

Aleksandra LATA CZ

## OZNACZANIE PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH W WĘGLACH I POPIOŁACH

Przeprowadzono badania możliwości oznaczania pierwiastków ziem rzadkich (REE) obecnych w węglach i popiołach powstających w procesie spalania. Do identyfikacji REE zastosowano optyczną emisyjną spektrometrię atomową z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP OES). Opracowano odpowiednią metodykę przygotowania materiału badawczego oraz ustalono optymalne warunki prowadzenia analizy. W artykule przedstawiono wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich w kilkunastu próbkach węgla i popiołów.

*Słowa kluczowe:* pierwiastki ziem rzadkich, węgle, popioły, optyczna emisyjna spektrometria atomowa z plazmą indukcyjnie sprzężoną

## DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN COALS AND ASHES

Research carried out in this study allowed for the identification and determination of rare earth elements (REE) in coal and ashes, generated during combustion process. The ICP OES technique was used to identify rare earth elements. A suitable methodology for the preparation of research material and optimal process conditions has been developed. The article presents the result of research on rare earth elements in coals and ashes.

*Keywords:* rare earth elements, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, coal, ash

### 1. WPROWADZENIE

Metale ziem rzadkich (REE – Rare Earth Elements) to grupa pierwiastków szeregu lantanowców (lantan, cer, prazeodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb oraz lutet), a także skand oraz itr. Duże zainteresowanie tymi metalami wynika z ich specyficznych właściwości, dlatego znalazły one zastosowanie w nowoczesnych technologiach, przemyśle szklarskim, stalowym, chemicznym i w elektronice. W ostatnich latach pierwiastki ziem rzadkich stały się interesującym obiektem licznych prac badawczych. W odpowiedzi na rozwój nowych technologii systematycznie zwiększa się zapotrzebowanie na te pierwiastki. Wbrew swojej nazwie nie są pierwiastkami rzadko występującymi, natomiast duży problem stanowi ich rozproszenie. Od roku 1998 ponad 80% produkcji REE pochodzi z Chin, które dysponują największymi naturalnymi zasobami i realizują ponad 90% światowego zapotrzebowania na surowce ziem rzadkich. Ograniczona dostępność REE oraz wzrastające zapotrzebowanie, zmuszają do poszukiwań alternatywnych źródeł metali ziem rzadkich w celu zapewnienia bezpieczeństwa rozwoju nowych technologii. Polska nie posiada własnych zasobów surowcowych REE. Ich występowanie w postaci ubogich złóż ogranicza się do rejonu Szklarskiej Poręby, Sudetów oraz okolic Białegostoku. Wpływa to niekorzystnie na ekonomikę procesu ich pozyskiwania. Obecnie opracowywane są technologie odzysku pierwiastków ziem rzadkich ze zużytego sprzętu elektronicznego. Coraz większe znaczenie w pozyski-

waniu metali ziem rzadkich stanowią wtórne surowce odpadowe [1–3].

W Polsce za potencjalne źródło metali ziem rzadkich uznawane są hałdy odpadów z przemysłu fosfogipsowego oraz popioły z elektrowni ze spalania i współspalania węgla. Odpady te stanowią istotne źródło odzysku pierwiastków ziem rzadkich. W popiołach powstających w procesie spalania węgla kamiennego stwierdzono obecność aż 81 metali (w tym REE). Ich stężenie w popiołach jest kilkadziesiąt razy wyższe niż w węglu kamiennym. Wdrażanie odpadowej dyrektywy Parlamentu Europejskiego dotyczącej ochrony naturalnych zasobów środowiska sprzyja możliwości wykorzystania popiołów lotnych pochodzących z elektrowni, jako potencjalnego źródła REE [4–7].

Do oznaczenia pierwiastków ziem rzadkich w węglu oraz popiele wykorzystywane są różnorodne techniki analityczne. W przeprowadzonych badaniach do oznaczeń REE zastosowano technikę emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP OES). Niewiele publikacji przedstawia informacje na temat analizy pierwiastków ziem rzadkich z użyciem tej techniki. Pozwala ona na oznaczenie składników podstawowych oraz pierwiastków obecnych w badanym materiale w ilościach śladowych. Oznaczenie pierwiastków ziem rzadkich techniką ICP OES wymagało ustalenia odpowiednich warunków pracy spektrometru oraz zbadania wpływu parametrów wzbudzenia na emisję oznaczanych pierwiastków. Ustalenie odpowiednich parametrów wzbudzenia, wymagało przeprowadzenia badań optymalizacyjnych [5–9].

## 2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiło 12 próbek popiołów i węgla pochodzących z elektrowni Koźienice, próbka węgla kamiennego z kopalni KWK Ziemowit, antracyt oraz dwa certyfikowane materiały odniesienia (BE-1 i CTA-FFA-1).

Badania dotyczące identyfikacji oraz oznaczenia pierwiastków ziem rzadkich w materiale badawczym podzielono na kilka etapów. Pierwszy etap badań, pozwolił ustalić optymalne warunki techniki emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP OES), takie jak: przepływ strumienia argonu oraz wpływ mocy generatora plazmy na natężenie i stabilność sygnału analitycznego poszczególnych pierwiastków.

Badanie wpływu mocy generatora plazmy na natężenie linii pierwiastków ziem rzadkich oraz natężenie tła w ich otoczeniu przeprowadzono w zakresie 700÷1500 W. W zakresie mocy generatora 700÷800 W zaobserwowano najwyższe natężenie emisji oznaczanych pierwiastków. Dla mocy generatora powyżej 800 W obserwowano wzrost emisji tła i jednocześnie obniżenie stosunku sygnał/tło. Obserwowane obniżenie tego stosunku dla wyższych mocy generatora, związane było z wyższą emisją matrycy próbki i jednocześnie obniżeniem natężenia sygnału analitycznego poszczególnych linii REE, skutkującym obniżeniem jakości sygnału analitycznego.

Badanie wpływu natężenia przepływu strumienia argonu przez rozpylacz na natężenie sygnału linii REE oraz emisję tła, przeprowadzono w zakresie 0,1÷1,2 dm<sup>3</sup>/min. Maksimum emisji linii Gd 335,863 nm, Sc 335,372 nm, Y 377,433 nm oraz Yb 328,937 nm w podglądzie osiowym plazmy zaobserwowano dla natężenia przepływu 0,7 dm<sup>3</sup>/min. W przypadku linii Lu 261,541 nm maksimum emisji zostało osiągnięte dla przepływu 0,6 dm<sup>3</sup>/min, natomiast pozostałe pierwiastki ziem rzadkich osiągnęły swoje maksimum emisji przy wartości przepływu 0,8 dm<sup>3</sup>/min. Dalsze zwiększanie natężenia przepływu argonu przez rozpylacz skutkowało wzrostem emisji tła.

Zbadano otoczenie linii analitycznych REE oraz występujących interferencji spektralnych, a także wyznaczono zależności kalibracyjne. Badania optymalizacyjne przeprowadzono w osiowym podglądzie wyładowania plazmowego. Podgląd ten zapewnił wysokie obserwowane natężenie linii REE oraz wysoki stosunek sygnał/tło, co umożliwiło oznaczenie niskich stężeń pierwiastków w badanym materiale. Ustalone warunki pracy spektrometru przedstawiono w tabeli 1.

Drugi etap badań obejmował opracowanie metody roztwarzania próbek umożliwiającej całkowite przeprowadzenie analizy do roztworu. Ze względu na spodziewane, niskie stężenia pierwiastków, wybrany proces nie mógł stanowić źródła zanieczyszczeń oznaczanymi pierwiastkami. W przypadku popiołów, główne utrudnienia stanowiły substancje mineralne tworzące matrycę próbek. Najlepsze efekty analityczne uzyskano stosując mineralizację w kwasach nieorganicznych, połączonej z dotapianiem. Jednogramową odważkę próbki umieszczano w szklanych zlewkach i roztwarzano w kwasie solnym. Następnie zawartość zlewek studzono i przesączało do szklanych kolb o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Sączek z osadem przepłukiwano gorącą wodą

Tabela 1. Warunki pracy spektrometru ICP OES Agilent 5100 wykorzystane do oznaczania metali ziem rzadkich w węglach i popiołach

Table 1. Conditions of ICP OES Agilent 5100 spectrometer applied to determine rare earth elements (REE) in coals and ashes

|  |  |
|--|--|
| <b>Linia analityczna</b>   | Ce 446,021 nm; Dy 353,171 nm<br>Er 369,265 nm; Eu 420,504 nm<br>Gd 335,863 nm; La 408,671 nm<br>Lu 261,541 nm; Nd 406,108 nm<br>Pr 410,072 nm; Sc 335,372 nm<br>Sm 359,259 nm; Tb 350,914 nm<br>Tm 342,508 nm; Y 377,433 nm<br>Yb 328,937 nm |
| <b>Sposób obserwacji plazmy</b>  | osiowy   |
| <b>Moc generatora plazmy [W]</b>                                       | 700  |
| <b>Natężenie przepływu argonu przez rozpylacz [dm<sup>3</sup>/min]</b> | 0,8  |
| <b>Rozpylacz</b>   | Szklany, koncentryczny   |
| <b>Komora mgielna</b>  | Szklana, jednoprzepustowa  |

i przenoszono do platynowych tygli. Zawartość tygli wstępnie poddawano procesowi spopielenia w temperaturze 750°C. Następnie do tygli wprowadzano mieszaninę tetraboranu sodu (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) oraz węglanu sodu (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Zawartość tygli dokładnie mieszano i stapiano w temperaturze 1050°C. Po ostygnięciu stop roztwarzano w roztworze kwasu solnego. Otrzymane roztwory po ostudzeniu przenoszono do szklanych kolb o pojemności 100 cm<sup>3</sup> z otrzymanym uprzednio przesączem.

Poprawność przygotowanej metody analitycznej potwierdzono analizując certyfikowane materiały odniesienia (BE-1 i CTA-FFA-1). Wyniki oznaczeń skandu, itru oraz lantanowców w certyfikowanych materiałach odniesienia pozostawały w zgodzie z wartościami atestowanymi (Tab. 3 i 4). W ostatnim etapie badań przeprowadzono identyfikację i oznaczenie pierwiastków ziem rzadkich w materiale badawczym z elektrowni.

Tabela 2. Granice wykrywalności i oznaczalności dla pierwiastków ziem rzadkich

Table 2. Limits of detection and limits of quantification for rare earth elements (REE)

| Pierwiastek | Długość linii [nm] | Granica wykrywalności [ppm] | Granica oznaczalności [ppm] |
|-------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Ce          | 446,021            | 3                           | 9                           |
| Dy          | 353,171            | 3                           | 8                           |
| Er          | 369,265            | 1                           | 2                           |
| Eu          | 420,504            | 1                           | 3                           |
| Gd          | 335,863            | 4                           | 11                          |
| La          | 408,671            | 4                           | 6                           |
| Lu          | 261,541            | 3                           | 9                           |
| Nd          | 406,108            | 3                           | 9                           |
| Pr          | 410,072            | 3                           | 7                           |
| Sc          | 335,372            | 2                           | 5                           |
| Sm          | 359,259            | 2                           | 6                           |
| Tb          | 350,914            | 3                           | 9                           |
| Tm          | 342,508            | 15                          | 45                          |
| Y           | 377,433            | 4                           | 12                          |
| Yb          | 328,937            | 1                           | 2                           |

### 3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Na podstawie badania sygnału analitycznego wybranych linii pierwiastków ziem rzadkich oraz ich otoczenia spektralnego, przygotowano program dla spektrometru ICP OES Agilent 5100, pozwalający oznaczać REE w próbkach popiołów i węgla. Zoptymalizowane parametry wzbudzenia pierwiastków ziem rzadkich pozwoliły otrzymać intensywny i stabilny sygnał analityczny każdego z nich.

Do sporządzenia wykresów kalibracyjnych przygotowano serię syntetycznych wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych w odniesieniu do 1 g odważki próbki, w kolbie o objętości 100 cm<sup>3</sup>. Sposób przygotowania roztworów kalibracyjnych odwzorowywał sposób przygotowania roztworów próbek rzeczywistych, gdzie tło pomiarowe stanowiły odczynniki chemiczne użyte jako substraty podczas przeprowadzania próbek do roztworu. Na podstawie wykresów kalibracyjnych wyznaczono granice oznaczalności i wykrywalności metali ziem rzadkich dla techniki ICP OES. Wielkości te zestawiono w tabeli 2.

Na tej podstawie przeprowadzono identyfikację i oznaczenie pierwiastków ziem rzadkich w certyfikowanych materiałach odniesienia węgla i popiołu. Użyte wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4.

**Tabela 3. Zawartość REE w certyfikowanym materiale odniesienia węgla (BE-1)**

**Table 3. Content of rare earth elements in certified reference material of coal (BE-1)**

| Pierwiastek | Długość linii [nm] | Zawartość atestowana [ppm] | Wynik [ppm] |
|-------------|--------------------|----------------------------|-------------|
| Ce          | 446,021            | 102,3                      | 103         |
| Dy          | 353,171            | 4,4*                       | –           |
| Er          | 369,265            |                            | 2,6         |
| Eu          | 420,504            | 1,4*                       | –           |
| La          | 408,671            | 55                         | 43          |
| Nd          | 406,108            | 44                         | 36          |
| Sc          | 335,372            | 19                         | 16          |
| Sm          | 359,259            | 8,5                        | 7,8         |
| Tb          | 350,914            | 1,4*                       | –           |
| Y           | 377,433            | 24                         | 22          |
| Yb          | 328,937            | 2,5                        | 2,6         |

\* poniżej granicy oznaczalności / below limit of quantification

**Tabela 5. Zawartość REE w popiołach z elektrowni**

**Table 5. Content of rare earth elements in ashes from power station**

| Pierwiastek | Popiół 1 [ppm] | Popiół 2 [ppm] | Popiół 3 [ppm] | Popiół 4 [ppm] | Popiół 12K [ppm] | Popiół 14K [ppm] |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| Ce          | 144            | 167            | 160            | 158            | 143              | 148              |
| Dy          | 9              | 10             | 10             | 9              | 9                | 8                |
| Er          | 6              | 7              | 7              | 7              | 6                | 6                |
| Eu          | 3              | 3              | 3              | 3              | 3                | 3                |
| Gd          | 13             | 15             | 14             | 14             | 13               | 13               |
| La          | 72             | 82             | 79             | 78             | 74               | 72               |
| Nd          | 59             | 68             | 65             | 65             | 58               | 59               |
| Pr          | 21             | 25             | 24             | 24             | 21               | 21               |
| Sc          | 18             | 21             | 20             | 19             | 18               | 18               |
| Sm          | 13             | 15             | 14             | 14             | 13               | 13               |
| Y           | 57             | 64             | 61             | 61             | 59               | 55               |
| Yb          | 5              | 6              | 6              | 6              | 5                | 5                |

**Tabela 4. Zawartość REE w certyfikowanym materiale odniesienia popiołu (CTA-FFA-1)**

**Table 4. Content of rare earth elements in certified reference material of ash (CTA-FFA-1)**

| Pierwiastek | Długość linii [nm] | Zawartość atestowana [ppm] | Wynik [ppm] |
|-------------|--------------------|----------------------------|-------------|
| Ce          | 446,021            | 120                        | 106         |
| Dy          | 353,171            | 9,1                        | 5,6         |
| Er          | 369,265            | 4,5                        | 4,4         |
| Eu          | 420,504            | 2,4*                       | –           |
| La          | 408,671            | 60                         | 58          |
| Nd          | 406,108            | 56                         | 50          |
| Sc          | 335,372            | 24                         | 22          |
| Sm          | 359,259            | 11                         | 11          |
| Tb          | 350,914            | 1,4*                       | –           |
| Y           | 377,433            | 45                         | 41          |
| Yb          | 328,937            | 4,2                        | 4,5         |
| Gd          | 335,836            | 10                         | 11          |
| Lu          | 261,541            | 0,66*                      | –           |
| Tm          | 342,508            | 0,71*                      | –           |

\* poniżej granicy oznaczalności / below limit of quantification

Wyniki uzyskane dla certyfikowanych materiałów odniesienia węgla i popiołu, dla większości pierwiastków, są zgodne z wartościami atestowanymi. Wyjątek stanowił terb, lutet oraz tul, dla których zmierzona wartość zdecydowanie odbiegała od certyfikowanej. Atestowane zawartości tych pierwiastków znajdowały się poniżej granicy oznaczalności.

Wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich w rzeczywistych próbkach węgla i popiołów zebrano w tabelach 5 i 6.

W próbkach popiołów oraz węgla z elektrowni zaobserwowano występowanie tych samych pierwiastków ziem rzadkich. Cer, lantan, neodym oraz itr to dominujące składniki obu badanych rodzajów materiałów. Próbki popiołów charakteryzowały się zdecydowanie wyższym stężeniem tych pierwiastków w porównaniu do próbek węgla. Promet, skand oraz samar to składniki występujące w próbkach rzeczywistych w średnim zakresie stężeń. W porównaniu do próbek węgla, ich stężenie osiągnęło wyższe wartości w próbkach popiołów. Wśród wszystkich oznaczonych pierwiastków ziem

Tabela 6. Zawartość REE w węglach z elektrowni

Table 6. Content of rare earth elements in coals from power station

| Pierwiastek | Węgiel 1 [ppm] | Węgiel 2 [ppm] | Węgiel 3 [ppm] | Węgiel 4 [ppm] | Węgiel 12K [ppm] | Węgiel 14K [ppm] | Antracyt [ppm] |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| Ce          | 35             | 36             | 19             | 57             | 43               | 41               | 9              |
| Er          | 2              | 2              | 2              | 2              | 2                | 2                | -              |
| La          | 17             | 17             | 17             | 25             | 21               | 20               | -              |
| Nd          | 14             | 14             | 9              | 23             | 18               | 16               | -              |
| Pr          | 7              | 7              | 8              | 8              | 7                | 7                | -              |
| Sc          | 5              | 5              | 6              | 5              | 5                | 6                | -              |
| Sm          | 6              | 6              | 7              | 6              | 6                | 7                | -              |
| Y           | -              | -              | -              | -              | 18               | 17               | -              |
| Yb          | 14             | 14             | 7              | 7              | 8                | 8                | -              |

rzadkich terb, europ oraz lutet występowały w najniższym zakresie stężeń. W obu rodzajach badanych materiałów wartości te były poniżej granicy oznaczalności wyznaczonej dla tych pierwiastków.

Wykonana praca badawcza dotyczyła wstępnego opracowania metodyki oznaczania REE w węglach i popiołach oraz ustalenia optymalnych warunków prowadzenia analizy dla spektrometru OES ICP. W przyszłości planowane jest wyznaczenie pozostałych parametrów metrologicznych metody oznaczania REE w węglach i popiołach otrzymanych po ich spalaniu.

#### 4. PODSUMOWANIE

Opracowując metodykę oznaczania pierwiastków ziem rzadkich przygotowano program analityczny dla

spektrometru OES ICP, pozwalający oznaczać REE w próbkach popiołów i węgla. Zbadano wpływ warunków wzbudzenia spektrometru ICP OES na natężenie emisji wybranych linii spektralnych, co pozwoliło ustalić kluczowe parametry dla rejestrowanego promieniowania charakterystycznego. Opracowano metodę roztwarzania próbek umożliwiającą całkowite przeprowadzenie analizy do roztworu. Przygotowano wykresy kalibracyjne spektrometru oraz wyznaczone granice oznaczalności i wykrywalności REE. Oznaczenia zawartości tych pierwiastków przeprowadzono dla materiałów odniesienia i próbek rzeczywistych.

Wyniki badań wskazują, że opracowana metodyka może być stosowana do identyfikacji oraz oznaczeń REE w próbkach popiołów oraz węgla. Stanowić będzie przydatne narzędzie w ocenie popiołów i węgla jako alternatywnego źródła metali ziem rzadkich.

#### LITERATURA

- [1] J. Całus-Moszko, B. Białecka, *Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni „Gospodarka surowcami mineralnymi”*, 29 (1) 2013, s. 67-80.
- [2] J. Całus-Moszko, B. Białecka, *Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce*, Prace Naukowe GIG. „Górnictwo i Środowisko” 11 (4) (2012), s. 61-72.
- [3] A. Jarosiński, *Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, nr 92, (2016), s. 75-88.
- [4] J.J. Hycnar, B. Tora, *Analiza zawartości wybranych metali w węglach i produktach ich spalania*, „Cuprum” Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud 75 (2) (2015), s. 157-168.
- [5] J. Ponou, G. Dodbiba, J. Anh, T. Fujita, *Selective recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from coal power plant ash*, „Journal of Environmental Chemical Engineering” 4 (4) (2016), s. 3761-3766.
- [6] Z. Adamczyk, A. Jakóbk, J. Komorek, M. Lewandowska, *Dystrybucja pierwiastków ziem rzadkich (REE) w procesie sekwencyjnego ługowania węgla z pokładu 404 KWK „Pniówek” (GZW)*, „Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji, Geochemia i Geologia Środowiska Terenów Uprzemysłowionych”, 17 (5) (2016), s. 21-36.
- [7] M. Wdowin, W. Franus, *Analiza popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich*, „Polityka Energetyczna”, 17 (3) (2014), s. 369-380.
- [8] M.B. Folgueras, M. Alonso, F.J. Fernández, *Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements*, „Fuel” (192) 2017, s. 128-139.
- [9] D. Dolnickova, J. Drozdova, K. Raclavsky, D. Juchelkova, *Geochemistry of trace elements in fly ashes from lignite fired power stations*, „Journal of the Polish Mineral Engineering Society”, 28 (1) (2012), s. 59-68.