (K_{org}) a konstantní obsah beryllia v anorganické části uhelné hmoty (K_{anor}). Tento předpoklad byl v podstatě ověřen modelovými sorpčními zkouškami.

Matematickou metodou lineární operační analýzy byly zpracovány výsledky obsahů sorbovaného beryllia z modelových sorpčních zkoušek. Na obr. 6 je znázorněno grafické řešení matematického zhodnocení- polyedr přípustných řešení modelových sorpčních zkoušek. V těžišti polyedru lze odečíst $K_{org} = 4,13 \cdot 10^{-3}$ a $K_{anorg} = 4,04 \cdot 10^{-3}$. Obě konstanty jsou přibližně stejné, což lze považovat za matematický důkaz, že sorpce beryllia při modelových zkouškách byla na organickou i anorganickou hmotu uhlí přibližně stejná.

Závěry a jejich využití v praxi

Modelovými sorpčními zkouškami beryllia na vzorky uhlí s různým obsahem popela a matematickým zpracováním výsledků sorpčních zkoušek byla prokázána schopnost beryllnatých iontů se sorbovat za určitých podmínek na organickou i anorganickou část uhelné hmoty.

Uvedený geochemicko-matematický model je ukázkou způsobu kvantitativního vyhodnocení vazby stopových, zejména toxických prvků, přítomných v uhlonosných sedimentech, u kterých byla zjištěna vazba na organickou i anorganickou část uhlí. Výsledky mohou sloužit nejen k základnímu geochemickému výzkumu kaustobiolitů, ale mohou rovněž najít uplatnění v oblasti těžby, úpravnictví a využití uhlí.

Použitá literatura

1. Baes, Ch.F. - Mesmer, R.F.: The Hydrolysis of Cations. 2.ed. New York. John Wiley SONS 1976. 317 p.
2. Beus, A.A.: Geochemistry of beryllium. 1.ed. London. Freeman and Co 1966. 401 p.
3. Bouška, V.: Geochemie uhlí. 1.vyd. Praha Academia nakl. ČSAV 1977. 208 s.
4. Bouška, V.: Geochemie. 1.vyd. Praha. Academia nakl. ČSAV 1980. 556 s.
5. Dubanský, A.: Studium chemismu a geneze minerálních příměsí v uhlí SHR. (Výzkumná zpráva). Praha. Ústav geotechniky ČSAV 1982. 112 s.
6. Dubanský, A.: Beryllium v uhlí SHR. Uhlí, 31, 1983, č.2, s.59-63.
7. Dubanský, A. - Zich, M. - Weishauptová, Z. - Medek, J.: Stanovení pórovitosti močových konkrementů. Čas.Lék.čes., 127, 1988, č.11, s.329-332.
8. Mejstříková, L.: Geochemická pozice beryllia v uhlí SHR. Kandidátská disertační práce. Most 1991. 102 s.