

Vedlejší energetické produkty a jejich složení

Energy by-products and their composition / Die Energie-Nebenprodukte und ihre Zusammensetzung

ING. ZUZANA STROLENÁ^{1,2}, ING. LUKÁŠ ANDĚL^{1,2}, ING. PAVEL SCHMIDT¹

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Přijato: 27. 4. 2022, recenzováno: 19. a 26. 5. 2022

ABSTRAKT

Vedlejší energetické produkty byly v minulosti využívány především pro stavební účely a jako materiál vhodný pro úpravu terénu při zahrazování hornické činnosti. Pro tyto účely jsou deponována velká množství těchto materiálů na složištích v blízkosti zejména velkých energetických zdrojů. Zároveň jsou v poslední době, vlivem poptávky po surovinách a výrazného posunu v technologiích, hledány nové alternativní zdroje různých prvků, jejichž potřeba se s rozvojem jejich využití především v elektrotechnice zvyšuje. Tento článek popisuje průzkum vybraného složiště v Ústeckém kraji s ohledem na obsahy mikro a makro prvků metodou Optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

In the past, secondary energy products were mainly used for construction purposes and as a material suitable for landscaping during levelling off traces of mining activity. For these purposes, large quantities of these materials are deposited at disposal sites near especially large energy sources. At the same time, due to the demand for raw materials and a significant shift in technology, new alternative sources of various elements are also being searched for. Their need is increasing with the development of their use, especially in electrical engineering. This article describes the analysis of a selected repository in the Ústí Region with regard to the contents of micro and macro elements using the Optical Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) method.

Die Energie-Nebenprodukte wurden in der Vergangenheit insbesondere für Bauzwecke sowie auch als das für Terrainaufbereitung geeignetes Material bei der Beseitigung der Bergbautätigkeit genutzt. Für diese Zwecke werden große Mengen von diesen Materialien auf den Lagerplätzen vor allem in der Nähe von den großen Energiequellen deponiert. Gleichzeitig zu letzte Zeit werden – unter dem Einfluss der Nachfrage nach Rohstoffen und durch die erhebliche Verschiebung in den Technologien – neue alternative Quellen von verschiedenen Elementen gesucht, deren Bedarf erhöht sich mit der Entwicklung deren Nutzung insbesondere in der Elektrotechnik. Dieser Artikel beschreibt die Untersuchung des ausgewählten Lagerplatzes in der Region Ústecký bezogen auf die Gehalte der Mikro- und Makroelementen durch die Methode Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES).

Klíčová slova: vedlejší energetické produkty - ICP-OES - analýza - screeningové měření
Keywords: energy by-products - ICP-OES - analysis - screening measurement

1 | ÚVOD

Vedlejší energetické produkty jsou definovány jako pevné produkty spalování tuhých paliv. Podle svých fyzikálních a chemických vlastností, a dle použité technologie výroby (typu spalovacího zařízení) se dělí na popel, popílek, strusku, škváru, fluidní popílek, ložový popel, úletový popílek, stabilizát, v případě produktů odsiřování se pak jedná o energosádrovec.[1]

Složení vedlejších energetických produktů s ohledem na obsah hlavních složek jako je SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , MnO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 a MgO , v případě energosádrovce pak obsah $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, umožňuje jejich využití pro různorodé stavební účely.[2]

Studie prováděné v předchozích letech prokázaly, že složení vedlejších energetických produktů s ohledem na jejich hlavní složky, přepočtené na základní oxidy (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5), se mohou lišit v závislosti na použitém palivu, popř. na technologii spalování.[3]

Pro účely této práce byla z tohoto důvodu vybrána jedna deponie vedlejších energetických produktů, kde lze očekávat relativně stabilní složení vzorkovaného materiálu. Cílem bylo využít možnosti co nejširšího popisu složení vedlejších energetických produktů s využitím technických možností přístroje ICP-OES (Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) Agilent 5800 VDV, který umožňuje kvantitativní a semikvantitativní stanovení téměř všech prvků po mineralizaci vzorku v jediném kroku.[4]

Předchozí práce, zabývající se spojením ICP-OES po různých typech rozkladů vzorků, se věnují především stanovení běžně stanovovaných prvků (makroprvků Al, Fe, K, Mg, Ca, Na a mikroprvků As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr a V), při nichž je pak v první práci využíván rozklad mikrovlnným zářením po přidavku kyseliny fluorovodíkové, v druhé práci pak kombinace kyseliny dusičné a peroxidu vodíku.[5,6]

Další publikovaná práce zaměřená na stanovení kovů vzácných zemin využívá techniku ICP-OES ve spojení s dvou krokovou metodou rozkladu vzorku,



Obr. 1: Ukázka vrtného jádra s patrnou různorodostí materiálu.

kdy v prvním kroku je zahříván vzorek v přítomnosti kyseliny sírové a kyseliny fluorovodíkové na 200 °C, dalším krokem je pak rozklad v mikrovlnné peci po přidavku kyseliny chlorovodíkové.[7]

Cílem této práce byla semikvantitativní analýza všech prvků, které lze stanovit metodou ICP-OES tak, aby bylo možno vybrat zájmové prvky pro přesnou kvantitativní analýzu. Byly vybrány některé prvky vzácných zemin (Dy, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Tb, Y).

2 | ODBĚR A POPIS VZORKŮ

Vzorkování celkového množství 17 vzorků z různých poloh složiště bylo provedeno pomocí speciální ruční odběrové techniky, která umožňuje provádět průzkumné práce do hloubkového horizontu až 5 m v závislosti na stavu kompaktnosti zemního horizontu. V polohách s výskytem nadměrných valounů nebo kompaktního vytvrdlého stabilizátu touto technikou nelze realizovat průzkumné práce, ty by musely být nahrazeny těžší strojní vrtací soupravou. Na obrázku č. 1 je zobrazen typický vzhled vrtného jádra.

Ze všech sond bylo provedeno vzorkování vytypovaných horizontů tak, aby byla zajištěna dostatečná vypovídací schopnost přítomných typových materiálů ve vzorkovaném složišti jak z hlediska časového, kdy v různých dobách byly ukládány materiály vzniklé zpracováním různých typů vstupního paliva, zpracované i časově odpovídající technologií, tak materiálového, tj. s ohledem na poměr hlavních

typů vzorkovaných materiálů jako je struska, stabilizát, struskopopílková směs s převahou popílku a jemnozrnný popílek.

Ze souboru vzorků byly vyřazeny sondy, u kterých bylo průzkumnými pracemi identifikováno pouze zeminové prostředí.

3 | ROZKLAD A ANALÝZA VZORKŮ METODOU ICP-OES

3.1 | ROZKLAD VZORKŮ

Vzhledem ke skutečnosti, že sledované prvky nejsou v laboratoři běžně stanovovány, bylo třeba určit, který typ rozkladu je pro daný analyt vhodnější. Proto byly využity dva postupy rozkladu vzorků - rozklad k následnému stanovení prvků rozpustných v lučavce královské a mikrovlnný rozklad v uzavřených nádobkách s řízenou teplotou. Z dostupné odborné literatury je zřejmé, že každý typ materiálu a následně analyzované parametry vyžadují specifické postupy rozkladů.

3.1.1 | ROZKLAD LUČAVKOU KRÁLOVSKOU

Tento typ rozkladu využívá metody extrakce prvků ze vzorků rozpustných lučavkou královskou, tj. prvků rozpustných v lučavce královské. Rozklad vždy nevede k uvolnění všech prvků a extrakt tak nemusí odrážet celkové koncentrace sledovaných analytů.

Pro tento typ materiálu byl zvolen rozklad se zpětným chladičem a absorpční nádobkou. Vzorky byly

po vysušení a homogenizaci naváženy do baňky pro rozklad a navážka materiálu činila $2,0000 \pm 0,0100$ g. Poté byl materiál extrahován ve 28 ml lučavky královské (směs koncentrované HNO_3 a HCl v poměru 1:3) po dobu 120 minut. Po vychladnutí byly vzorky přefiltrovány filtračním papírem odolným vůči kyselinám a kvantitativně převedeny do odměrných baněk 100 ml a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Poté byly vzorky analyzovány pomocí přístroje ICP-OES.

3.1.2 | ROZKLAD POMOCÍ MIKROVLNNÉHO REAKČNÍHO SYSTÉMU

Tento typ rozkladu umožňuje rozklad materiálu v uzavřených nádobách za vysoké teploty a tlaku, kdy dochází k převedení vzorku do roztoku. Rozklad v uzavřeném systému je výhodnější, neboť umožňuje zabránit ztrátám těkavých prvků a téměř zamezit kontaminaci vzorků z vnějších zdrojů. Tato technika rozkladu umožňuje rozpouštět materiály, které se za normálního tlaku nerozpouštějí.

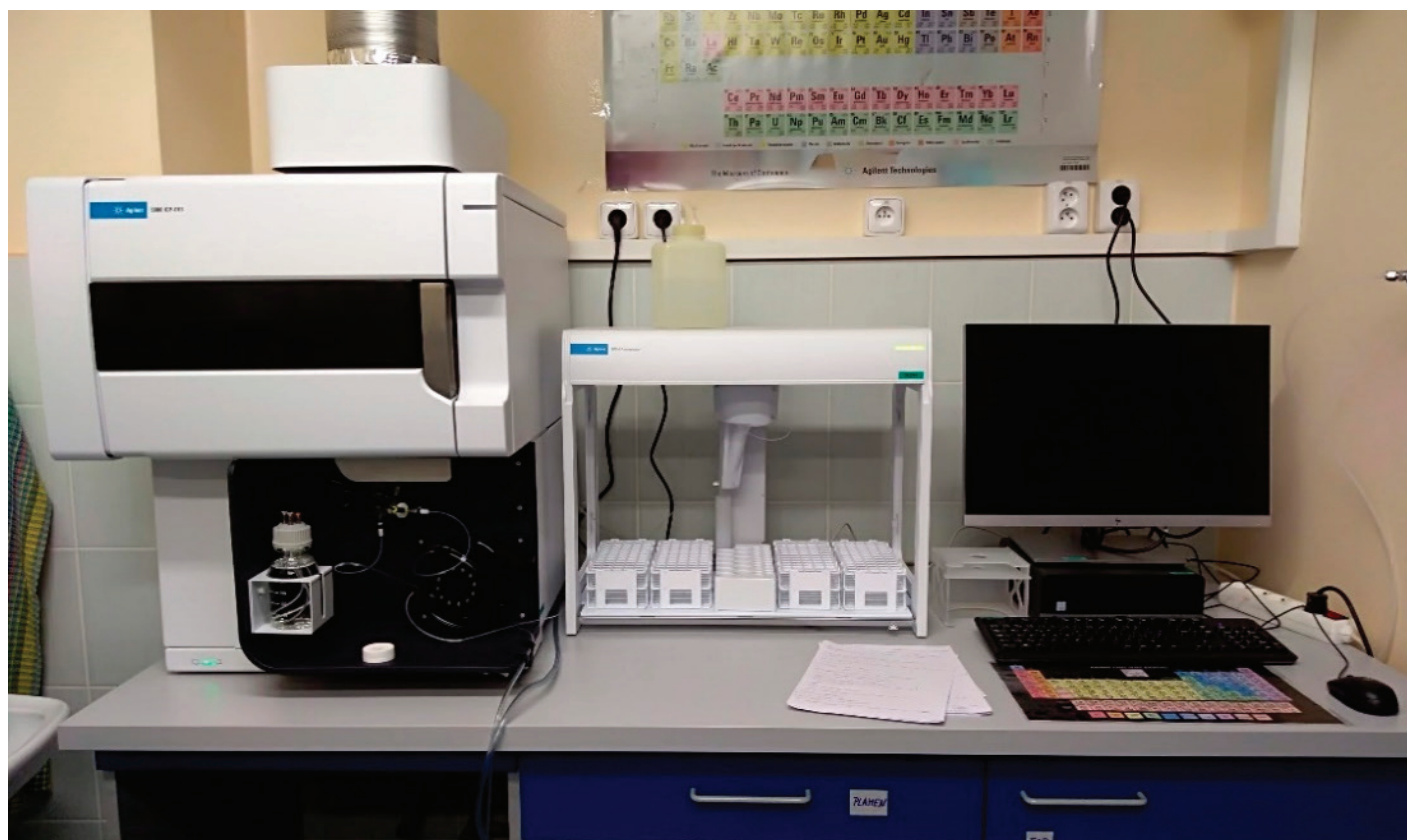
Vzorky byly po vysušení a homogenizaci naváženy do rozkladných nádob. Navážka u tohoto typu rozkladu činila $0,2500 \pm 0,0100$ g. Do rozkladných nádob byla poté přidána rozkladná činidla: 4 ml HNO_3 konc., 2 ml H_2O_2 konc. a 2 ml HF konc. Nádoby byly poté uzavřeny a vloženy do mikrovlnného systému. Rozklad byl proveden za předem definovaných energetických toků mikrovlnného záření po dobu 120 min. Poté byly rozkladné nádoby vyjmuty

ze zařízení a vzorky byly kvantitativně převedeny do teflonových nádob k odpaření. Po zakonzentrování na cca 2 ml byly do vzorku přidány 2 ml 23 % HNO_3 . Takto upravený vzorek byl kvantitativně převeden do odměrných baněk 50 ml a doplněn po rysku demineralizovanou vodou. Poté byly vzorky analyzovány pomocí přístroje ICP-OES.

4 | ANALYTICKÉ VYBAVENÍ

Pro analýzu souboru vzorků byl použit přístroj Agilent 5800 VDV (obrázek č. 2).

Principem metody je kvantifikace záření emitovaného atomy jednotlivých prvků. Atomy, jejichž elektrony jsou s využitím externího zdroje energie (argonového plazmatu o teplotě až 10 000 K) excitovány do vyšších energetických hladin, uvolňují při návratu svých elektronů do základního (tedy stabilního) stavu získanou energii v podobě záření, jehož vlnová délka je specifická pro daný prvek. Toto emitované záření (světlo) je vedeno do polychromátoru, kde dochází k jeho rozkladu podle vlnových délek. Fotony tohoto rozloženého záření poté dopadají na citlivý plošný polovodičový detektor (CCD), který intenzitu dopadajícího záření převádí na elektrický signál, který odpovídá koncentraci daného prvku ve vzorku. Detektor je kvůli minimalizaci šumu chlazen na -40°C a je schopen měřit intenzitu záření v rozsahu 167-785 nm. Koncentrace daného prvku (analytu) je úměrná intenzitě záření na vlnové délce specifické pro každý prvek.



Obr. 2: ICP- OES - Agilent 5800, automatický podavač SPS 4 a PC jednotka.

5 | SEMIKVANTITATIVNÍ ANALÝZA

Jednou z možností jak zjistit alespoň orientační hodnoty obsahu všech touto technikou měřitelných prvků je využití funkce IntelliQuant, která provádí semikvantitativní analýzu vzorků na obsah prvků v téměř celé periodické tabulce bez využití standardních roztoků, pouze za využití tabelovaných

hodnot intenzit záření na daných vlnových délkách. Dává tak orientační výsledky, které zahrnují vysoce koncentrované prvky, a software tak ne vždy vyhodnotí všechny sledované prvky. Tyto výsledky mohou sloužit jako vodítko pro posouzení přítomných hlavních složek ve formě prvků (Fe, Al, Mg, Ti, Ca, Mg, Na, K apod.), stejně jako mohou naznačit

H uncal																	He
Li (165.8)	Be (-815.0)											B (24.3)	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (392.6)	Mg (119.7)											Al (>1000)	Si	P	S (89.0)	Cl	Ar uncal
K (>1000)	Ca	Sc	Ti (>1000)	V (5.3)	Cr (34.6)	Mn (55.7)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr	Y (-0.3)	Zr (49.5)	Nb	Mo	Tc	Ru (46.9)	Rh	Pd (31.9)	Ag	Cd (6.0)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re (4.3)	Os (75.2)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (112.4)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb (0.1)	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 3: Vzorek č. 1, rozklad mikrovlnným zářením.

H																	He
Li (40.3)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (129.8)	Mg (188.2)											Al (>1000)	Si	P	S (52.8)	Cl (0.6)	Ar uncal
K (777.0)	Ca	Sc	Ti	V (33.0)	Cr (32.0)	Mn (23.7)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn (2.6)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr (17.9)	Y	Zr (3.0)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (5.1)	Ag (>1000)	Cd (1.9)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I uncal	Xe
Cs	Ba (29.5)	La (43.3)	Hf	Ta	W	Re	Os (43.5)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (15.6)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu (37.6)	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 4: Vzorek č. 2, rozklad mikrovlnným zářením.

H uncal																	He
Li (397.1)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (179.2)	Mg (362.4)											Al (>1000)	Si	P	S (76.8)	Cl (0.8)	Ar uncal
K (877.2)	Ca	Sc	Ti (15.0)	V (30.7)	Cr (5.7)	Mn (177.0)	Fe	Co	Ni (1.8)	Cu	Zn (-2.1)	Ga	Ge	As	Se (20.8)	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr	Y	Zr (7.3)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (5.9)	Ag (>1000)	Cd (4.6)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I uncal	Xe
Cs	Ba (32.8)	La (124.7)	Hf	Ta	W	Re	Os (125.5)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (168.0)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce (33.1)	Pr	Nd (106.0)	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy (6.2)	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 5: Vzorek č. 3, rozklad mikrovlnným zářením.

H uncal																	He
Li (147.8)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (416.7)	Mg (152.0)											Al (>1000)	Si	P	S (113.5)	Cl	Ar uncal
K (>1000)	Ca (937.8)	Sc	Ti (641.2)	V (91.0)	Cr (9.6)	Mn (49.2)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn (7.3)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr (9.2)	Y	Zr (48.9)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd (8.7)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba (63.3)	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (226.1)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb (-65.0)	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 6: Vzorek č. 4, rozklad mikrovlnným zářením.

přítomnost dalších prvků, které mezi hlavní prvky nepatří, nicméně jejich obsah může být pro další využití zajímavý. Na následujících obrázcích jsou příklady výstupů ze stanovení IntelliQuant pro vybrané vzorky, a to pro oba použité typy rozkladů. Světle šedé prvky není možné metodou ICP-OES stanovit,

tmavě šedé pak nebyly vyhodnoceny softwarem jako přítomné, popř. nemají vnitřní kalibraci, prvky podbarvené žlutě, oranžově a červeně jsou pak uvedeny včetně jejich přibližných koncentrací. Na obrázcích č. 3 až 10 jsou uvedeny tabulky s výsledky semikvantitativní analýzy. Vždy dvojice následujících tabulek

odpovídají jednomu vybranému vzorku a reprezentují oba testované typy rozkladů. Z jejich výsledků vyplývá, že pro sledované prvky je vhodnější rozklad lučavkou královskou. Uvedené obrázky č. 3-10

jsou získány jako printscreeny ze semikvantativního modulu softwaru přístroje. Uváděné výsledky jsou v jednotkách ppm (mg/kg).

H uncal																	He
Li (162.6)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (478.8)	Mg (63.6)											Al (>1000)	Si	P	S (262.3)	Cl	Ar uncal
K (>1000)	Ca	Sc	Ti (-411.3)	V (120.0)	Cr (15.0)	Mn (30.1)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn (4.9)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr	Y (0.0)	Zr (60.3)	Nb	Mo	Tc	Ru (38.0)	Rh	Pd (34.7)	Ag (>1000)	Cd (6.2)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I uncal	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re (3.2)	Os (63.3)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (99.3)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 7: Vzorek č. 5, rozklad mikrovlnným zářením.

H uncal																	He
Li (42.3)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (161.1)	Mg (208.8)											Al (>1000)	Si	P	S (231.9)	Cl (0.9)	Ar uncal
K (533.0)	Ca	Sc	Ti (15.1)	V (42.7)	Cr (4.4)	Mn (21.4)	Fe	Co	Ni (-2.7)	Cu	Zn (0.9)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr (10.3)	Y	Zr (11.9)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (7.5)	Ag (>1000)	Cd (1.4)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I uncal	Xe
Cs	Ba (46.6)	La (37.8)	Hf	Ta	W	Re	Os (38.6)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (53.4)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce (28.2)	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 8: Vzorek č. 6, rozklad mikrovlnným zářením.

H uncal																	He
Li (162.8)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (516.1)	Mg (343.6)											Al (>1000)	Si	P (14.8)	S (413.0)	Cl	Ar uncal
K (>1000)	Ca	Sc	Ti (>1000)	V (90.8)	Cr (12.8)	Mn (26.3)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn (11.7)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr	Y	Zr (50.0)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (31.4)	Ag (>1000)	Cd (6.3)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os (>1000)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (123.5)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd (68.2)	Pm	Sm	Eu	Gd (19.8)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 9: Vzorek č. 7, rozklad mikrovlnným zářením.

H uncal																	He
Li (42.6)	Be											B	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (185.2)	Mg (172.8)											Al (>1000)	Si	P	S (386.1)	Cl (0.6)	Ar uncal
K (555.1)	Ca (>1000)	Sc	Ti	V (50.0)	Cr (6.5)	Mn (22.7)	Fe	Co	Ni (3.4)	Cu	Zn (2.2)	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr (6.7)	Y	Zr (12.7)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (252.6)	Ag (>1000)	Cd (1.9)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba (80.2)	La (51.8)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (70.6)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce (27.8)	Pr	Nd (91.5)	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Obr. 10: Vzorek č. 8, rozklad mikrovlnným zářením.

Tab. 1a: Výsledky stanovení vybraných parametrů.

Vzorek	Dy	Er	Eu	Gd	La
	mg/kg suš.				
1	6,29	1,72	0,77	4,90	14,65
2	6,74	1,84	0,76	4,82	15,91
3	8,26	2,26	1,13	6,03	18,2
4	7,73	2,06	1,00	5,76	20,12
5	5,81	1,62	0,72	4,42	14,59
6	7,37	1,82	0,82	5,11	18,9
7	5,44	1,89	0,81	4,48	11,39
8	5,49	1,75	0,78	4,71	12,37
9	5,31	1,45	0,69	3,91	13,81
10	5,65	1,97	0,81	5,15	9,70
11	6,63	2,25	0,92	5,98	14,72
12	7,37	1,59	0,70	3,95	9,13
13	5,05	1,77	0,72	4,65	11,28
14	5,71	1,61	0,74	4,52	15,86
15	5,99	2,23	0,65	5,69	11,63
16	7,07	1,83	0,87	5,29	18,62
17	6,9	2,24	0,93	6,18	14,21
Průměr	6,40	1,88	0,81	5,03	14,42
Sm. odchylka	0,95	0,26	0,12	0,70	3,27
Min.	5,05	1,45	0,65	3,91	9,13
Max.	8,26	2,26	1,13	6,18	20,12
Zem. kůra	3,8	2,1	1,3	4,0	30

6 | VÝSLEDKY KVANTITATIVNÍHO STANOVENÍ

Na základě semikvantitativního stanovení byly ke kvantitativní analýze vybrány některé prvky, jejichž obsah není obvykle stanovován při běžném rozsahu analýz prováděných pro určení zdravotně-ekologických parametrů vedlejších energetických produktů. Kvantitativní analýza vzorků byla provedena měřením vzorků získaných rozkladem lučavkou královskou, která v případě vybraných prvků vykazovala po semikvantitativní analýze pozitivní výsledky, tj. pro tento typ vzorků a parametrů se jeví jako vhodnější. Ze souboru výsledků byly vypočteny průměrné hodnoty u jednotlivých prvků, směrodatná odchylka, minimum a maximum. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1a a 1b spolu s průměrným obsahem sledovaných látek v zemské kůře. [8]

7 | ZÁVĚR

Z výsledků semikvantitativní analýzy vyplývá, že pro orientační stanovení obsahu prvků ve vzorcích vedlejších energetických produktů lze metodu rozkladu lučavkou královskou ve spojení s technikou ICP-OES

využít jako nástroj pro vodítko pro následnou kvantitativní analýzu. Má to však některá zásadní omezení. Potvrdilo se, že v případě hlavní složky vedlejších energetických produktů křemičitanů, které tvoří obvykle ve vedlejších energetických produktech 45 až 50 %, není metoda rozkladu lučavkou královskou vhodná, píky odpovídající křemíku na příslušných vlnových délkách přístroj neznamenal. Ostatní hlavní složky pak jsou uvedeny pouze v koncentracích vyšších než 1 000 mg/kg. Jak je patrné i z dostupné literatury, vždy záleží na volbě rozkladného postupu s ohledem na sledované prvky a typ rozkládaného materiálu. Koncentrace sledovaných prvků se může pohybovat od velmi nízkých hodnot v řádu jednotek mg/kg až po hodnoty v desítkách procent, což odpovídá stovkám tisícům mg/kg. Při takovém rozptýlu hodnot je nutné zajistit, aby nedocházelo vlivem interferencí k ovlivnění výsledků, a tím k nevhodné interpretaci.

Výsledky kvantitativní analýzy, které byly provedeny pro vybrané prvky, především z řady lanthanoidů, vykazují koncentrace ve vedlejších energetických produktech v řádech jednotek až desítek

Tab. 1b: Výsledky stanovení vybraných parametrů.

Vzorek	Nd	Pr	Sm	Tb	Y
	mg/kg suš.				
1	13,23	7,86	3,17	12,15	7,74
2	16,14	16,27	2,91	39,14	8,59
3	18,24	9,83	4,42	13,74	11,99
4	18,73	10,62	4,37	15,07	10,44
5	13,73	7,68	3,25	11,81	7,78
6	18,75	16,90	4,93	38,12	8,92
7	11,27	8,13	2,85	12,75	8,31
8	12,67	7,80	2,99	11,51	7,78
9	12,61	7,83	3,01	12,93	7,31
10	10,71	7,93	2,82	14,00	8,79
11	14,94	9,39	3,62	14,45	9,98
12	9,52	6,74	2,35	10,03	7,27
13	11,73	8,45	2,91	14,06	7,51
14	16,1	12,37	3,79	27,82	7,73
15	12,39	9,25	3,22	15,71	9,49
16	16,56	11,32	3,90	20,52	7,88
17	14,16	8,25	3,46	12,39	9,86
Průměr	14,20	9,80	3,41	17,42	8,67
Sm. odchylka	2,84	2,94	0,68	8,97	1,31
Min.	9,52	6,74	2,35	10,03	7,27
Max.	18,75	16,90	4,93	39,14	11,99
Zem. kůra	27	6,7	5,3	0,7	2,0

mg/kg suš. s relativně nízkou směrodatnou odchylkou, která tak může prokazovat velmi dobrou homogenitu materiálu vzorkovaného na jediné depozitě vedlejších energetických produktů. Analýza prokázala, že v těchto materiálech se vyskytují kovy vzácných zemin v množstvích, která by mohla v budoucnosti být potenciálním zdrojem těchto prvků.

LITERATURA

- [1] ROTTENBERG, M.: Certifikované vedlejší energetické produkty a jejich využití, diplomová práce, VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2013, str. 12 – 14.
- [2] FEČKO, P. a kol.: Popílký. VŠB-TU Ostrava, 2003, ISBN 80-248-0327-5.
- [3] ANDĚL, L., KUSÝ, J., VALEŠ, J., SVOBODA, P.: Formování popílků pro jejich využití pro zachyt CO_2 , Zpravodaj Hnědé uhlí 4/2018, ISSN 1213-1660.
- [4] STROLENÁ, Z., ANDĚL, L.: Využití metody ICP-OES pro stanovení kovů v tuhých palivech a vedlejších energetických produktech, Zpravodaj Hnědé uhlí, 4/2021, ISSN 1213-1660.
- [5] WANG, J., NAKAZATO, T., SAKANISHI, K., YAMADA, O., TAO, H., SAITO, I.: Microwave digestion with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal

by ICP-OES and ICP-MS, Analytica chimica acta, vol 514, Issue 1, Elsevier, 2004, p. 115-124.

[6] LOW, F., ZHANG, L.: Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES, Talanta, vol 101, Elsevier, 2012, p. 346-352.

[7] KRISHNA, M.V., VENKATESWARLU, G., KARUNASAGAR, D.: Development of a simple and robust microwave-assisted decomposition method for the determination of rare earth elements in coal fly ash by ICP-OES. Analytical Methods, 9, 2031-2040, 2017.

[8] KUMARI, ARCHANA & PANDA, REKHA & JHA, MANIS & KUMAR, JITENDRA, LEE, JIN.: Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. Minerals Engineering. 79. 10.1016/j.mineng.2015.05.003, 2015.