

Janina WIDAWSKA-KUŚMIERSKA,
Krystian SIĘSS

Główny Instytut Górnictwa
Katowice

OZNACZANIE SIARKI CAŁKOWITEJ W WĘGLU KAMIENNYM TECHNIKĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

Streszczenie. W niniejszej pracy zastosowano technikę fluorescencji rentgenowskiej do oznaczania siarki całkowitej w węglu w zakresie koncentracji od 0,1-10%, przy jednoczesnym, bardzo zróżnicowanym jakościowym i ilościowym składzie substancji mineralnej (popiołu).

Proponowana metoda jest szybką, pozwalającą na oznaczenie próbek w przeciągu 1 godziny. Uzyskana dobra precyzja wyników oznaczeń pozwala przypuszczać, że znajdzie szerokie zastosowanie w przemyśle.

Jednym z najważniejszych warunków użytkowania węgla w gospodarce i przemyśle jest pozbawienie go związków siarki. Podczas spalania węgla przeważająca część siarkowych połączeń przekształca się w dwutlenek siarki. Wpływa on szkodliwie nie tylko na zdrowie człowieka, ale niszczy roślinność, powoduje korozję metalicznych części palenisk. Również w procesie technologicznego użytkowania węgla znajdująca się w nim siarka zuboża silnie jakość produktów przeróbki paliw, takich jak: koks, smoła gaz i inne.

W związku z koniecznością wykonania dużej ilości oznaczeń siarki zwrócono uwagę na technikę fluorescencji rentgenowskiej. Dane literaturowe w zastosowaniu do węgla kamiennego są bardzo ubogie, gdyż dotychczas ukazała się zaledwie jedna praca dotycząca oznaczania siarki całkowitej w węglach [1], charakteryzujących się stosunkowo niską zawartością substancji mineralnej, bo nie przekraczającą 10%.

Pojawiło się natomiast szereg prac [2-6] z zakresu oznaczania siarki w węglach brunatnych, w których również zawartość substancji mineralnej nie przekraczała 15%. Prac tych nie można było w pełni wykorzystać przy opracowywaniu metody dla krajowych węgla kamiennych, gdyż zawartość w nich substancji mineralnej jest bardzo różnorodna i niejednokrotnie dochodzi do 40%.

C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

Aparatura

- Spektrometr fluorescencyjny sekwenyjny typ Fluorovac III firmy Hilger and Watts,
- lampa z anodą chromową 2 kW z okienkiem berylowym,
- kryształ analizujący pentaeryt PE o stałej sieciowej - $4,3715 \text{ \AA}$,
- detektor - licznik proporcjonalny przepływowy (mieszanka gazu argon 90%, metan 10%).

Przygotowanie wzorców i próbek

Jako wzorce przyjęto próbki wytypowane z różnych węgli naturalnych. Węgłe te zawierały siarkę w zakresie od 0,2% do 7,00% oraz zawartość substancji mineralnej od 2% do 40%. Również skład chemiczny substancji mineralnej starano się znacznie zróżnicować. Tablica 2 podaje jedynie zawartość siarki próbek przyjętych jako wzorce i przeanalizowane przez trzy niezależne laboratoria. Skład chemiczny substancji mineralnej ujęty jest w pracy GIG [7].

Tablica 1

Warunki pracy spektrometru

L a m p a	C h r o m 2 kW
Warunki wzbudzenia	50 kV 30 mA
Kryształ	pentaeryt PE
Licznik	proporcjonalny i scyntylacyjny
Analizator amplitudy impulsów	stosowano
Wysokość tłumienia kanału (próg)	25 V
Szerokość kanału (okno)	55 V
Linia pomiarowa	$S_{K\alpha} 1,2 5,373 \text{ \AA}$
Kąt	$75,84^\circ$
Kolimator Sollera	0,01 cala
Czas zliczenia impulsów	1 min.
Próżnia	0,01 - 0,4 Tora

Zasadniczy wpływ na oznaczenie siarki w węglu ma niejednorodność analizowanej próbki. Substancja mineralna w węglu nie jest rozmieszczona w sposób ciągły, jak to wynika z prac realizowanych w GIG [8-9]. Można ją jednak rozproszyc drogą zmielenia. Zagadnienie to szeroko podkreślane w literaturze [1-6, 11] nasuwa wniosek, że jedną z podstawowych trudności jest rozdrobnienie próbki wyjściowej do ziarna rzędu 1 μ . Z uwagi na brak odpowiednich sit umożliwiających pomiar wielkości ziarna posłużono się

Tablica 2

Oznaczenie siarki w próbkach wzorcowych przez trzy różne laboratoria

Symbol próby	Zawartość popiołu	S_t w % wagowych			Średnia
		metodą Eschki	metodą Eschki	metodą wysokotemperaturową	
1	23,55	0,91	0,90	0,94	0,92
2	44,63	0,77	0,70	0,75	0,74
3	7,99	0,62	0,53	0,61	0,59
4	10,94	1,04	1,01	1,09	1,05
5	2,52	0,51	0,44	0,52	0,49
6	20,11	1,18	1,12	1,14	1,15
7	4,70	0,93	0,90	0,90	0,91
8	6,10	0,49	0,47	0,51	0,49
9	14,28	0,62	0,56	0,60	0,59
10	3,20	0,59	0,50	0,55	0,55
11	35,47	2,18	-	2,08	2,13
12	31,70	1,40	-	1,33	1,36
13	26,80	2,24	-	2,45	2,34
14	18,14	2,78	2,56	-	2,67
15	20,00	3,18	3,04	-	3,11
16	21,50	4,03	3,84	-	3,93
17	21,55	2,09	-	-	2,09
18	23,15	2,52	-	-	2,52
19	12,55	6,80	-	-	6,80
20	21,89	5,07	4,71	-	4,89
21	17,70	5,15	5,26	-	5,20
22	16,25	5,37	5,45	-	5,41
23	15,68	4,69	4,83	-	4,76

urządzeniem stosowanym przez autorów L.T. Kissa i J. Frigge'a 4-5, to jest młynkiem wibracyjnym z dyskiem. Podobnie jak autorzy, rozdrobnienie regulowano czasem mielenia.

Do ustawienia właściwego czasu mielenia użyto dwóch próbek wzorcowych węgla 2 i 19 (tabl. 2) o różnej zawartości i składzie chemicznym substancji mineralnej oraz siarki całkowitej. Próbki te mielono do wielkości ziarna poniżej 0,2 mm, a następnie z każdej z nich pobierano 21 próbek o masie 4 g, które mielono po trzy w różnych czasach, a mianowicie 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 7 min i 10 min. Próbki prasowano w formie pastylki pod ciśnieniem 15 t i mierzono intensywność promieniowania fluorescencyjnego $S_k \approx 1,2$.

Tablica 3 podaje wyniki badań. Jak widać z załączonej tablicy, dla osiągnięcia pełnego ujednorodnienia próbki wystarczy czas mielenia 3 min. Biorąc pod uwagę jednak różnorodność analizowanych węgli przyjęto optymalny czas mielenia 5 min.

Tablica 3

Ustalenie optymalnego czasu mielenia próbki

Ilość zliczeń w min	Próbka 2				Próbka 19			
	2/1	2/2	2/3	śred-nia	19/1	19/2	19/3	śred-nia
1	391	394	399	395	4351	4360	4354	4355
2	416	410	415	414	4636	4640	4620	4632
3	439	450	444	448	4850	4845	4838	4844
4	440	448	435	441	4840	4845	4853	4847
5	452	439	442	448	4855	4840	4839	4845
7	455	445	430	443	4860	4835	4850	4848
10	436	447	450	448	4847	4840	4856	4847

Drugim zagadnieniem niezwykle ważnym przy przygotowaniu próbki jest zagadnienie różnego składu chemicznego substancji mineralnej w węglu określanym jako wpływ matrycy. Dla kompensacji tego wpływu przystąpiono do rozcieńczenia próbek węgla za pomocą stałego dodatku związków różnych pierwiastków, stosowanych w analizie minerałów [12]. Zastosowano dwa rodzaje rozwiązań:

- rozcieńczenie próbek z dodatkiem związków chemicznych pierwiastków o niskim współczynniku absorpcji (związki berylu i litu),
- rozcieńczenie próbek związkami pierwiastków wyższych o wysokim współczynniku absorpcji (związki bizmutu, lantanu, ołowiu).

Zastosowanie związków o niskim współczynniku absorpcji powodowało wprawdzie małe obniżenie intensywności promieniowania, jednak dla osiągnięcia pełnego ujednorodnienia matrycy konieczny był wysoki stopień rozcieńczenia (często 1:20), co powodowało trudności w wymieszaniu próbki. Zastosowane związki pierwiastków ciężkich wprawdzie silnie obniżały intensywność emisji, ale nie wymagały tak dużego rozcieńczenia.

Z podanych pierwiastków najodpowiedniejszy okazał się bizmut. W związku z powyższym zastosowano jego związek - bizmutan sodu. Pozostałe pierwiastki i ich związki nie zdały egzaminu, gdyż linie lantanu leżą w bliskim sąsiedztwie linii $S_{K\alpha}$ 1,2, a ołowiu dają koincydencję z liniami $Fe_{K\alpha}$ 1,2 i $K_{K\alpha}$ 1,2, co nie pozwalałoby na oznaczanie równocześnie z siarką żelaza i potasu. Dla uzyskania tego samego rozdrobnienia wykonano próby mielenia bizmutanu sodu w takich warunkach, jak dla próbek węgla. Następnie sporządzono mieszanki bizmutanu sodu z węglem dodając tego składnika w ilościach około 10, 20, 25, 30, 35, 40 i 50%. Po wykreśleniu krzywych anality-

cznych (w układzie współrzędnych intensywność promieniowania jako funkcja koncentracji) okazało się, że wzrost dodatku bizmutanu sodu do ok. 35% wyraźnie zmniejsza rozrzut otrzymanych wyników, przy jednoczesnym - możliwym do przyjęcia - spadku intensywności linii S_K of 1,2. Dalsze zwiększenie dodatku bizmutanu sodu obniżało tylko intensywność promieniowania.

WYZNACZENIE KRZYWYCH WZORCOWYCH

Z uwagi na dużą rozpiętość w procentowej zawartości substancji mineralnej w węglu (od 2-40%) oraz jej wpływ na wyniki oznaczeń siarki, wytypowano dodatkowo 51 próbek węgla o różnym składzie chemicznym oraz procentowym substancji mineralnej, które również zastosowano jako wzorce. W próbkach tych węgla oznaczano siarkę dwiema metodami chemicznymi (Eschki i Seuthego). Skład chemiczny popiołów tych próbek wykonano również dwiema metodami - spektrofotometryczną - fotometrii promieniowej oraz wagowo-kompleksometryczną.

Wszystkie próby wzorcowe (w sumie 74) podzielono na grupy pod kątem zawartości procentowej substancji mineralnej oraz jej składu chemicznego.

I	zawartość substancji mineralnej do 10%
II	" " " " od 10-20%
III	" " " " od 20-30%
IV	" " " " od 30-40%

Według tego podziału wykreślono krzywe wzorcowe (rys. 1-4) w układzie współrzędnych:

- zmienna zależna y - ilość zliczeń I/100,
- zmienna niezależna x - zawartość siarki całkowitej w węglu w % wag.

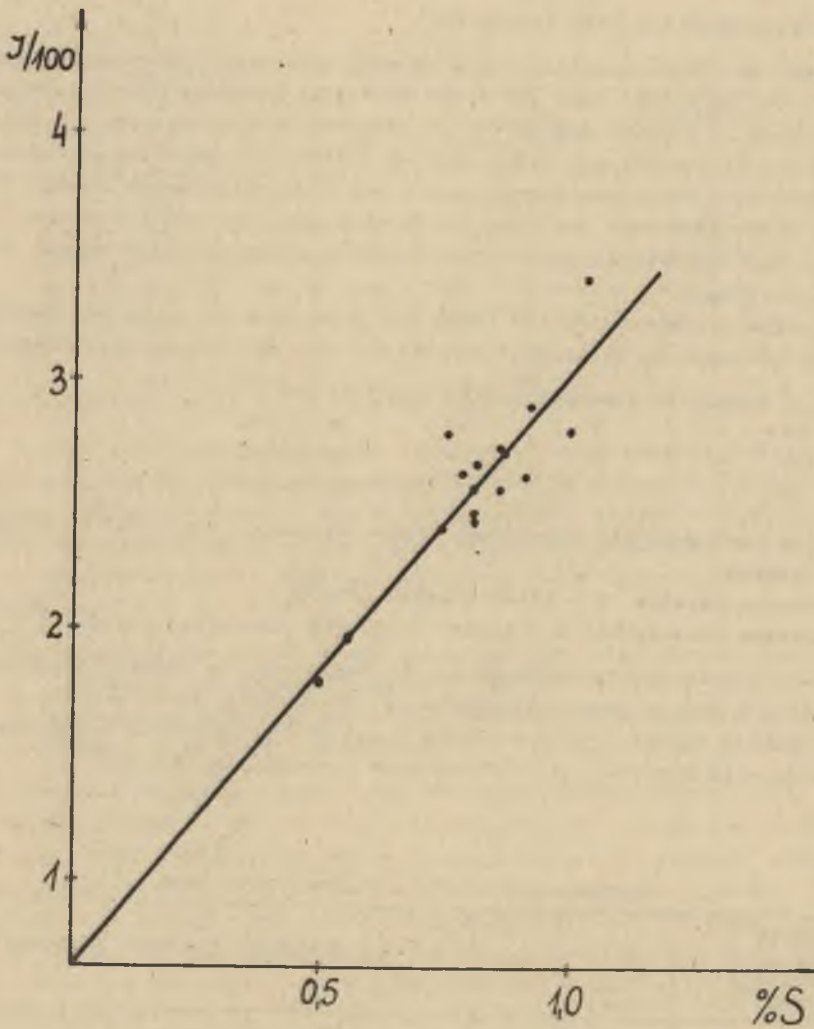
Jak widać z załączonych wykresów krzywe kalibracji są liniami prostymi.

Tablica 4 podaje zawartość substancji mineralnej, ilość próbek n , liniową funkcję regresji $y = a + b(x - x_0)$ obliczoną metodą najmniejszych kwadratów oraz wartości x_0 - obrazujące przesunięcie układu.

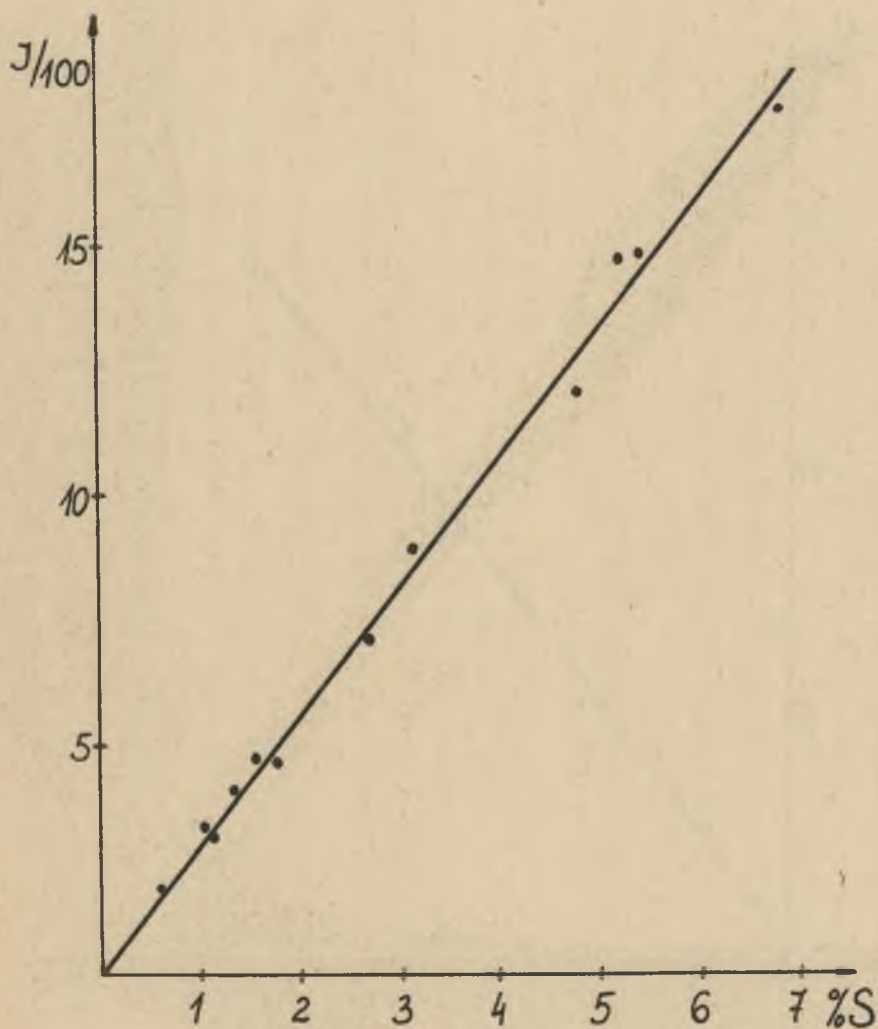
Tablica 4

Wyznaczenie krzywych regresji liniowej

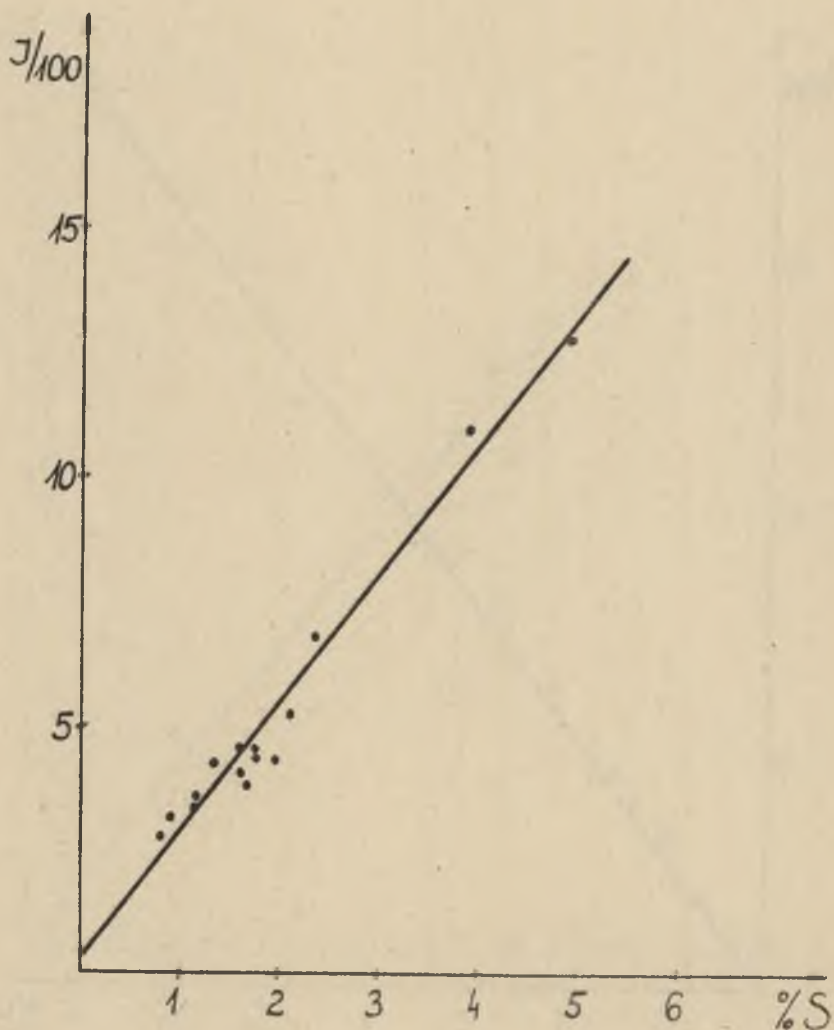
Zawartość substancji mineralnej w % wag.	n	r	x_0	Równanie regresji liniowej
od 1-10	18	0,91442	0,49	$y = 1,822 + 2,376(x - x_0)$
10-20	12	0,99711	0,59	$y = 2,031 + 2,581(x - x_0)$
20-30	15	0,98450	0,92	$y = 2,634 + 2,546(x - x_0)$
30-40	22	0,86641	1,36	$y = 3,679 + 2,118(x - x_0)$



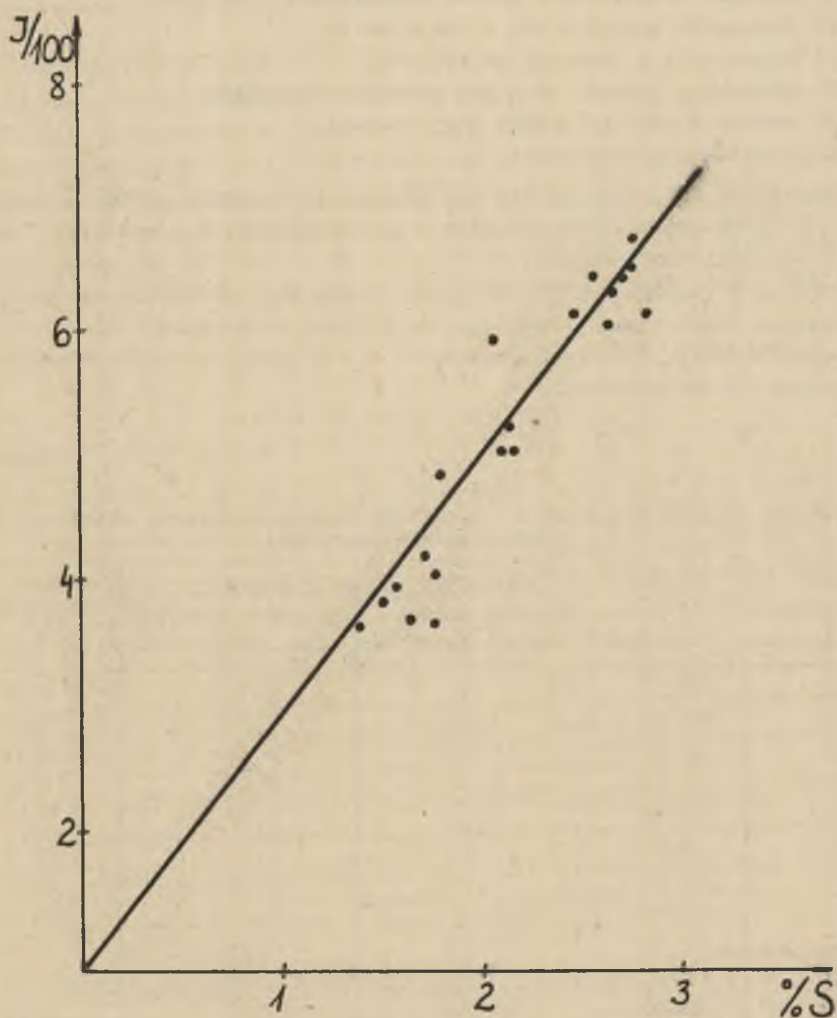
Rys. 1. Procentowa zależność siarki (S_0) od ilości zliwień ($I/100$) dla próbek węgla o zawartości substancji mineralnej do 10%



Rys. 2. Procentowa zależność siarki (S_0) od ilości zliczeń ($I/100$) dla próbek węgla o zawartości substancji mineralnej od 10 do 20%



Rys. 3. Procentowa zależność siarki (S_0) od ilości zliczeń (I/100) dla próbek węgla o zawartości substancji mineralnej od 20-30%



Rys. 4. Procentowa zależność siarki (S_0) do ilości zliczeń (I/100) dla próbek węgla o zawartości substancji mineralnej od 30-40%

Przebieg oznaczenia i wyniki

Po przeprowadzeniu badań nad ustaleniem metodyki przyjęto do stałego stosowania następujący tok postępowania:

- 1) naważkę 2,6 g węgla o wielkości ziarna poniżej 0,2 mm + 1,4 g bizmutanu sodu + 0,3 g grafitu,
- 2) wstępne ręczne mieszanie,
- 3) mielenie mieszaniny w młynie wibracyjnym z dyskiem,
- 4) prasowanie pastylki pod ciśnieniem 15 t,
- 5) odgazowanie w suszarce próżniowej,
- 6) kalibracja aparatu na kilku próbach wzorcowych,
- 7) wykonanie pomiaru próbki analizowanej,
- 8) odczyt wyniku z krzywej.

Dodatek grafitu stosuje się dla ułatwienia usuwania próbki z młynka oraz jego oczyszczenia, szczególnie w przypadku próbek o wysokiej zawartości substancji mineralnej.

Tablica 5 obejmuje wyniki uzyskane z oznaczenia siarki opracowaną przez nas metodą w porównaniu z metodami dotychczas stosowanymi (Eschki i wysokotemperaturową). Błąd względny mieści się w granicach błędu dopuszczalnego między dwiema metodami.

Tablica 5

Porównanie wyników oznaczenia siarki uzyskanych metodami: chemiczną i fluoroscencji rentgenowskiej

Numer próbki	Popiół %	Zawartość siarki w % wag.		Błąd względny w %
		metodą Eschki	metoda rentgenowska	
1	2	3	4	5
75	45,51	1,95	2,00	2,56
76	42,83	1,52	1,42	6,57
77	44,92	1,09	1,16	6,42
78	31,83	4,04	3,99	1,23
79	36,40	1,76	1,82	3,40
80	38,99	1,71	1,74	1,75
81	39,12	1,74	1,68	3,44
82	20,75	1,26	1,18	6,34
83	29,40	1,66	1,56	6,02
84	21,87	0,88	0,82	5,12
85	20,50	1,33	1,38	3,75
86	26,55	1,63	1,60	1,84
87	12,18	1,18	1,14	3,38
88	11,79	1,57	1,70	8,28
89	10,78	1,34	1,44	7,46
90	17,60	1,74	1,68	3,44

od. tablicy 5

1	2	3	4	5
91	5,55	0,85	0,84	1,17
92	7,19	1,05	1,09	3,80
93	8,70	0,74	0,73	1,35
94	5,50	0,86	0,84	2,32
95	3,70	0,80	0,75	6,25

Precyzja oznaczenia

Badania precyzji oznaczeń oparto na wynikach uzyskanych na podstawie 10-krotnego powtórzenia analizy tej samej próbki. Do obliczenia błędów precyzji zastosowano dwie próbki wzorcowe oraz 8 próbek węgla o różnej zawartości siarki. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono średnią arytmetyczną \bar{x} , odchylenie standardowe s , względne odchylenie standardowe s_r . Zakładając poziom ufności równy 95% obliczono przedział ufności średniej, przyjmując z Tablicy Studenta wartość t . Uzyskane wyniki podaje tablica 6.

Tablica 6

Wyniki obliczeń statystycznych

Lp.	n	S_r %	$\bar{x} \pm t \cdot \bar{s}$
1	10	2,8840	$1,19 \pm 0,0241$
2	10	0,5161	$0,54 \pm 0,0052$
3	8	0,8253	$2,29 \pm 0,0154$
4	9	5,2127	$1,88 \pm 0,0740$
5	8	0,9182	$4,17 \pm 0,0467$
6	8	1,9043	$2,28 \pm 0,0353$
7	9	1,7045	$1,76 \pm 0,0226$
8	9	1,0481	$2,80 \pm 0,0198$
9	9	2,9074	$1,88 \pm 0,0412$
10	8	1,2528	$2,65 \pm 0,0274$

Dyskusja wyników i wnioski

Zastosowana w pracy technika fluorescencji rentgenowskiej pozwala na oznaczenie siarki całkowitej w węglach kamiennych, w których zawartość substancji mineralnej jest w zakresie od 2-40%. Dotychczas opublikowane wyniki obejmują węgle (głównie brunatne), w których zawartość substancji mineralnej nie przekracza 15%. Zastosowanie bizmutanu sodu jako składnika eliminującego wpływ matrycy okazało się bardzo korzystne.

Wyniki porównawcze oznaczeń siarki metodą chemiczną (Eschki) i spektrometrii rentgenowskiej wskazują, że opracowana metoda eliminuje wpływ matrycy w szerokim zakresie zawartości substancji mineralnej w węglu.

Proponowana metoda jest szybka, pozwalająca na oznaczenia pojedynczej próbki w przeciągu 75 min, przy oznaczeniach seryjnych w ciągu 55 min. Uzyskana dobra precyzja wyników oznaczeń i dokładność pozwalają przypuszczać, że znajdzie szerokie zastosowanie w przemyśle węglowym.

LITERATURA

- [1] Borman M., and Ergun S.: Fuel 47, 285 (1968).
- [2] Durie R.A., Norrish K., Sweatman T.R.: CSIRO Fuel Research Inv. Rep. 35 (1963).
- [3] Frigge I.: Erdol und Kohle 7, 447 (1972).
- [4] Kiss L.T.: Anal.Chem. 38, 1731 (1966).
- [5] Gosdby S.C. and Steophens I.A.: Fuel 1, 19 (1967).
- [6] Roy P., Sermin D.F.: ARL Analisis Report AQ/10292, 12, 9 (1971).
- [7] Kuśmierska J., Siessa K.: Dokumentacja COBP "Separator" (1972).
- [8] Kuhl J., Lach R., Widawska J.: Prace GIG, Kom. 248 (1960).
- [9] Widawska-Kuśmierska J., Lach R.: Prace GIG, Kom. 332 (1963).
- [10] Asthana S.S.: Fuel 6, 425 (1967).
- [11] Losiew N.A.: Količziestwiemuj rientgienospietralnyj fluorescentnyj analiz. Moskwa 1969.
- [12] Ball D.A.: Analyst 90, 258 (1965).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ СЕРЫ В КАМЕННОЙ УГЛЕ ТЕХНИКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

Р е з ю м е

В настоящей работе применена техника рентгеновской флуоресценции для определения полной серы в угле в пределах концентрации от 0,1-10% при одновременном весьма дифференцированном качественном и количественном составе минерального вещества золы. Предлагаемый метод является быстрым, позволяющим определять образцы в течение 1 часа. Полученная хорошая точность результатов определений позволяет предполагать, что найдет широкое применение в промышленности,

THE X-RAY FLUORESCENT METHOD FOR DETERMINATION
OF TOTAL SULPHUR IN BITUMINOUS COALS

S u m m a r y

The X-ray fluorescent technique for the determination of total sulphur covering concentrations from 0,1 to 10% has been applied for bituminous coals showing a great variability in qualitative and quantitative composition of mineral matter (ash). The described method is a rapid determination giving results during one hour. The obtained good accuracy of determinations gives prospects for wide industrial application.

L'IDENTIFICATION DE LA TENEUR EN SOUFRE TOTALE
DANS LA HOUILLE PAR LA TECHNIQUE DE FLUORESCENCE RADIOSCOPIQUE

R é s u m é

Dans le présent travail on a appliqué la technique de fluorescence radioscopique afin d'identifier le soufre total dans la houille avec une concentration située entre 0,1 et 10% et dans le cas où dans le même temps la composition de la substance minérale (de la cendre) est très différenciée qualitativement et quantitativement. La méthode proposée est rapide et permet d'identifier l'échantillon en l'espace d'une heure. Les résultats des identifications obtenus avec une grande précision laissent supposer que cette méthode fera l'objet d'application étendue dans l'industrie.