



Miskolci Egyetem
Műszaki Földtudományi Kar



Andezitek égésgázok tisztításra történő alkalmazásának lehetősége

TDK dolgozat

Fodor Péter

ME-MFK, Műszaki Földtudományi Alapszak

Témavezetők:

Dr. Kristály Ferenc, Tudományos főmunkatárs, ME-ÁFI

Tompá Richárd, tanársegéd, ME-BGI

Eredetiségi nyilatkozat

„Alulírott Fodor Péter, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.”

Miskolc, 2022. 11. 02.

.....

hallgató aláírása

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Kristály Ferenc és Tompa Richárd a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélik.

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2022. 11. 02.

.....

a konzulens aláírása

a konzulens aláírása

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Szubvulkáni és kiömlési kőzetek.....	2
2.1. Jellemző ásványok	4
2.2. Utóvulkáni tevékenység, mállás	5
3. Égégázok, mállás	6
4. Vizsgált andezit minták, vizsgálati módszerek, kísérlet.....	8
4.1. Andezit minták általános ismertetése	8
4.2. Vizsgálati módszerek	8
4.3. A kísérlet összeállítása	11
5. Égégáz komponensek és ásványok reakciói, termékek	12
6. Eredmények bemutatása	13
6.1. Felragasztott szemcsék.....	13
6.2. Őrölt minta SEM+EDX vizsgálata	15
6.3. Füstgázkísérlet első lépése, SEM+EDX vizsgálat.....	16
6.4. Második füstgázkísérlet, SEM+EDX	17
6.5. XRD eredmények.....	19
7. Értelmezés, következtetések.....	21
8. Köszönetnyilvánítás.....	22
9. Irodalomjegyzék:	23
10. Mellékletek.....	25

1. Bevezetés

Az andezitek összetételében a mafikus kőzetekhez képest általában alacsonyabb Mg, Fe, Ca arány és magasabb Al, Na, K-tartalom figyelhető meg. A közepes SiO_2 -tartalom miatt a fő kőzetalkotó ásványai a neutrális plagioklászok, piroxének, amfibolok, illetve a káliföldpátok. Az égésgázok (füstgáz) károsanyagainak (pl. SO_2 , CO_2 , CO, Cl, és F) környezetbe kerülése súlyosan károsíthatja a légkört, ezért kezelése fontos, az egész bolygót érintő kérdés. Magyarországon jól ismert módszer a füstgáz kéntelenítésre használt mészkő-szuszpenzió (Visontán). Az eljárás során ún. REA-gipsz keletkezik, melyre építőipari gyárak is települtek. Továbbá világszerte egyre népszerűbb a CO_2 lesajtolás nagyobb mélységbe, ahol az in-situ kőzetekkel reakcióba lépve a gáztartalom ásványtani átalakulások révén megkötődik (pl. izlandi MORB bazaltok, Snæbjörnsdóttir S. és Gislason R., 2016). Az ásványtani átalakulás a természetben (és az épített környezetünkben) spontán is végbe megy, például az utóvulkáni tevékenység során felszínre kerülő kénvegyületek, amelyek a jelen lévő fázisokkal reakcióba lépve szulfátokat képeznek. Egy másik példa az épületek külső burkolatának mállása, ahol a levegő molekulái lépnek kölcsönhatásba az építőkövekkel.

Én a kutatásom során először az elméletileg lehetséges reakciók szakirodalmi áttekintését végeztem el, ami arra vonatkozott, hogy a kőzetalkotó ásványokban (pl. andezin, labradorit, szanidin, magnetit, diopszid) megtalálható CaO , Na_2O , K_2O , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 vegyületek az égésgázokban található komponensekkel milyen új, elősorban szulfát, karbonát fázisokat hozhatnak létre. A szerzett ismeretek alapján összeállítottam egy kísérletet, amely során az andezit-örleményből készített szuszpenzió füstgázt buborékolttam keresztül, ezzel idézve elő kémiai, ásványtani változásokat. Mivel a reakciókat a szemcsék felszínén vártam, a felület növelése érdekében andezitet átlagosan $5\text{ }\mu\text{m}$ -esnél kisebb szemnagyságúra őröltem. A füstgázt napraforgó és tritikálé biomassza lombikban történő elégetésével állítottam elő. A kísérlet sikeresnek bizonyult, a röntgen-pordiffrakció (XRD) és a pásztázó-elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgen spektrometrikus (SEM+EDX) mérések alapján is sikerült kimutatni új fázisok képződését. Az első, kezdetleges kísérlet alapján az újabb kísérleteket, a részletesebb vizsgálatokat szükségesnek tartom, ezek további kutatások alapjául szolgálhatnak.

2. Szubvulkáni és kiömlési kőzetek

A vulkáni kiömlési (effúzív) kőzetek keletkezésekor a felszínre kerülő magma (láva) gyorsan hűl le, így a rendszerben nagyméretű kristálynövekedésre nincs lehetőség. Annyira viszont nem gyors a hűlés, hogy semmilyen hosszabb távon is rendezett szerkezet ne alakulhasson ki, vagyis a kőzetszövetszövet nem teljesen amorf, hanem általában mikro-, vagy kriptokristályos kőzetalkotók és kőzetüveg keveréke. Előfordul, hogy a feláramló magma magával hoz mélyebben keletkezett durva szemcséket, porfirokat. A felszíni vulkáni formák a kémiai összetétel szerint eltérnek, alacsony illó- és gáztartalom esetében (tholeiites bazaltok) a kitörés robbanásmentes, leggyakoribb formái a pajzsvulkánok, párnalávák, melyek kitörése a litoszféramezek határán lejátszódó riftesedéshez köthető. A magma növekvő illótartalmával a viszkozitás is nő, többnyire robbanásos lefolyású tevékenységet eredményezve, jellemző formája a rétegvulkán. A felzikus vulkánkitörések (andezites, riolitos) főként alábukó lemezszegélyhez, illetve szigetív vulkanizmus bizonyos szakaszaihoz köthetők.

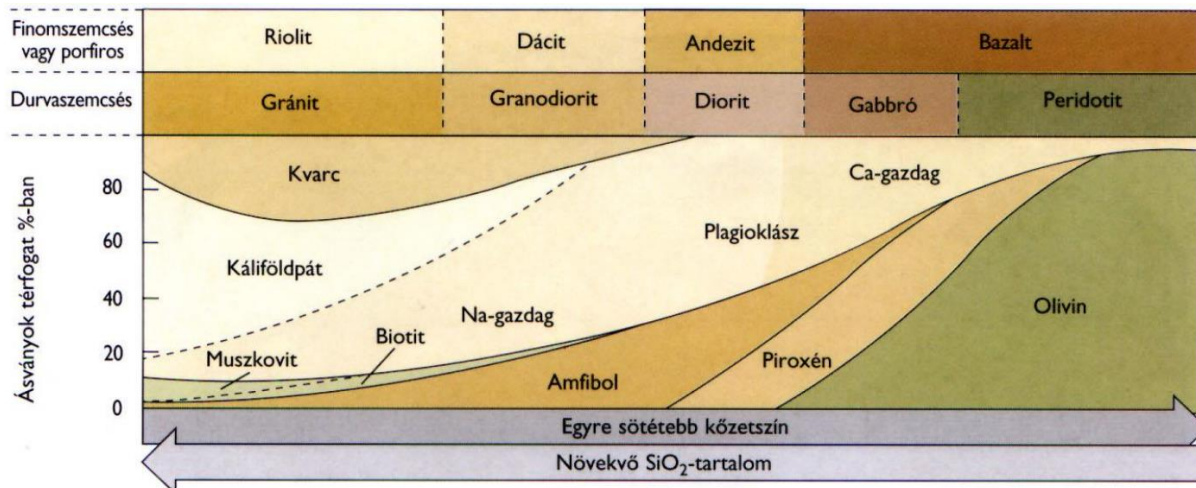
A vulkáni kiömlési kőzetek egyszerűbb, főleg fizikai tulajdonságokon alapuló összefoglaló táblázatát az 1. táblázatban mutatom be.

1. táblázat: vulkáni kőzetek csoportosítása SiO_2 -tartalom és fizikai tulajdonságok alapján

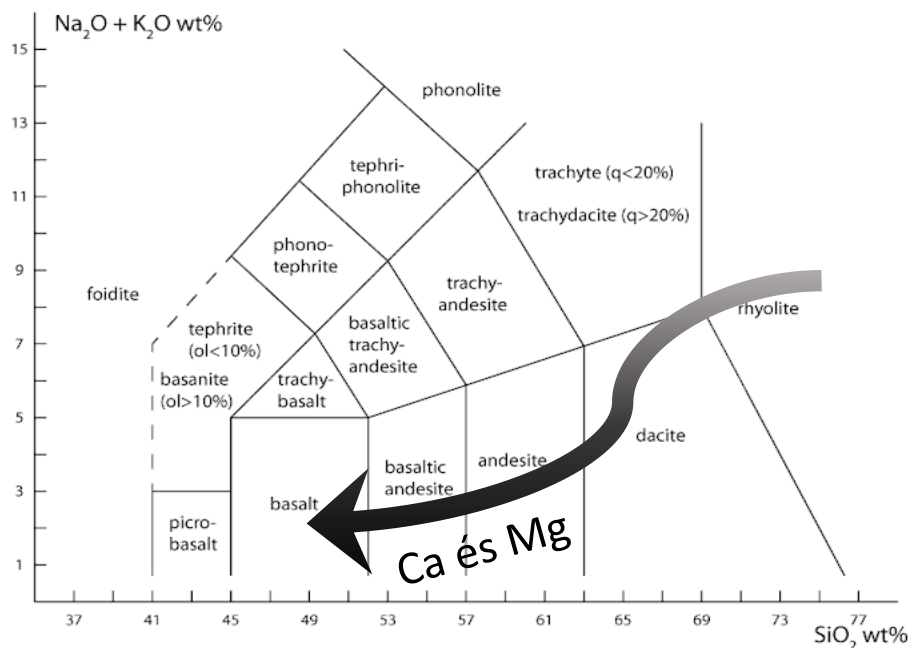
Nelson S., 2015

Magma típus	Kémiai összetétel	Hőmérséklet	Viszkozitás	Gáztartalom
Bazaltos	45-55 SiO_2 %	1000-1200 °C	$10\text{-}10^3$ Pa s	alacsony
Andezites	55-65 SiO_2 %	800-1000 °C	$10^3\text{-}10^5$ Pa s	közepes
Riolitos	65-75 SiO_2 %	650-800 °C	$10^5\text{-}10^9$ Pa s	magas

Ezen rendszerezés kevés csoportot különít el, és a vizsgált paraméterek többnyire a kitörés lefolyását vetítik előre. Ennél összetettebb, a fő kőzetalkotó ásványok átlagos arányát összehasonlító csoportosítás az 1. ábraán látható. Itt már több csoport elkülöníthető, a felépítő ásványok aránya pedig egyértelművé és pontosabbá teszi a kőzet besorolását. A nomenklatúra szerint nemzetközileg használt osztályozási rendszer pedig az ún. TAS-diagram (2. ábra). Ez a besorolás a SiO_2 -tartalom és a $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ -tartalom összegének elemi tömegszázalékban kifejezett arányából indul ki. Ehhez ismernünk kell a vizsgált kőzet oxidos formában kifejezett elemi tömegszázalékos összetételét.



1. ábra: a kőzetalkotó ásványok alapján történő besorolás, Hartai É., 2009



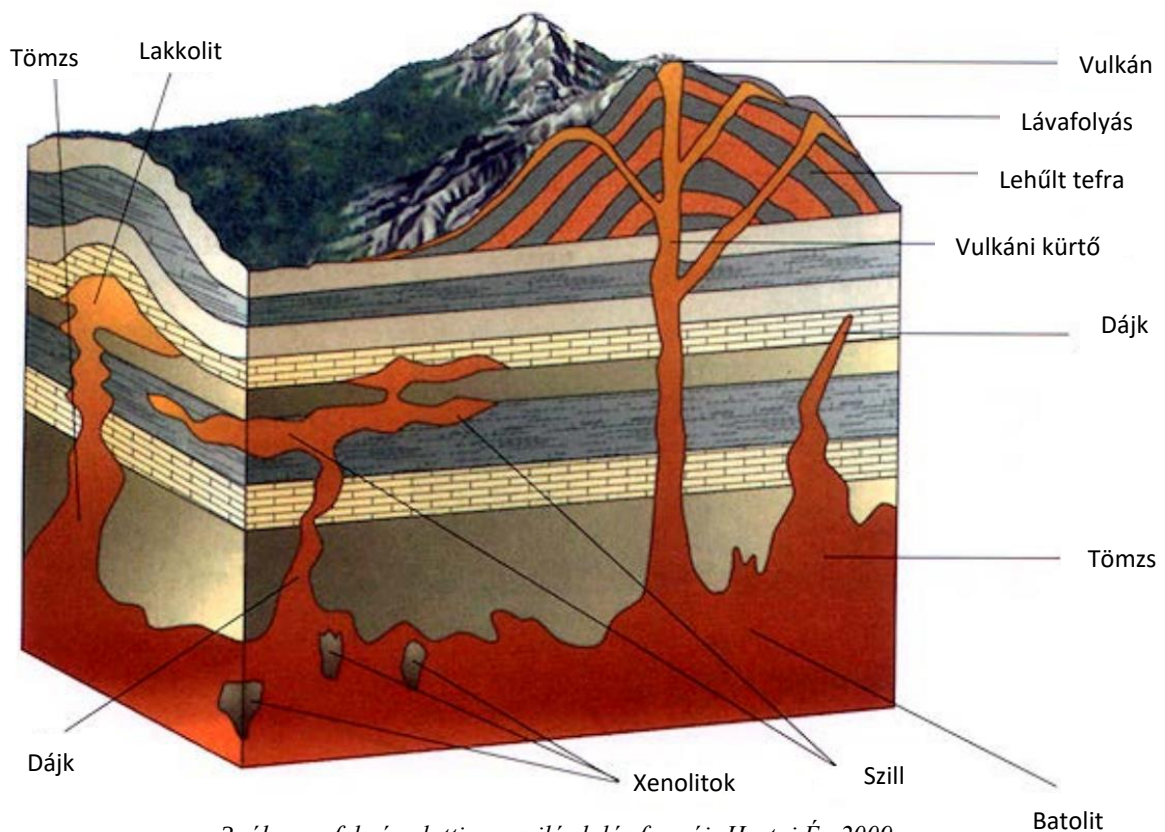
2. ábra: TAS (=total alkali-silica) diagram, Le Bas M. et al, 1986, szerkesztve

Mivel a típusok közötti különbségek felbontása ez esetben a legnagyobb, a legtöbb csoport ezen diagram alapján különíthető el.

A szubvulkáni jelenségek átmenetet jelentenek az intruzív és effuzív kőzetképződés között. Ezen esetben a magmabenyomulás nem éri el a felszínt, kb. 0,5-2 km-es mélységben megreked, azonban a felette lévő litoszféralemez csekély vastagsága már nem szigetel úgy, mint nagyobb mélységben, így nagyméretű kristálynövekedés nem figyelhető meg. A szemcseméret jellemzően 50-100 μm körül változik, de előfordulhatnak 500 μm -es, vagy akár

több mm-es porfiros szövetalkotók is (Guan Q. et al, 2018 alapján). A szubvulkáni tevékenységhez kapcsolódó jelenségeket a 3. ábra mutat be. A hidrotermás folyamatok maximum $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletet érnek el, tehát nagy jelentőségük van az ásványtani átalakulásokban (pl. agyagásványosodás előidézése, Ohba T. és Kitade Y., 2005).

Mivel a kutatómunka során vulkáni kiömlési és szubvulkáni, intermedier kőzetekkel dolgoztam, a mélységi magmás csoport, valamint a mafikus és felzikus vulkanizmus bemutatásától eltekintek.



3. ábra: a felszín alatti megszilárdulás formái; Hartai É., 2009

2.1. Jellemző ásványok

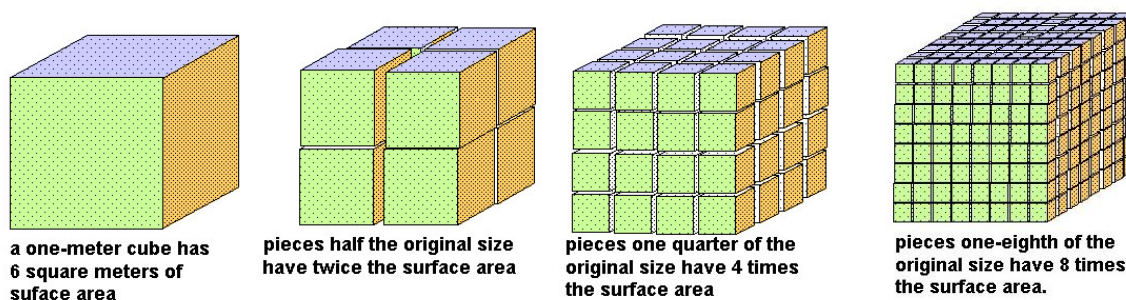
Az intermedier vulkáni kőzetek összetételében leggyakrabban földpátokkal találkozhatunk, azon belül neutrális plagioklászokkal, az albit (Ab ; $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) – anortit (An ; $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) szilárd elegysor átmeneti tagjaival. Ezek a bytownit (10-30% Ab) labradorit (30-50% Ab), andezin (50-70% Ab) és oligoklász (70-90% Ab). Kisebb arányban vannak jelen káliföldpátok, melyek gyakori ásványai a szanidin (KAlSi_3O_8), az ortoklász és a mikroklin, illetve előfordulhatnak még az amfibolok és a piroxének is.

Az andezitek változatai, ennek megfelelően azok elnevezése az átlagosnál nagyobb arányú fő kőzetalkotó ásvány alapján történik. Ennek megfelelően megkülönböztethetünk piroxén-, amfibol-, biotit-, biotitamfibol- stb.- andeziteket.

2.2. Utóvulkáni tevékenység, mállás

A vulkáni tevékenység késői fázisában a rendszernek nincs elég reziduális hője, hogy újabb kőzetolvadékot juttasson a felszínre, arra viszont elég, hogy mobilizálja a mélyben lévő gőzöket-gázokat, egyéb illékony komponenseket. Közismert típusai a hévforrások, amely során a leszivárgó talajvíz felforrósodik, majd felszínre kerül, ennek speciális változata a gejzír, amely időszakosan feltörő hévforrás (Hartai É., 2009). További típusai a fumarola (vízgőz, 200-900 °C), mofetta (száraz CO₂ kigőzölgés, pl. solfatara, Kuttyák barlagja, vagy a torjai Bűdös-barlang) és szolfatara (felszíni kénkiválás, pl. a névadó hely, Solfatara (Tózsér Pál oktatási anyagai alapján). Ezek többnyire melegvizes oldatok, tehát sekély-mélységű hidrotermás rendszerként is értelmezhetők. Az elemek remobilizálása mellett fontos jelenség, hogy az oldott gáztartalom reakcióba léphet a mellékkőzet ásványaival, ezzel hozva létre új fázisokat. Természetesen a feltörő gőz, gáz összetétele meghatározza az ásványtani átalakulás lehetőségeit, a kénkigőzölgés szulfátokat, míg a CO₂ füstölgők karbonátokat fognak létre hozni. Különösen, ha vizes a reakcióközeg (számos fent említett esetben teljesül), mivel akkor a rendszer savas kémhatásúvá válik.

A légkör és az épített környezet kölcsönhatásba léphet egymással, leggyakoribb példa a mészkő építőkövek mállása a szén-dioxid és a vízgőz savas oldása miatt, ugyanez lejátszódik a meszes habarcsokban, illetve a mésztartalmú mátrixanyagú homokkövekben is (Mohammad R., 2006). A kémiai mállás hatását ezesetben is felerősíti a fizikai mállás (jég, hőingadozás, tengerpartokon só okozta aprózódás) a fajlagos felület jelentős növekedése miatt (4. ábra).



4. ábra: a felület növekedése a test aprózódásával
<https://gotbooks.miracosta.edu/geology/chapter8.html>

3. Égégázok, mállás

A füstgázok keletkezése legnagyobb mértékben a hőerőművek üzemeltetéséből származik, melyek üzemelés során leggyakrabban földgázt, szenet, biomasszát vagy hulladékot égetnek el. A cementgyártás során a klinker hevítése közben keletkező égégáz összetételét leginkább a tüzelőanyag határozza meg, de a klinkerből felszabaduló vegyületek szintén bekerülhetnek a rendszerbe. A durva kerámiaiparban (téglagyártás) is jelentős az égégázok képződése, továbbá felszabadulhatnak gázok (pl. fluor) a kiégetett agyagból is.

A hőerőművek által kibocsátott gázok összetétele az elégetett tüzelőanyagtól függ, Harkin T. et al. (2009) megvizsgálta egy szénerőmű füstgázának összetételét, az eredményeket a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat: Hőerőmű füstgázának összetétele, Harkin T. et al, 2009

Komponens	Mértékegység	Érték
oxigén	V/V%	4,55
szén-dioxid	V/V%	15,39
szén-monoxid	ppm	99
kén-dioxid	ppm	214
kén-trioxid	ppm	0,5
nitrogén-monoxid	ppm	1749
nitrogén dioxid	ppm	1,9

A cementgyártás során keletkező égégázok összetételének vizsgálatára Wouter S. et al. (2017) vegyes tüzelőanyagot (~42% szén, 18,5% RDF, ~20 % veszélyes hulladék, ~10 % ipari karbon hulladék (pl. elektródák), ~4,5 % állati hús, ~3,5 % műanyag, ~1 % hulladék olaj, ~0,5 % fűtőolaj) használt fel a klinker égetése során, ennek összetételét az

3. táblázat mutatja be.

3. táblázat: cementipari füstgáz összetétele, Wouter S. et al., 2017

Komponens	Mértékegység	Átlagos érték
oxigén	n/n%	7,5
vízgőz	n/n%	18,2
szén-dioxid	n/n%	17,8
nitrogén	n/n%	56,5
szén-monoxid	mg/Nm ³	1470
nitrogén-oxidok	mg/Nm ³	250
kén-dioxid	mg/Nm ³	25
hidrogén-klorid	mg/Nm ³	10

Ringer M. és Schimek É. (2014) egy észak-magyarországi téglagyár fluorleválasztója kapcsán végzett kutatása során a füstgáz összetételét publikálta a kezelés előtt és után (4. táblázat) a koncentrációt mg/m^3 -ben kifejezve. A vizsgálat nem tartalmazza a CO_2 koncentrációját, az viszont jól látható, hogy a kezeltlen gázok között a fluor jelenléte nem elhanyagolható.

4. táblázat: téglagyártás során keletkezett füstgáz komponensei

Ringer M. és Schimek É. (2014)

Komponens	Kezelés előtt	Kezelés után
HF	36	<1
HCl	<1	1
NO_x	234	88
SO_2	39	35
CO	1009	680

A gázmolekulák szilárd anyagokon történő megkötődése általános jelenség, leggyakoribb közülük a fizikai adszorpció. Ezesetben a szilárd fázisokkal véletlenül ütköző gázrészecskék másodrendű diszperziós kötőerők (pl. van der Waals) hatására a felületen megtapadnak. Mivel a kötőerők gyengék, diffúz mozgással létrejöhetnek többretegű adszorbeált felületek is. A folyamat reverzibilis, a kötések általában a hőmérséklet kismértékű emelésével is felbonthatók. A kemisorpció (=kémiai adszorpció) esetében a gázok kovalens vagy ionos kötést alakítanak ki a szilárd fázissal, így ez csak egyrétegű felületeket hoznak létre. Szintén visszafordítható folyamat, a kötések felbontásához azonban jóval magasabb hőmérséklet elérésére van szükség, mivel egy bizonyos mértékig a plusz hőenergia csak felgyorsítja az újabb kötések kialakulását. A fajlagos felület növelésével (pl. a reagens aprításával) mindkét folyamat gyorsítható, hiszen akkor a gázmolekulák nagyobb gyakorisággal érintkezhetnek a szilárd anyag felszínével (Park S. & Seo M., 2011).

A víz jelenléte (vagy éppen hiánya) jelentősen képes befolyásolni az adszorpció mértékét. Rubasinghe G. és Grassian V. (2013) különböző gázok (pl. HNO_3 , SO_2 , CO_2) megkötődését vizsgálta pl. vas-oxid, kalcium-karbonát felületeken, a relatív páratartalom függvényében. Legtöbbször a páratartalom növelésével együtt növekszik az adszorpció, viszont bizonyos esetekben (pl. SO_2 vas-oxid felületén) inhibitor szerepet játszik a reakciók lefolyásában.

4. Vizsgált andezit minták, vizsgálati módszerek, kísérlet

4.1. Andezit minták általános ismertetése

A vizsgált andezitminták Szobról, illetve Tállyáról származnak, mivel a szakirodalmi áttekintés során ezeket találtam megfelelőnek az előkísérletek elvégzésére.

A tállyai Kopasz-hegy a Tokaji-hegység része, döntően andezites-dácitos szubvulkáni test. A benyomuló piroxén-andezit kora 11,7 millió év (K/Ar, Pécskay), amely a felső-szarmata horzsaköves riolituffát megégezte. Utólag a szubvulkáni testet kupolazónáig 9 millió évvel ezelőtt olivines piroxén-andezit dájkok metszették át. A kopasz-hegyi andezitbánya országosan a legnagyobb kőfejtő (Szakáll S., 2003; Zelenka T., 2014).

Papp Ferenc modellje (Karátson D., 2008) szerint és a Colas Hungária Zrt. újabb elemzései alapján a Börzsönyben, Szob és Márianosztra között fekvő Csák-hegy oligo-miocén szubvulkáni amfibol-piroxén-andezit kúpot gránátos biotitos amfibol-andezit és a biotit-amfibol-dácit áttörte. Emellett észlelték még padosan elkülönülő lávabenyomulás jelenlétét is.

Mindkét bánya esetében a 4 mm-nél kisebb szemnagyságú frakciót mintáztam, mivel azok fajlagos felülete a legnagyobb, így a felületen lejátszódó reakciókhoz a mechanikai aktiválás hatása ez esetben a legnagyobb.

4.2. Vizsgálati módszerek

Mintaelőkészítés

A röntgen-pordiffrakciós (XRD) és röntgenfluoreszcens (XRF) mérésekhez a mintát először acélbetétes mozsárban aprítottam 1 mm-es szemcseméret alá, majd az XRF méréshez szükséges 63 µm alatti tartomány eléréséhez porcelánmozsarat használtam, végül az XRD elemzésre alkalmas, 5 µm alatti szemcseméretet achátmozsárban történő porítással állítottam elő. A pásztázó elektron-mikroszkópos és energiadiszperzív röntgenspektrométeres (SEM+EDX) vizsgálatokhoz alumínium lapra szén-ragasztóval felragasztott szemcséket készítettem elő.

A kísérlethez használt porpreparátumot rázómalommal készítettem elő, melyhez egy Retsch MM400-as gépet használtam a 25 ml-es örlőcsészék alkalmazásával. Az acélbetétes mozsárban 0,63 mm alá tört anyagból 9 ml-t 6 ml vízzel felöntve a tégelybe helyeztem, amelyet két lépésben öröltem. Első lépésben 20 percig 20 rezgés/másodperc frekvencián öröltem, amelyet követően szuszpenzióban leválasztottam a 10 mikrométernél kisebb frakciót, a durvább frakciót pedig további 30 percig öröltem 15 rezgés/másodperc frekvencián.

Röntgen-pordiffrakció (XRD)

A mérés lényege, hogy a röntgensugarak a kristályráccsal kölcsönhatva diffrakciót szenvednek, a diffrakció szögéből a Bragg-egyenlet ($n\lambda = 2d \sin\Theta$, ahol λ a röntgensugár hullámhossza; d a rácssíkok közötti távolság; Θ a diffrakciós szög; n pedig a diffrakció rendje) segítségével kiszámíthatjuk az ásványra jellemző rácssíkseregek távolságát (d -érték), amely egy olyan egyedi adatkészlet, ami az adott ásványra jellemző, így annak azonosításához használható. Az XRD vizsgálatok előnye, hogy a kristályos és amorf alkotók azonosításán túl a vizsgált minta ásványtani összetételét kvantitatív módon meg lehet vele határozni. A mennyiségi összetétel meghatározása például Rietveld-illesztéssel végezhető. További előnye, hogy már nagyon kis mennyiségű minta (0,1 mg) esetén is használható.

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Bruker D8 Discover (Cu-K α) gépen végeztem (5. ábra), Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállításokkal. A készüléket Bragg-Brentano geometriában használtuk, primer és szekunder 2,5°-os axiális Soller résekkel. A rögzítést LynxEye XE-T helyzetérzékelő detektorral (PSD) végzi, 1D és nagy energiafelbontású üzemmódban. A mérés a 2-70 °(2 θ) szögtartományban, 0,007 ° (2 θ)/24 sec rögzítési közzel történt.

A mérni kívánt porpreparátumot szilícium mintatartóba kell helyezni, majd azt a mintatartó síkjába egy üveglappal gondosan bele kell simítani. A kristályos alkotók azonosítását DiffraCPlus EVA szoftverrel, Search/Match algoritmus futtatásával végeztem, ICDD PDF2 adatbázisból. A sikeres azonosítás alapja, hogy hiteles adatbázist kell használnunk, és hogy a gép által kiszámított és javasolt találatot észszerűen, átgondolva kell elfogadni, vagy éppen elutasítani. A mennyiségi összetételt Rietveld illesztéssel, TOPAS4 szoftverben határoztam meg Dr. Kristály Ferenc segítségével.



5. ábra: A vizsgálatok elvégzéséhez használt készülékek, XRF (bal), XRD (jobb)

Hullámhossz diszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (WD-XRF)

Az XRF vizsgálat elve, hogy röntgen gerjesztés hatására az atomok belső elektronhéjairól elektron lökődik ki, a vakancia helyére pedig egy külső héjról ugrik be egy elektron, amely az energiáját karakterisztikus röntgenfoton formájában le, az újabb létrejött üres hely helyére kaszkádszerűen ugranak be az elektronok. A röntgenfotonok energiája és hullámhossza a kibocsátó elemre jellemző. Ha a detektálás során a röntgenfotonok hullámhosszát vizsgáljuk, hullámhossz-diszperzív mérésről beszélünk. A mennyiségi meghatározás menetét a Moseley törvény írja le. A méréshez a 63 μm alatti porból 6 g-ot 105 °C-os szárítószerkényben tömegállandóságig szárítunk, majd ebből 4 g-ot 1 g Cereox ragasztóval achát mozsárban keveréket készítünk. Ezt követően a keverékből pelletet préselünk. A mérési módszer előnye, hogy az XRD méréshez használt porminta alkalmas az XRF mérésre is. A kimutatási határa jobb (kb. 10-100 ppm), a SEM+EDX mérések esetében, ráadásul az átlagminta teljes összetételét adja meg. A mérések egy Rigaku SuperMini200 készüléken készültek (5. ábra), 200 W-os Pd röntgensővel, 50 kV gyorsító feszültség és 4 mA áramerősség alkalmazásával, LiF200 / PET / XR25 kristályokkal, a kiértékeléssel együtt Dr. Móricz Ferenc végezte.

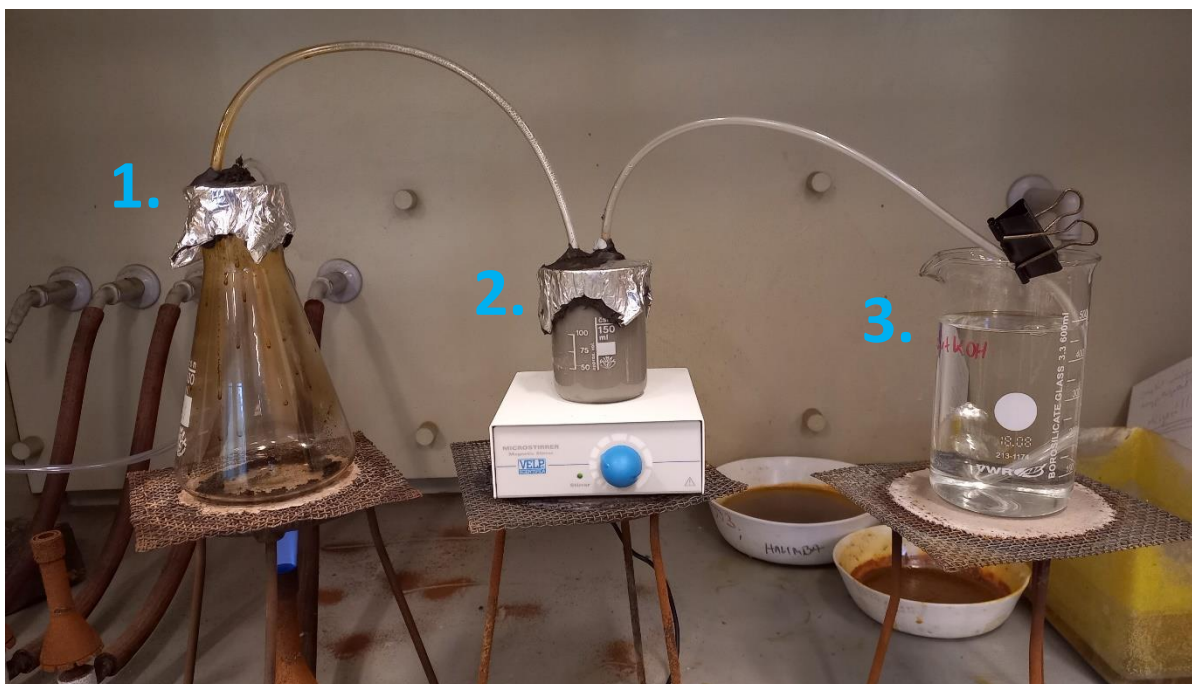
Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenspektrometria (SEM+EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópia, vagy elektron-mikroszonda vizsgálat során a mintát fókuszált elektronnyalábbal bombázzuk, majd annak visszaszóródásából, elnyeléséből esetleg másodlagos részecske gerjesztéséből alkotjuk meg az anyagra jellemző képet. Az elektronmikroszkópba épített energia-diszperzív röntgenspektrométer segítségével kvalitatív és kvantitatív adatokat kaphatunk a minta összetételéről. A hullámhossz diszperzív rendszertől az különbözteti meg, hogy a detektáláskor a röntgenfotonok energiáját mérjük, az összes kimutatható elemet egyszerre. A SEM+EDX előnye, hogy kiválóan alkalmas módszer közetszövet vizsgálatára, szemcséket közvetlenül, tulajdonképpen felnagyítva láthatjuk, arról konkrét, célzott helyekről percek alatt kaphatunk megbízható mennyiségi és minőségi kémiai elemzést.

Méréseimet a Miskolci Egyetemen egy Jeol JXA 8600 Superprobe W-katódos elektronmikroszkóppal végeztem Dr. Kristály Ferenc segítségével, az alkalmazott gyorsítófeszültség 20 kV a mintaáram 20 nA volt, W filamentummal és C vezetőréteggel. A kémiai méréseket 1 μm átmérőjű elektronnyalábbal végeztük, Si-drift félvezető (RemiX GmbH) detektorral. Az energiadiszperzív spektrumokon az elemek azonosítását a csúcsok energiája szerint végeztem, a mennyiségi számolásokhoz polinom függvényvel illesztett háttérrel és dekonvolúciót alkalmaztam. A rögzített képek közül a visszaszórt elektron képeket (BSE) használtam, mivel a kémiai összetétel által meghatározott átlagrendszám szerint jól megkülönböztethetők az eltérő ásványok.

4.3. A kísérlet összeállítása

A kísérlet során füstgázt buborékolttam át a tállyai minta örleményéből készített szuszpenzió, az összeállítást a 6. ábra mutatja be. A füstgáz képzéséhez napraforgó- illetve tritikálé szárának az örleményét (biomassza) hevítettem gázégő segítségével erlenmeyer lombikban (1). A légmentesen lezárt lombikba az égéshez (250-300 °C) szükséges levegőt egy akvárium pumpa juttatja be műanyag csövön keresztül. Az andezit-örleményt főzőpohárban desztillált vízzel öntöttem fel (2) a folyamatos keverést mágneses keverőberendezés biztosította. A két edényt szintén műanyag csővel kötöttem össze, a légmentes záráshoz pedig hőálló tömítőanyagot alkalmaztam. Hogy a főzőpohárban a gáznyomás a légkörinél nagyobb legyen, a távozó gázt egy másik, folyadékkal teli főzőpohárba (3) vezettem, ahol a folyadékoszlop súlya tartott ellen a kiáramló gáz nyomásával. Ezáltal a főzőpohár folyadéknívója feletti nyomás szabályozható volt a cső szájának a vízoszlopon belüli függőleges pozíciójának változtatásával.



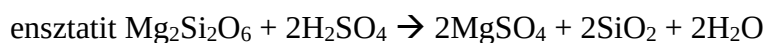
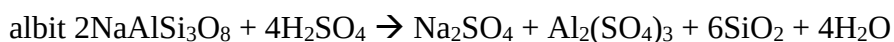
6. ábra: a füstgázkísérlet összeállítása: 1. reaktor; 2. andezit szuszpenzió; 3. nyomástartó folyadékoszlop

A kísérlet elvégzése során először 1 gramm biomasszát égettem el, majd a szuszpenzióból mintát vettem és további 3 g tüzelőanyagot égettem el. A füstgáz összetételének meghatározása nem történt meg, az andezit szemcséket viszont a kísérlet elvégzése előtt, közben (1. égetés), és után (2. égetés) is megvizsgáltam a fent említett módszerekkel. Az eredményeimet a 6. fejezetben mutatom be.

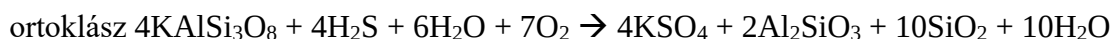
5. Égégsgáz komponensek és ásványok reakciói, termékek

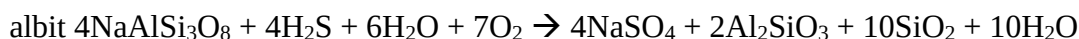
Az alábbiakban összeállítottam néhány egyszerűbb elméleti reakcióegyenletet a fő közetalkotó ásványok és néhány égégsgáz segítségével, illetve az AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) adatbázis segítségével kerestem további, elméletileg összeállítható ásványokat, melyek kialakulásának feltétele, hogy minden anyag kristályos szerkezetű lesz, vagyis amorf anyag nem képződik.

Kén-oxidok

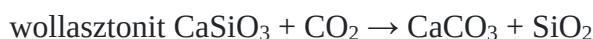
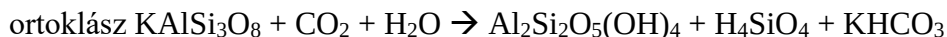


Kén-hidrogén

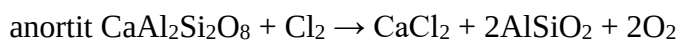




Szén-oxidok



Halogén ionok



Az elméletileg keletkező egyéb ásványok: topáz ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})$), dickit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), rosenhahnit ($\text{HCa}_3[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})]$), afwillit ($\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vuagnatit ($\text{CaAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$), lawsonite ($\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jasmundit ($\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4\text{O}_2\text{S}$), ternesit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$), edgrewit ($\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$), cuspidin ($\text{Ca}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_4$), rusinovit ($\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$), nitrocalcite ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), poldervaartite ($\text{CaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$)

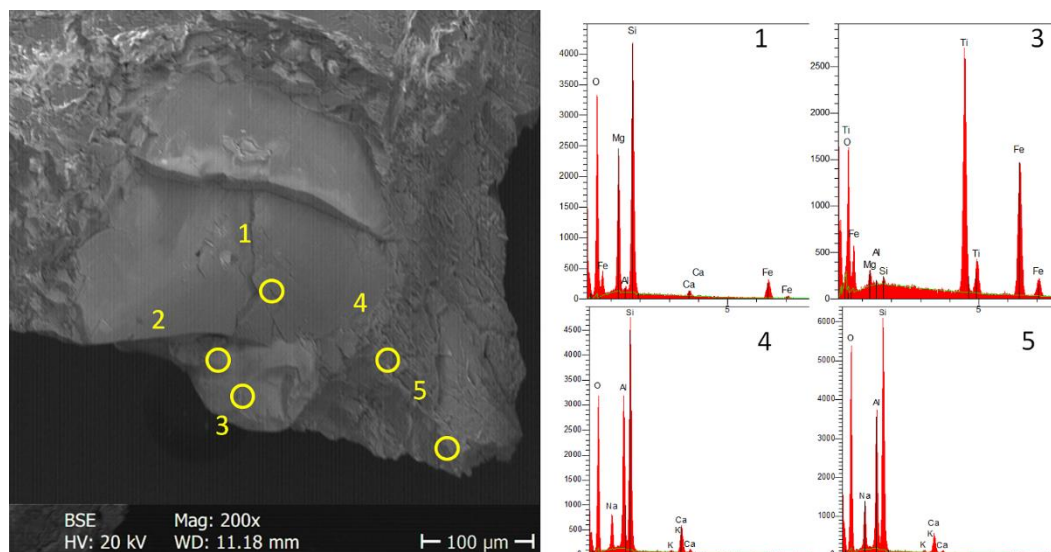
6. Eredmények bemutatása

A vizsgálati eredmények bemutatása során először a kiindulási anyagok ~ 1 mm-es szemcséinek eredményét kívánom bemutatni, ezt követik a kézi mozsarakkal porított minták, majd a rázómalommal aprított anyagok. Végül a kísérletek elvégzése után készült mérési eredményekről számolok be.

6.1. Felragasztott szemcsék

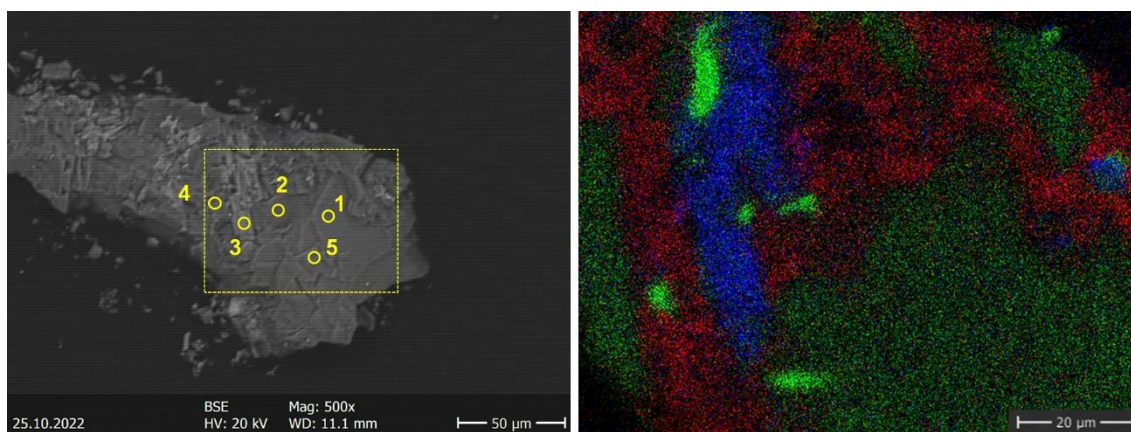
A kísérlethez használt andezit-minta SEM+EDX vizsgálata során először acélbetétes törővel ~ 1 mm-es szemnagyságúra tört, alumínium lapra szén-ragasztóval felragasztott szemcsék felületét vizsgáltam meg. A 7. ábra elemzett 1. pontja az EDX mérések, illetve elemtérképezés alapján Mg-piroxén (Ca tartalmú diopszid), a 2-es pont szintén piroxén, de megjelenik a vas (Fe tartalmú diopszid). A 3. elemzett pontban magas a Fe-Ti-tartalom, feltehetőleg ilmenit-szemcse, a 4-es pont neutrális plagioklász (andezin, 0,6 Na és 0,4 Ca) jelöl. Az 5. pont szintén plagioklász, de a csoport inkább Na-dús tagja (labradorit, 0,7 Na és 0,3 Ca). A szövetszerkezetben megfigyelhető, hogy finomszemcsés (néhány μm -es) plagioklász-

mátrixban durvább szövetalkotóként vannak jelen a piroxén (akár 2-300 mikrométeres) illetve ilmenit (~100 µm-es) fenokristályok (1.Melléklet).



7. ábra: Tállyáról származó andezitszemcse BSE felvétele és az elemzett pontok helye
EDX spektrumai

Az elem térképezés során (8. ábra) kimutatható volt jelentős foszfor-dúsulás is, az összetétele alapján apatit formájában alkotnak ásványokat. A 8. ábraán élénkzöld foltokként azonosítható, a legnagyobb Ca-tartalmú fázisként. Ezen már megjelennek a kálföldpátok is, melyek szintén a plagioklász-mátrix nagyobb szemcséi formájában figyelhető meg, a K-dúsulás szerint.



8. ábra: felragasztott andezit-minta elem térképezése
(1-andezin, 2-albit, 3-diopszid, 4-szanidin, 5-andezin): kék – Mg; piros – K; zöld – Ca

A szobi minta esetében az kvalitatív összetétel hasonló, viszont a mennyiségi adatok a SEM+EDX adatok alapján, és az XRD mennyiségi összetétel alapján is eltérnek. A tállyai andezit több, Ca-gazdagabb plagioklásztt és kevesebb kvarcot tartalmaz (5. táblázat).

5. táblázat: a minták Rietveld-illesztéssel számított összetételének redukált, összehasonlító táblázata

Fázis	Szob	Tállya
Andezin	39,2	36,8
Kvarc	17,4	1,8
Szanidin	19,0	19,0
Labradorit	-	20,4

A tállyai minta XRF mérése alapján szintén viszonylag magas Ca-tartalmat észleltem, ezért a kísérletek elvégzésére ezt használtam, így a továbbiakban a szobi minta vizsgálatától eltekintettem.

6. táblázat: a tállyai minta főelem összetétele XRF alapján

Komponens	Mennyiség (m/m%)
SiO ₂	57,3
Al ₂ O ₃	15,9
MgO	1,33
CaO	6,08
Na ₂ O	2,95
K ₂ O	2,10
Fe ₂ O ₃	7,09

6.2. Őrölt minta SEM+EDX vizsgálata

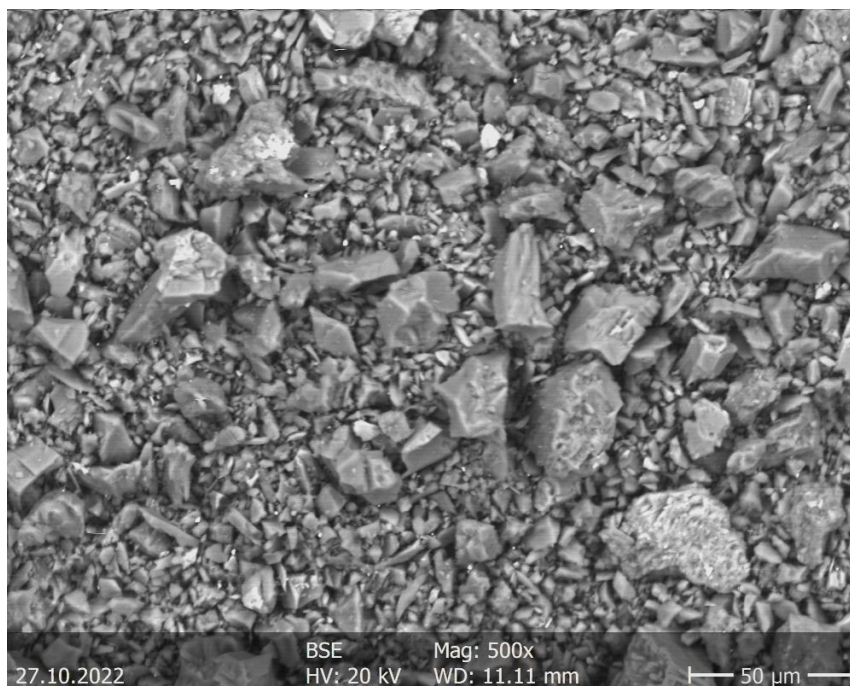
A rázómalommal őrölt minta esetében a szerkezeti bélyegek már nem látszódnak annyira, hiszen a nagyobb léptékben előforduló, akár több 100 µm-es kristályok összetörtek, az átlagos szemnagyságtól vett eltérés és a szórás is kisebb lett. Mivel a cél a felület növelése volt, komoly szemcseméret -analízist nem végeztem, de 3 kategóriába (sok, kevés, jelentéktelen) soroltam az általam meghatározott szemnagyság frakciókat (7. táblázat).

7. táblázat: egyszerűsített szemcseméret-frakciók

Szemnagyság	Mennyiség
<5 µm	Sok

5-15 μm	Sok
15-25 μm	Kevés
>25 μm	Elhanyagolható

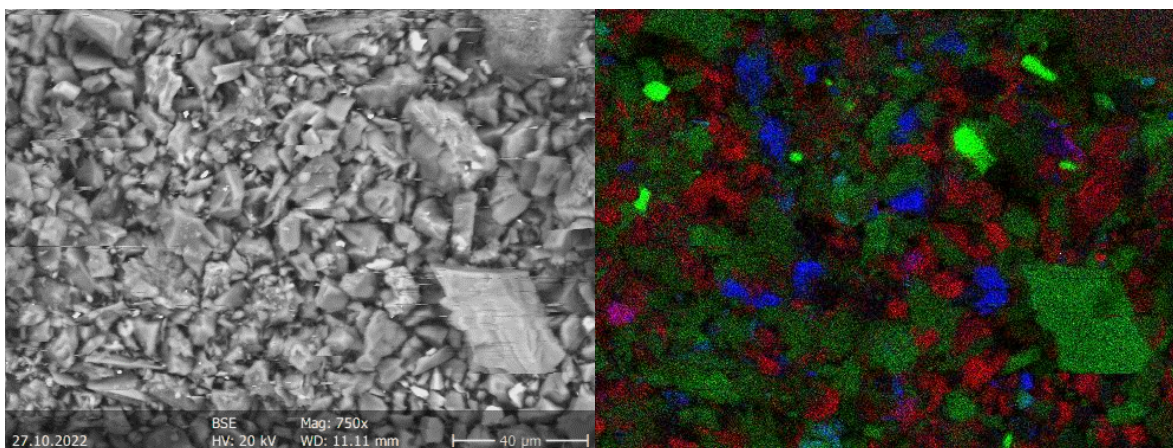
Az elemtérképezés és az elemzett pontok alapján következtetett ásványok elemi összetétele megegyezik az acélbetétes törővel előkészített preparátumával. Érdekes megfigyelés, hogy néhány területen $\sim 5 \mu\text{m}$ -es W-tartalmú szemcséket mutatott ki az EDX, mely valószínűleg a rázómalom volfrám-karbid golyójának kopásából származhat, mivel a másik módszerrel aprított minták esetében ez nem jelentkezett.



9. ábra: az őrlött andezit szemcseméret-eloszlását bemutató BSE felvétel

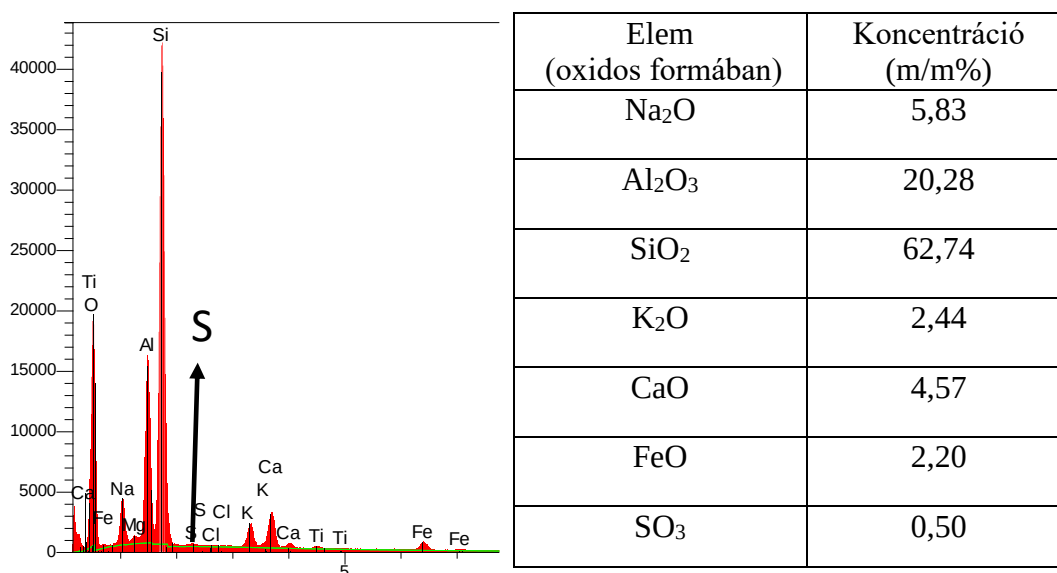
6.3. Füstgázkísérlet első lépése, SEM+EDX vizsgálat

Az első égetés után vett minta elemi-ásványtani összetétele szinte teljesen megegyezik a kiindulási anyaggal, melyet 1 BSE felvétel és egy elemtérkép segítségével kívánok igazolni (10. ábra).



10. ábra: az első füstgázkísérlet után készült BSE felvétel és a terület elemtérképezése
kék – Mg ; piros – K ; zöld – Ca

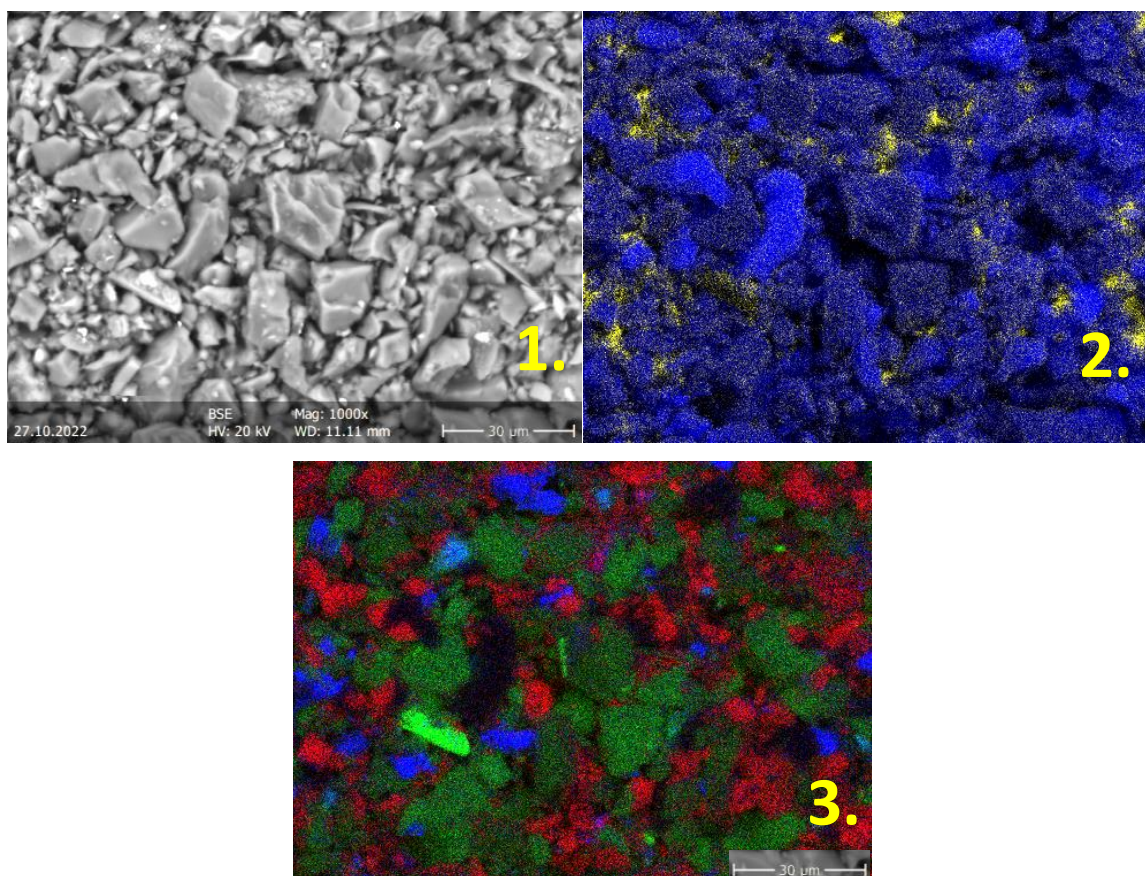
Amiben mégis különböznek, hogy az első buborékoltatás után bizonyos szemcséken enyhe, max. 0,5 m/m %-os S-dúsulás jelentkezett, ezt egy jellemző EDX spektrum és az elemzett pont összetételét tartalmazó táblázat segítségével szemléltetem (11. ábra).



11. ábra: S-tartalmú elemzett pont EDX spektruma és az elemzett pont összetétele

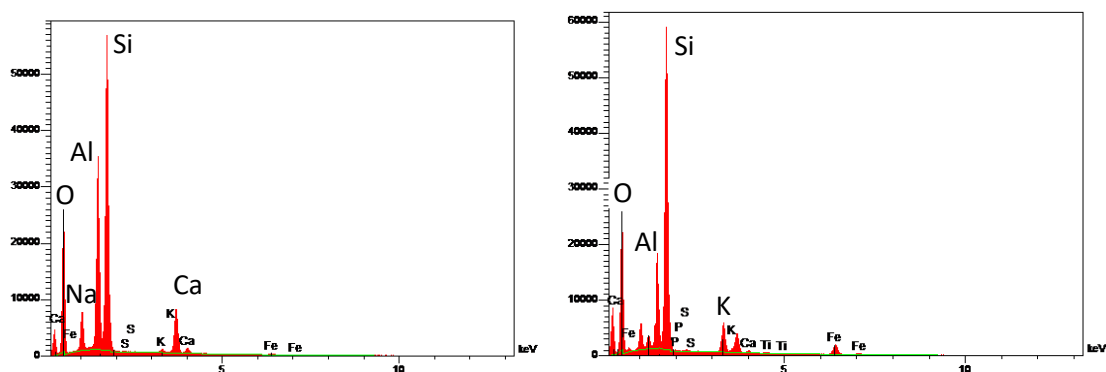
6.4. Második füstgázkísérlet, SEM+EDX

A második füstgázkísérlet elvégzése után vett minta SEM+EDX elemzése során a kiinduló elemek, és az azokból összeállítható ásvány fázisok, nagymértékben hasonlítottak a kiindulási anyag összetételére. A 12. ábra minta egy reprezentatív összetételű terület elemtérképezésének felvételeit mutatja be.



12. ábra: A vizsgált minta jellemző összetételét bemutató BSE felvétel (1) és elem térképezés (2; 3)
(2): kék – Si ; sárga – C (3): kék – Mg ; piros – K ; zöld – Ca

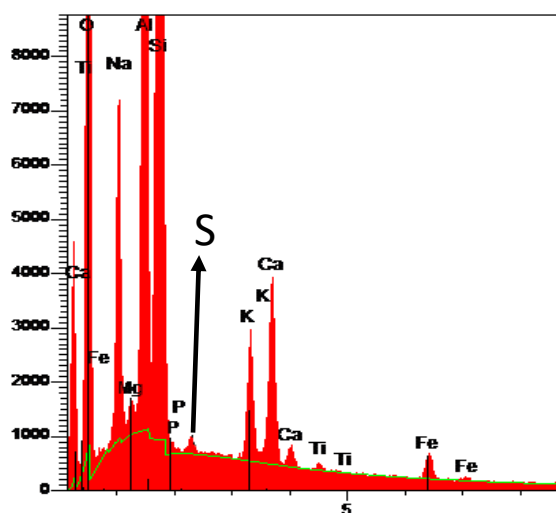
Az EDX mérések atomszázalékos összetételei alapján az összetétel hasonló a kiindulási állapothoz. Ennek megfelelően a 12. ábra (3) zöld pontjai többnyire plagioklászokat jelölnek, a Na-Ca tartalom alapján inkább andezin, oligoklász figyelhető meg, kisebb mértékben a Ca-gazdagabb labradorit. Az élénkzöld foltban foszfor volt kimutatható, az összetétele alapján apatit szemcse. A piros foltok káliföldpátok, leginkább szanidin előfordulását jelzik, a kék foltokban pedig a piroxén-csoport képviselőjeként a diopszid összetételét mértem. A káliföldpát- és a plagioklász-csoportról készült EDX görbék a 13. ábraán láthatók.



13. ábra: Neutrális plagioklász (balra) és káliföldpát (jobbra) EDX spektrumai

A 12. ábra (2) kék foltjainak ritkulásában figyelhető meg a karbon dúsulása, ez valószínűleg a minta előkészítése során használt ragasztóban található szén hatása, mely egyaránt kimutatható a kiindulási anyagban és az első kísérlet elvégzése után is.

A kiindulási eredményektől eltérő észlelés, hogy bizonyos szemcséken jelentős S jelenlétét fedeztem fel. Az EDX mérések alapján a legnagyobb előfordulás a közel 1 m/m%-ot is elérte (SO₃ formájában) (14. ábra). A magasabb kéntartalom az első kísérlethez hasonlóan itt is plagioklász szemcse felületén jelentkezett.

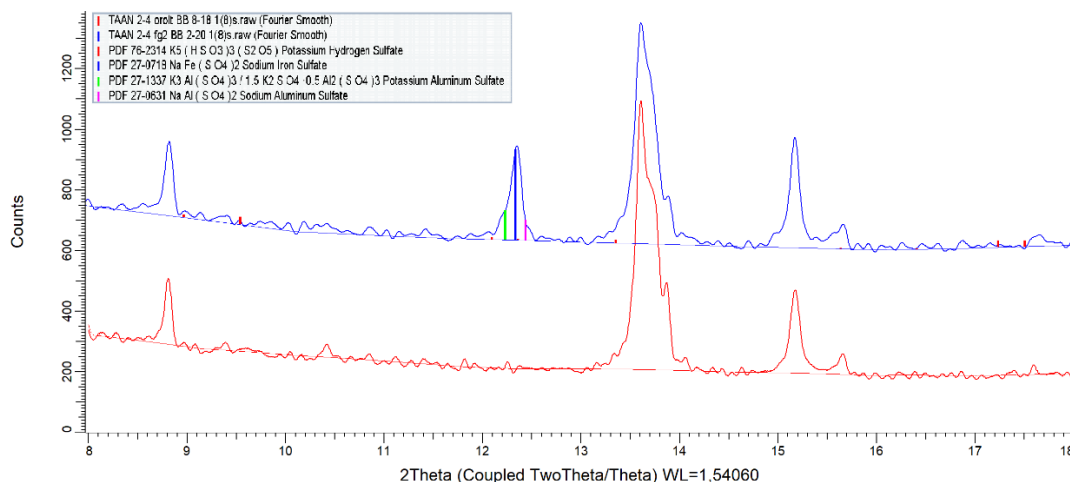


Elem (oxidos formában)	Koncentráció (m/m%)
Na ₂ O	4,87
Al ₂ O ₃	28,25
SiO ₂	53,49
K ₂ O	1,14
CaO	9,45
FeO	0,82
SO ₃	0,70

14. ábra: Magas S-tartalmú elemzett pont EDX spektruma és az elemzett pont összetétele

6.5. XRD eredmények

A tályai minta röntgen-diffrakciós vizsgálata szintén kimutatta a mikroszondával észlelt fázisok, a plagioklászok (andezin, labradorit, oligoklász), szanidin, piroxének (diopszid, ferroszillit), ilmenit jelenlétét. Ezen felül észleltem még kvarcot, biotitot, szideritet, dolomitot és goethitet is. Magnetitet csak a kiindulási minta tartalmazott. A kísérlet elvégzése után a csúcsok lefedéséhez különböző szulfát-ásványok bevonására volt szükség (15. ábra).

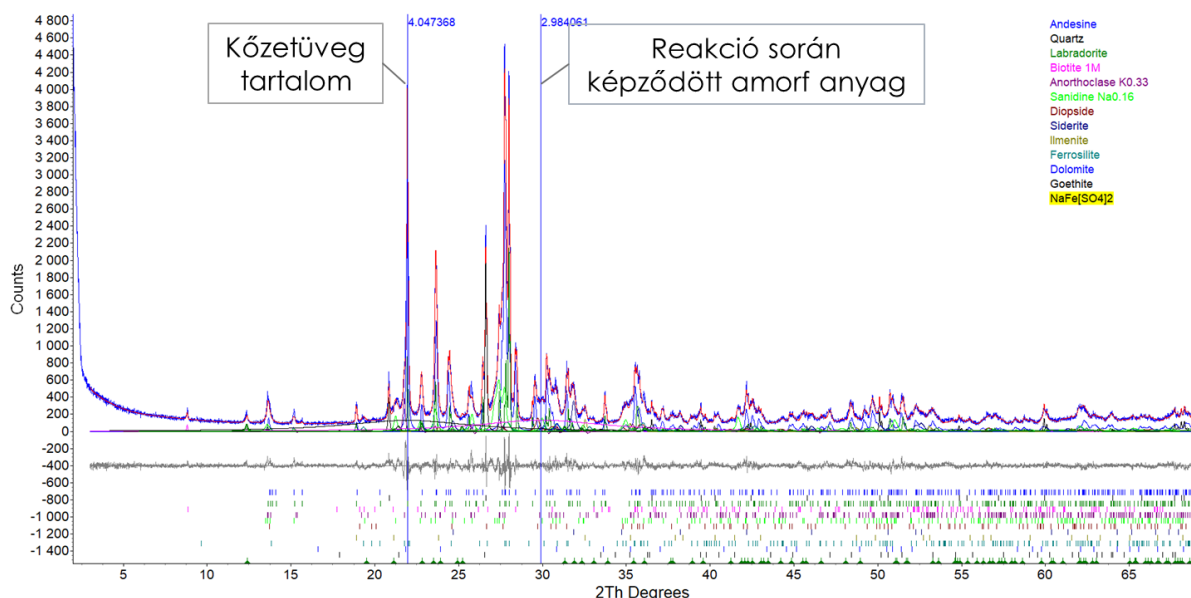


15. ábra: Az őrlött kiindulási minta (piros) és a buborékoltatás utáni minta (kék) XRD görbéi

A mennyiségi, %-os összetételt a 8. táblázat (2.Melléklet) mutatja be. A buborékoltatás után észleltem továbbá egy új fázis jelenlétét is, amely az ICDD adatbázisból történő keresés alapján legnagyobb valószínűséggel egy $\text{NaFe}[\text{SO}_4]_2$. A víztartalmú fázisok a szuszpenzió szárítása során dehidratálódhatnak. Egyértelmű, hogy legnagyobb arányban a plagioklászok alkotják a mintát (~50-60%), de számottevő a piroxének jelenléte is, illetve a 20-25 %-os amorf anyag tartalom is jelentős. Fontos megemlíteni továbbá, hogy a Rietveld-illesztés során új amorf fázis megjelenését észleltem a 30° -os 2θ szögértéknél. (16. ábra).

8. táblázat: a tállyai minta Rietveld-illesztéssel meghatározott ásványtani összetétele

Fázis	Őrölt	Füstgáz buborékoltatás után
Andezin	36,8	32,4
Kvarc	1,8	2,9
Labradorit	20,4	10,1
Biotit	0,1	0,1
Anortoklász	1,5	7,0
Szanidin	9,1	12,8
Diopszid	2,1	2,3
Sziderit	1,5	1,8
Ilmenit	0,6	0,5
Ferroszillit	4,3	2,5
Dolomit	0,9	0,7
Magnetit	0,3	-
Goethit	0,6	0,5
$\text{NaFe}[\text{SO}_4]_2$	-	0,7
amorf	20,1	25,8



16. ábra: amorf anyag észlelése Rietveld-illesztéssel

7. Értelmezés, következtetések

A SEM+EDX segítségével mért S-tartalom és az XRD-vel észlelt szulfát ásvány arra enged következtetni, hogy a buborékoltatás során a füstgázban lévő kénvegyületek reakcióba léptek az őrlemény plagioklász szemcsék felületével. A vas származhat az oxidos, oxi-hidroxidos összetételből, de akár a piroxénből is. Egyrészt a goethit mennyiségének csökkenését látjuk, másrészt a magnetit az XRD mérés kimutatási határa alá csökken.

A Rietveld-illesztéssel mért magas amorf tartalom a kőzet vulkáni üveg tartalma, az alapanyagból. Az őrlött mintához képest növekvő amorf hányad a füstgáz elnyelés közben arra utal, hogy a kimutatott szulfát(ok) mellett a szilikátos fázisok is részt vettek a reakciókban, de a termékek nem kristályos anyagok.

Az andezit őrlemény alkalmas lehet a füstgáz kezelésére, így annak részletesebb vizsgálatát az elvégzett kísérletek és további szakirodalmi adatok alapján állítom össze. A jövőbeli kísérletek során a reaktor hőmérsékletét, a tüzelőanyag pontos összetételét is meghatározom, az égetés előtt és után, továbbá a füstgáz összetételét is megvizsgálom (pl. gázkromatográffal). Az őrlemény szemcseméret-eloszlását lézerdiffrakciós méréssel (LPSA) tervezem megvizsgálni, figyelve az amorf-anyag tartalomra, az őrlés időtartamára, frekvenciájára. Az agyagfrakció leválasztása után a szuszpenzió kémiai, fizikai paramétereinek részletesebb vizsgálata is fontos, pl. pH mérés. A kémiai összetétel részletes változását ICP-OES mérésekkel, valamint a termékekben kötött szulfát és karbonát fázisokat, hidratált vagy vízmentes formában FTIR-rel tudom majd pontosabban kimutatni.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kristály Ferencnek, aki szakértelmével, tanácsaival és koordináló tevékenységével nagyon sokkal hozzájárult a dolgozat elkészüléséhez. Köszönöm másik témavezetőmnek, Tompa Richárdnak, hogy a vizsgálatokhoz használt andezit-mintákat a rendelkezésemre bocsátotta, illetve, hogy segített a vizsgált területek andezit-képződésének geológiai megismerésében.

Kutatásomat az ÚNKP program keretén belül az Innovációs és Technológiai Minisztérium, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával végeztem.



9. Irodalomjegyzék

Carpenter M.A., McConnell J.D.C., Navrotsky A.: Enthalpies of ordering in the plagioclase feldspar solid solution, 1985, *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 49: 947-966.

Guan Q., Liu Z., Wang B., Xiong W., Xing-An W., Shi Q. & Chen Y., Middle Jurassic–Early Cretaceous tectonic evolution of the Bayanhushuo area, southern Great Xing'an Range, NE China: constraints from zircon U–Pb geochronological and geochemical data of volcanic and subvolcanic rocks, 2018, *International Geology Review*, 60:15, 1883-1905 DOI: <https://doi.org/10.1080/00206814.2017.1396260>

Harkin T., Hoadley A., Hooper B.: Process integration analysis of a brown coal-fired power station with CO₂ capture and storage and lignite drying, 2009 February, *Energy Procedia*, Volume 1, Issue 1, Pages 3817-3825, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.183>

Karátson D.: A Börzsöny-Visegrádi-hegység és a Mátra vulkánosságának megismeréstörténete, 2008, *Általános Földtani Szemle* 31, 7–32, Budapest

Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. and Zanettin, B.: A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali–Silica Diagram, 1986, *Journal of Petrology*, 27, 745-750, DOI: <https://doi.org/10.1093/petrology/27.3.745>

Mohammad R. A.: Weathering of building stones and its relationship to the sustainable management of the aggregate resources in Gaza Strip, 2006, Palestine, *Building and Environment* 41, 676–686

Nelson S. A.: Introduction & Textures & Structures of Igneous Rocks, 2015, EENS-2120 (<https://www2.tulane.edu/~sanelson/eens212/intro&textures.htm>)

Ohba T. és Kitade Y.: Subvolcanic hydrothermal systems: Implications from hydrothermal minerals in hydrovolcanic ash, 2005 July, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 145, Issues 3–4, p. 249-262

Park, S.-J., & Seo, M.-K.: Solid-Gas Interaction, 2011, *Interface Science and Technology*, 59–145. doi:10.1016/b978-0-12-375049-5.00002-5

Ringer M., Schimek É.: Egy észak-magyarországi téglagyár fluorleválasztójának környezetásványtani vizsgálata, 2014, TDK dolgozat, <http://hdl.handle.net/10831/37872>

Rubasinghe G., Grassian V. H.: Role(s) of adsorbed water in the surface chemistry of environmental interfaces, 2013, *Chem Commun (Camb)*, 18;49(30):3071-94. DOI: 10.1039/c3cc38872g

Snæbjörnsdóttir S. Ó., Gislason S. R.: CO₂ storage potential of basaltic rocks offshore Iceland, 2016, *Energy Procedia*, 86, 371 – 380

Smith J.V. és MacKenzie W.S.: Alkali feldspars. IV. The cooling history of high-temperature sodium-rich feldspars, 1958, *American Mineralogist*: 43: 872-889.

Szakáll S.: A Zempléni (Tokaji)-hegység földtani viszonyai, 2004, *Zempléni Múzsza* - 4. évf. 4. sz.

Weiszbürg T. és Tóth E.: Környezeti Ásványtan, 2011

Whitney D. L. és Evans B. W.: Abbreviations for names of rock-forming minerals, *American Mineralogist*, Volume 95, pages 185–187, DOI: 10.2138/am.2010.3371 185

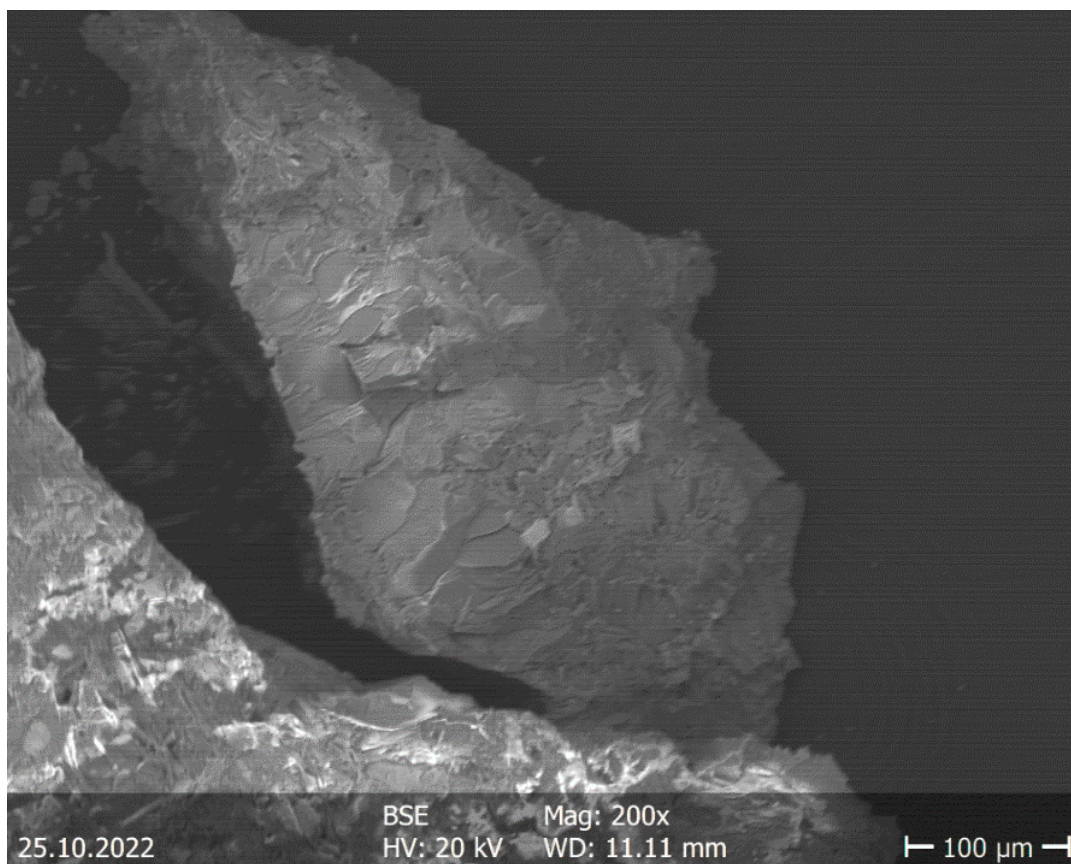
Wouter S., Christine R. H., Lars-André T., Anders H. S., Ernst W., Andrea R.: Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant, 2017, *Applied Energy* 210(210):75-87
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.123>

Yamasaki T., Matsumoto Y., Hayashi M.: The geology and hydrothermal alterations of Otake geothermal area, Kujyo volcano group, Kyushu, Japan, 1970, *Geothermics*, Volume 2, Part 1, p. 197-207

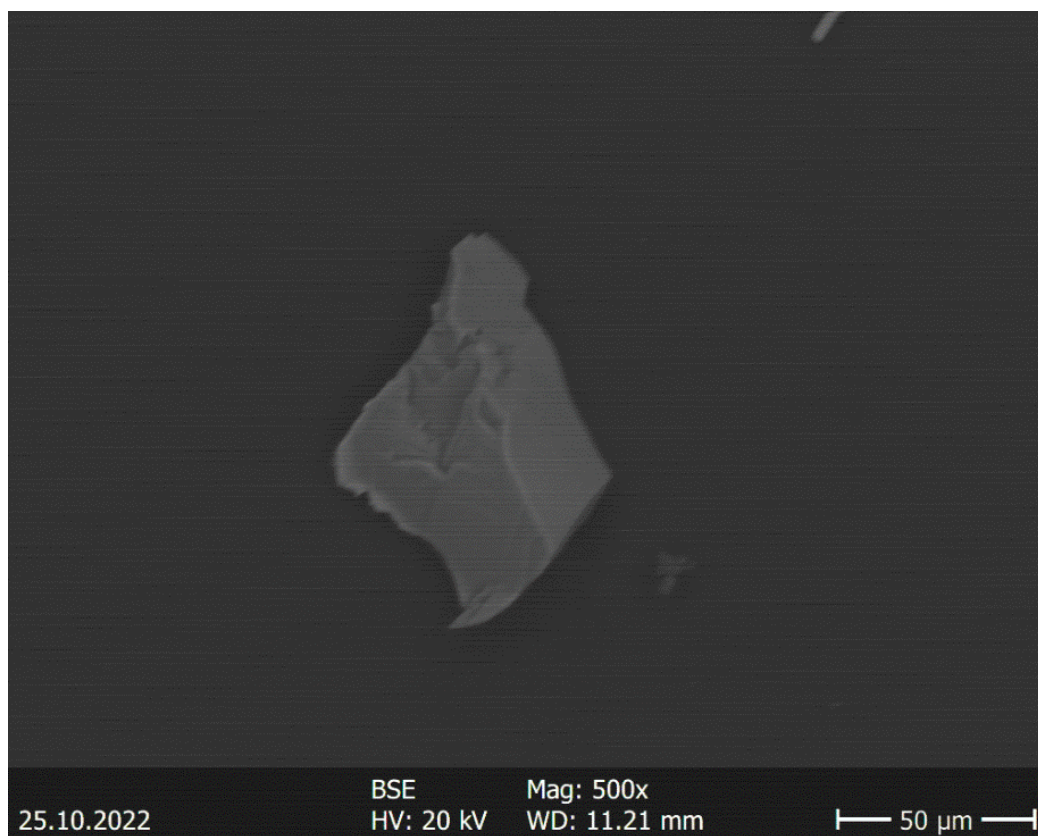
Zelenka T.: Jelentés a Colas –Kőbányák 2014 évi helyszíni földtani bejárásáról és a minták közettani vizsgálatáról, 2014

10. Mellékletek

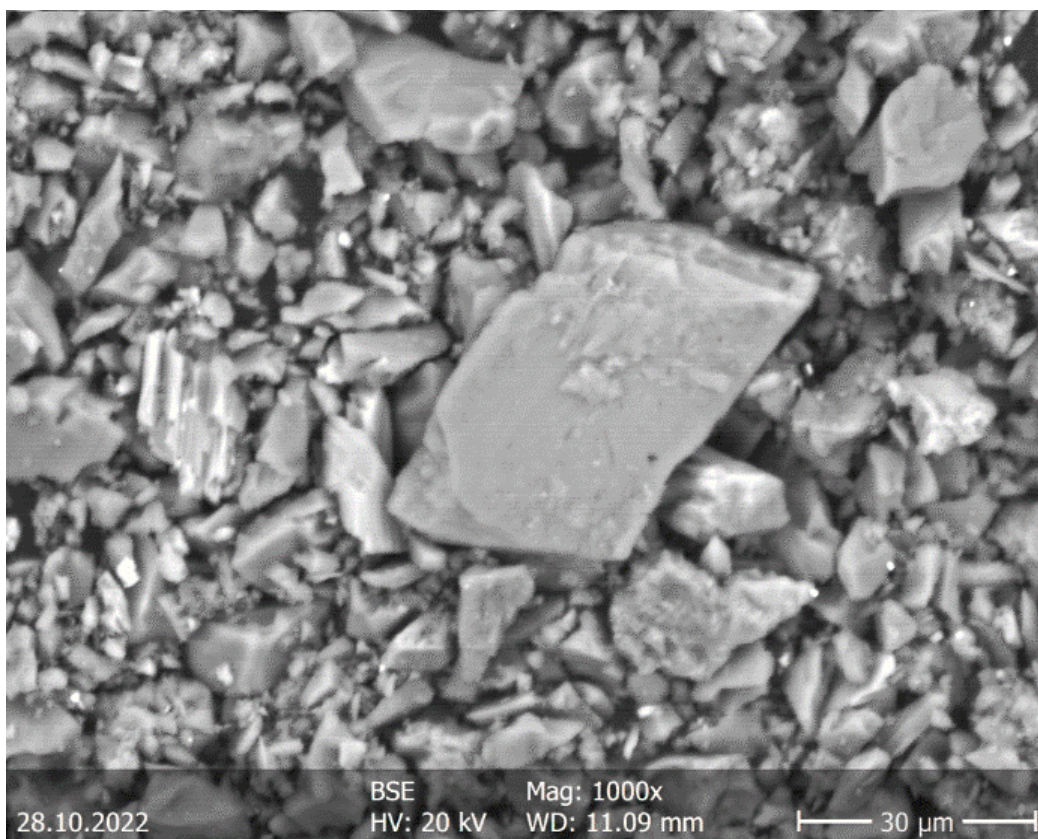
1. melléklet, a tálygai minta további BSE felvételei



Kb. 1mm-es káliföldpát szemcse

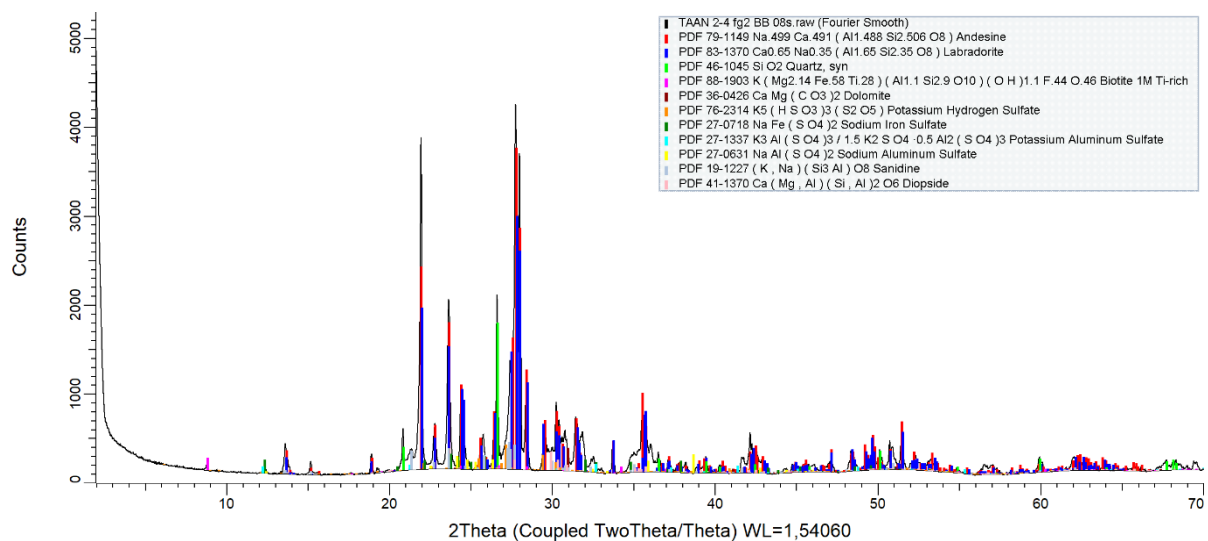


Plagioklász szemcse

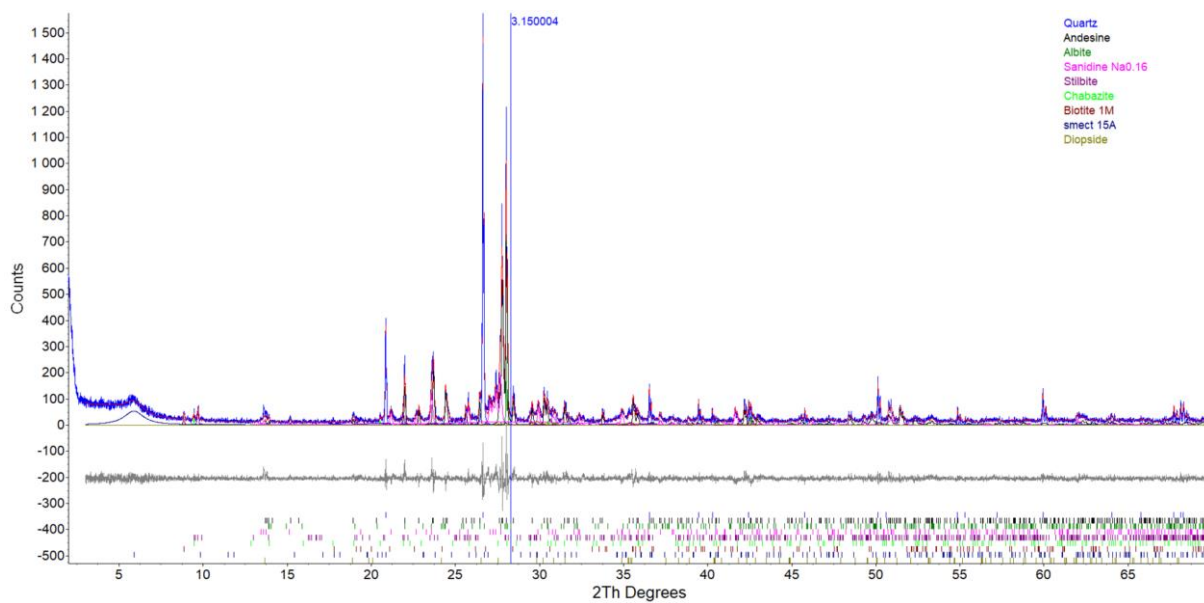


Őrölt minta, középen kb. 50 µm-es piroxén szemcsével

2. Melléklet, XRD görbék



Gázkísérlet utáni minta fázisazonosítása search/match algoritmussal



Szobi minta Rietveld-illesztése