



Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych

AUTORZY: Maciej Cholewiński^{a,*}, Arkadiusz Szydełko^a

REKOMENDOWANE PRZEZ: Wiesław Rybak^a

^a Zakład Inżynierii i Technologii Energetycznych, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wrocławska

* Adres do korespondencji: maciej.cholewinski@pwr.edu.pl, tel. 71 320 41 52

STRESZCZENIE

Praca zawiera opis metodologii badań nad zawartością rtęci, chloru oraz siarki w węglach energetycznych (kamiennych i brunatnych). W artykule przedstawiono techniki laboratoryjne stosowane na potrzeby analizy pierwiastkowej, obejmujące zarówno metody instrumentalne (absorpcyjna spektrometria atomowa, elektrody jonoselektywne – wraz z opisem wykorzystywanych zjawisk), jak i nieinstrumentalne (metoda Mohra do oznaczania zawartości chloru). Zaakcentowano zasadność prowadzenia badań nad występowaniem rtęci, chloru oraz siarki w spalanych węglach oraz związane z obecnością ich związków w spalinach konsekwencje w eksploatacji kotła i urządzeń ochrony atmosfery. Artykuł wzbogacono o opis przemian rtęci (oraz jej specjacji) podczas spalania stałych paliw kopalnych oraz ich wpływ na procesy późniejszego wychwytu.

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel energetyczny, emisja rtęci, chlor, specjacja rtęci, siarka

1. WPROWADZENIE

Rtęć jest pierwiastkiem z grupy metali ciężkich, negatywnie oddziałującym na egzystujące w środowisku organizmy żywe. Jako zanieczyszczenie cechuje się znaczną transgranicznością oraz wysokim współczynnikiem kumulacji w ekosystemach. Po dostaniu się do środowisk wodnych (wymiwanie rtęci z gleb, absorpcja jej gazowej postaci przez opad atmosferyczny), za pośrednictwem bakterii i grzybów, ulega procesom metylacji do postaci metylortęci i dimetylortęci. Wysoka rozpuszczalność tej grupy związków organicznych w tłuszczach przyczynia się następnie do ich wnikania do łańcuchów troficznych. Ze względu na brak procesów usuwania rtęci z organizmu, raz spożyta ulega trwałej akumulacji w kolejnych jego ogniach, przez co człowiek, gatunek znajdujący się na najwyższym poziomie łańcucha pokarmowego, narażony jest na przyjmowanie znacznych dawek tego metalu ciężkiego. Obecność rtęci w ludzkim organizmie, nawet w znikomych ilościach, wpływa destrukcyjnie na układ

nerwowy i hormonalny, przyczyniając się do m.in. zaburzeń wzroku i słuchu, zmian skórnych, alergii, chorób psychicznych, nowotworów, utraty koordynacji ruchowej oraz, po przekroczeniu dawki krytycznej, śmierci. Układ pokarmowy nie stanowi jedynej drogi jej wnikania – metal ciężki do ludzkiego organizmu dostaje się także poprzez inhalację zawierającego go powietrza oraz kontakt skórny.

Poznanie mechanizmów migracji pierwiastka oraz potwierdzenie jego bezpośredniej inwazyjności rozpoczęło procesy legislacyjne, zmierzające do eliminacji proceduru antropogenicznego wprowadzania do środowiska jego związków. Analizy źródeł emisji oraz reemisji przemysłowej jasno wskazują, iż głównym, zorganizowanym emitentem metalu ciężkiego w skali świata jest energetyczny sektor wytwórczy, w dużej mierze bazujący na stałych paliwach kopalnych (naturalnie zawierających w swojej strukturze związki rtęci). Ciągły wzrost zużycia energii elektrycznej i ciepłej przez człowieka, nawet przy jednoczesnym podnoszeniu efektywności produkcji, przesyłu i wykorzystania poszczególnych jej form, wymaga implementacji skutecznych i tanich technik wychwytu związków rtęci bądź też prowadzenia procesu produkcyjnego w oparciu o nośniki i technologie cechujące się niskim unosem tego pierwiastka (przede wszystkim poprzez stosowanie paliw o niskich zawartościach metalu ciężkiego).

Współczesne metody ograniczania ilości wprowadzanych do atmosfery ładunków rtęci z bloków węglowych bazują głównie na iniekcji węgla aktywnych (wprowadzanych do ciągu spalinowego celem adsorpcji bądź utlenienia metalu na ich powierzchni) oraz wykorzystaniu istniejących instalacji ochrony atmosfery. Ze względu na znaczne koszty inwestycyjne i eksploatacyjne (węgle aktywne) oraz zmienny, niejednoznaczny wpływ na finalny wychwyty rtęci (SCR, odpylacz elektrostatyczne bądź tkaninowe, mokre IOS) poszukuje się metod obejmujących prowadzenie procesu technologicznego w oparciu o naturalne, korzystne i stabilne pod względem jej późniejszego wychwyty przemiany rtęci w spalinach. Ich przebieg w znacznym stopniu zależy od obecności w gazach odlotowych związków chloru oraz siarki.

2. PROBLEMY EKSPLOATACYJNE

Stosowaniu paliw na cele energetyczne towarzyszy szereg problemów natury eksploatacyjnej oraz środowiskowej. Uwalniane podczas termicznej dekompozycji stałego nośnika energii w komorze paleniskowej zanieczyszczenia (NO_x , SO_x , popioły, CO, WWA, HCl, metale ciężkie, sadza) przyczyniają się do degradacji instalacji (korozja, zużłowanie i popielenie) oraz, w razie emisji do atmosfery, środowiska naturalnego (kwaśne deszcze, toksyczność względem organizmów żywych, zaburzenie procesów wegetacyjnych roślin). Projektowanie oraz prowadzenie procesów spalania paliw stałych wymaga kompleksowej wiedzy z zakresu własności i udziałów poszczególnych składników spalin, będących wypadkową składu samego paliwa oraz wykorzystywanej technologii.

W pracy ograniczono się do opisu niekorzystnych zjawisk związanych z obecnością w spalinach tlenków siarki, rtęci oraz chloru. Szczególną uwagę zwróco-

no na wzajemny wpływ w/w pierwiastków oraz ich związków na eksploatację kotła oraz niezbędne do wdrożenia technologie ochrony atmosfery.

2.1. WPŁYW OBECNOŚCI ZWIĄZKÓW CHLORU

Znajdujący się w spalinach kotłowych chlor przyczynia się przede wszystkim do intensyfikacji zjawiska korozji wysokotemperaturowej, nabierając dużego znaczenia w przypadku paliw o zawartości fluorowca powyżej 0,2% [1]. Korozyjny charakter Cl_2 względem stali objawia się poprzez degradację wierzchniej, pasywacyjnej warstwy tlenków, prowadzącą do utleniania metalu. Źródłem cząsteczki fluorowca może być znajdujący się w spalinach chlorowodor oraz występujące w osadach chlorki potasu i sodu.

Utlenianie żelaza i stali ulega intensyfikacji w przypadku obecności HCl w spalinach. Pojawienie się molekularnego chloru następować może przykładowo na drodze utleniania HCl (reakcja Deacona):



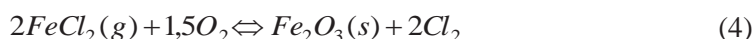
Co prawda w wysokiej temperaturze równowaga reakcji leży po stronie substratów, jednakże na skutek działania tlenków, obecnych w osadzających się na ściankach komory spalania popiołach (proces Weltona), ulega ona przesunięciu ku produktom. Źródłem Cl_2 mogą być także reakcje kondensujących chlorków K i Na z tlenkami żelaza w osadach zalegających na parownikach i przegrzewaczach:



Powstający w reakcjach (1) i (2) chlor cząsteczkowy dyfunduje następnie do metalu, reagując z nim zgodnie z równaniem:



Chlorki żelaza, z racji dużego ciśnienia par w warunkach kotłowych, szybko wracają do fazy gazowej, jednak przenikając przez warstwę magnetytu - uszkadzają ją. Napotykać na tlen ulegają wprawdzie powrotnemu utlenieniu:



jednak ze względu na znaczną porowatość regenerowanej warstwy dochodzi do utraty właściwości ochronnych metalu. Uwalniany chlor cząsteczkowy dyfunduje ponownie do metalu, a proces powtarza się.

Bezpośredni atak na żelazo HCl jest mniej groźny od bezpośredniego działania chloru cząsteczkowego. Co istotnie, korozja chlorkowa ulega silnemu wzmożeniu w przypadku obecności (w szlacie) znajdujących się w fazie ciekłej KCl i NaCl. Ich eutektyki z chlorkami metali (w tym metali ciężkich) obniżają temperaturę topnienia soli, dodatkowo intensyfikując procesy niszczenia stali. Zjawisko to występuje także w warunkach redukujących ($[O_2] < 0,2\%$) [4].

W przypadku obecności w spalinach SO_2 , chlorki ulegają przemianom do siarczanów:



W temperaturze 500 °C związki te są wciąż stabilne (mniej korozyjne od chlorków), natomiast chlor cząsteczkowy w większości tracony jest do spalin, w niewielkim stopniu wnikając do osadów. Proces ten jest o rząd szybszy z udziałem SO₃ (powstającym m.in. poprzez katalizowane przez Fe utlenianie SO₂).

Przyjmuje się, iż przy stosunku molowym S/Cl > 2,2 korozja chlorkowa przestaje być groźna (z pewnymi wyjątkami) [1]. Uznaje się także, że w przypadku korozji chlorkowej obszar jej wzmożonego działania odpowiada obszarowi tworzenia się stopionego osadu oraz jest intensyfikowany przez obniżanie temperatury topliwości popiołów w warunkach redukcyjnych [4]. Poza chlorem i siarką, na korozję wysokotemperaturową wpływ mają także takie pierwiastki jak sód, potas oraz glin.

Pomijalnie niski, w stosunku do spalarni odpadów i procesów hutnictwa, jest proceder generacji polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDDs) oraz dibenzofuranów (PCDFs). Długi czas przebywania spalin w temperaturze powyżej 600 °C oraz obecność tlenu sprawiają, iż emisja potocznych dioksyn i furanów jest w przypadku węglowego sektora energetycznego stosunkowo niewielka: 4,58% krajowej emisji w 2011 roku [2].

2.2 WPŁYW OBECNOŚCI ZWIĄZKÓW SIARKI

Obecność w spalinach tlenków siarki, poza bezpośrednim wpływem na technologię spalania (emisja SO_x, korozyjny charakter wodnego roztworu powstającego po przekroczeniu punktu rosy) przyczynia się do intensywności zjawiska korozji wysokotemperaturowej oraz procesów utleniania rtęci obecnej w spalinach.

Zawartość siarki w węglach kamiennych i brunatnych jest zróżnicowana – w bardziej uwęglonych nośnikach pierwiastek ten może stanowić od 0,6 do blisko 1,5% masy (w stanie roboczym), w przypadku węgla brunatnych – od 0,2 do 1,7% paliwa roboczego. Dzieli się ona na siarkę nieorganiczną (siarczki – piryt, siarczany, siarka elementarna) oraz organiczną (tiole, siarczki, związki tiofenowe).

Zawarta w paliwach siarka podczas spalania ulega w ponad 95% utlenieniu do tlenku siarki(IV) [1]. Każdy ze związków siarki zawartej w paliwie inaczej reaguje na wysoką temperaturę – siarka organiczna łatwo ulega spalaniu, piryt ulega przemianie (żelazo utlenia się do znajdującego się w żużlu hematytu):



Podstawowym produktem rozkładu (pirolizy) jest H₂S (w warunkach redukcyjnych – także CS₂ i COS), który następnie ulega utlenieniu do SO₂ (udział ponad 95%) oraz SO₃. W koksie znajduje się jedynie kilka procent siarki.

Po przekształceniu do postaci SO₃ reaguje z parą wodną tworząc kwas siarkowy, przyczyniający się do korozji niskotemperaturowej. Może on także ulec kondensacji na cząstkach popiołu lotnego (wiązany przez składniki alkaliczne) oraz przekształceniu do siarczanów.

Obecność tlenków siarki w unoszonych spalinach skutkuje potrzebą implementacji odpowiednio skutecznych instalacji jej wychwytu (suche, półsuche i mokre techniki desulfuryzacji). Co więcej, bezpośrednio wpływa na przemiany poszczególnych związków w spalinach. Poza jej oddziaływaniem na intensywność korozji chlorkowej (opisanym w rozdziale 3.1.), wpływa hamująco na część procesów utleniania rtęci z udziałem fluorowca. Powstałe cząsteczki Cl_2 , napotykać na tlenki siarki, podlegają reakcji Griffina:



Reakcja ta nabiera szczególnego znaczenia poniżej temperatury 680 °C, zużywając coraz więcej Cl_2 (stanowiącego główny substrat w procesach utleniania rtęci).

Jak widać, efektywność utleniania rtęci za pomocą chloru jest ograniczona przez obecność SO_2 (dodatkový efekt procesów uszlachetniania węgla).

3. PRZEMIANY RTĘCI PODCZAS SPALANIA PALIW WĘGLOWYCH

Po dostaniu się węgla do strefy spalania (temp. powyżej 800 °C), obecny w jego strukturze metal ciężki odparowuje do postaci gazowej rtęci metalicznej Hg^0 . Obecność innych składników spalin takich jak H_2O , NO_x , SO_x , HCl , HBr oraz ochładzanie unoszonej mieszaniny gazowej (przegrzewacze pary, podgrzewacze wody oraz powietrza) sprawiają, iż pierwiastek ten ulega częściowemu utlenieniu do postaci Hg^{2+} . Intensywność procesu jest różna dla poszczególnych paliw i technologii i silnie zależy od takich czynników jak skład pierwiastkowy paliwa (Hg , Cl , S , Fe , Ca , substancja mineralna), warunki spalania (profil temperatury, dostępność utleniacza, atmosfera, czas przebywania) czy też skład spalin (w poszczególnych fragmentach ciągu). Poza przemianami w obrębie jednej fazy, rtęć ulega także przemianom heterogenicznym – utlenianiu lub też adsorpcji na cząstkach popiołu lotnego, którego właściwości (obecność związków węgla i wapnia o charakterze sorpcyjnym oraz o charakterze katalitycznym żelaza, porowatość powierzchni, wielkość drobin) bezpośrednio rzutują na stopień wiązania metalu ciężkiego w obrębie fazy stałej unoszonej ze spalinami.

Występująca w spalinach kotłowych specjacja rtęci (Hg^0 , Hg^{2+} , TPM – całkowita rtęć związana na cząstkach stałych) determinuje technologie jej późniejszego wychwytu oraz finalny poziom emisji z bloku. Rtęć metaliczna, praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, w przypadku braku warunków sprzyjających jej utlenianiu przepływa przez cały ciąg spalinowy i jest wprowadzana do atmosfery. Z kolei postać utleniona metalu, dobrze rozpuszczalna w wodzie, może zostać wychwycona w mokrej instalacji odsiarczania (osiągana skuteczność wychwytu nawet na poziomie nawet do 90% formy Hg^{2+}) bądź też zaadsorbowana na bogatym w związki o charakterze sorpcyjnym popiele lotnym i wychwycona w instalacji odpylania (wyjątek – pyły submikronowe).

Pierwiastkiem, który w głównej mierze przyczynia się do naturalnych procesów utleniania rtęci w spalinach, jest chlor [6]. Poza stężeniem samego fluorowca w gazach odlotowych, na chlorowanie metalu ciężkiego wpływ ma także czas kontaktu obu

składników oraz temperatura procesowa, bezpośrednio stanowiące o rzeczywistej kinetyce przemian. Wskazuje się, iż w spalinach ochłodzonych poniżej temperatury 450 °C, poza dominującą formą HgCl_2 , utleniona rtęć występuje w takich związkach jak HgO , HgSO_4 oraz $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Należy także nadmienić, iż w przypadku utleniania Hg z udziałem Cl, występującego początkowo w spalinach jako HCl, na efekt końcowy procesu wpływ mają liczne przemiany towarzyszące reakcjom pośrednim (najczęściej konkurencyjne – inhibitory utleniania), związane z obecnością w mieszaninie gazowej związków siarki, wody, tlenków azotu, związków zasadowych [6].

4. IDEA PROWADZENIA BADAŃ

Przemiany w europejskim sektorze wytwórczym oraz zaostrzające się normy dotyczące ochrony środowiska sprawiają, iż elektrownie i elektrociepłownie zobowiązane są do prowadzenia procesu technologicznego w oparciu o niską emisję szeregu związków uznanych za inwazyjne dla otoczenia.

Fakt, iż obecne w spalinach składniki (chlor, różne postacie rtęci, tlenki siarki) wzajemnie na siebie oddziałują (utlenianie rtęci przez Cl_2 , wiązanie cząsteczek chloru przez siarkę, ograniczanie korozji chlorkowej przez obecność związków siarki), niezbędne do kompleksowego modelowania oraz przewidywania warunków eksploatacyjnych staje się dokładne poznanie składu spalanego paliwa wraz z doбором takiego, które zagwarantuje kompromis pomiędzy wysoką dyspozycyjnością instalacji oraz niskim nosem zanieczyszczeń (skutkującym małymi nakładami finansowymi na pracę instalacji ochrony atmosfery). Nabiera to szczególnego znaczenia w przypadku rtęci, której wychwyty powinien być zapewniony dzięki wysokiej naturalnej utlenialności

w obrębie kotła. Pozwoli to na zaniechanie implementacji drogich metod adsorpcyjnych z wykorzystaniem impregnowanego bromem węgla aktywnego.

Opisane badania są przeprowadzane w Laboratorium Zakładu Inżynierii i Technologii Energetycznych Politechniki Wrocławskiej. Na potrzeby oznaczenia rtęci całkowitej w paliwie wykorzystuje się automatyczny analizator AMA 254 firmy LECO (bazujący na absorpcyjnej spektrometrii atomowej połączonej z amalgamacją par rtęci na złocie, rys. 1.). Zawartość siarki całkowitej ustala przy użyciu automatycznego analizatora pierwiastkowego TruSpec CHN firmy LECO z dołączonym piecem do detekcji ilości siarki w próbce (bazującym na zjawisku absorpcji fal podczerwieni przez obecny w spalinach dwutlenek siarki, powstający na drodze spalania próbki paliwa w czystym tlenie, rys. 3.). W przypadku chloru łączy się technikę spalania paliwa w tlenie i absorpcji spalin w rozpuszczalniku i oznaczenia zawartości fluorowca jedną z dwóch metod: Mohra lub za pomocą elektrod jonoselektywnych. W przyszłości autorzy planują włączyć do grona stosowanych do oznaczania chloru w paliwach technik także chromatografię jonową.

4.1. POMIAR ZAWARTOŚCI RTĘCI W WĘGLU

Zastosowany analizator wykorzystuje zjawisko absorpcji przez wolne atomy rtęci (znajdujące się w stanie podstawowym) monochromatycznego promieniowania elek-

tromagnetycznego o długości równej długości fali rezonansowej tego pierwiastka (253,7 nm). Aparatura mierzy osłabienie wiązki promieniowania spowodowane absorpcją części jego energii przez atomy rtęci. Co prawda wzbudzone atomy niemal natychmiast emitują zaabsorbowany kwant energii, jednakże czynią to we wszystkich kierunkach, osłabiając ostatecznie wiązkę pochodzącą ze źródła i zmierzającą w kierunku detektora. Wielkość absorpcji jest funkcją stężenia wolnych atomów w przestrzeni (prawo Beera-Waltera), stąd też umożliwiona jest ilościowa analiza zawartości pierwiastka

w badanym paliwie (pośrednio) zgodnie z modelem:

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (8)$$

gdzie: I i I_0 odpowiadają natężeniu promieniowania, kolejno, po przejściu przez ośrodek oraz na niego padającego, k to współczynnik absorpcji, c – stężenie absorbanta, l – długość strefy absorpcji.

Technika pomiaru uwzględnić w tym przypadku musi takie zjawiska jak emisja promieniowania charakterystycznego (spadek pozornej absorpcji) oraz absorpcja niespecyficzna (związana z obecnością innych atomów w badanym gazie). To ostatnie jest eliminowane przez korekcję tła – dokonuje się naprzemiennego pomiaru promieniowania pochodzącego ze źródeł: wzorcowego oraz ciągłego (emitowanego z drugiego nadajnika, przykładowo lampy deuterowej). Po przejściu obu wiązek przez obszar absorpcji oraz monochromator dokonuje się odczytu zarówno wiązki osłabionej przez absorpcję całkowitą (obejmującą pochłanianie promieniowania przez pozostałe składniki analizowanych gazów) jak i wiązki narażonej jedynie na absorpcję niespecyficzną (jej szerokość spektralna jest relatywnie duża, przez co osłabiana jest głównie przez czynniki tła – gazu nośnego). Odjęcie absorpcji niespecyficznej od całkowitej pozwala na określenie absorpcji specyficznej

Spośród źródeł promieniowania najczęstszym rozwiązaniem są lampy z katodą wnątkową. To rury szklane z okienkiem, wypełnione gazem szlachetnym pod niskim ciśnieniem. Umieszczone w nich: anoda oraz katoda (wyłożona warstwą pierwiastka oznaczanego), po doprowadzeniu odpowiedniej różnicy potencjałów, generują wyładowanie elektryczne. Powstające w gazie szlachetnym jony bombardują katodę, wybijając atomy danego pierwiastka, które z kolei ulegają wzbudzeniu na drodze zderzeń z jonami. Szybki powrót na poziom podstawowy generuje promieniowanie charakterystyczne – najsilniejszą linią w widnie jest linia rezonansowa, łatwo wyodrębniana za pomocą prostych monochromatorów i kierowana do kuwet pomiarowych urządzenia.

Technika AAS nadaje się do określania pierwiastków śladowych – w takich przypadkach urządzenie nie jest podatne na wpływ efektów pobocznych, towarzyszących obecności zbyt dużej liczby badanych atomów (przykładowo samoabsorpcji). Sama w sobie jest techniką porównawczą – wymaga znajomości własności substancji (stała k) oraz wzorcowania (krzywych rzeczywistych absorpcji). Dzięki małej szerokości spektralnej wiązki cechuje się wysoką specyficnością oraz niską czułością względną.

Eliminacja szumów odbywa się poprzez zagwarantowanie stabilności promieniowania oraz jego odpowiednio wysokie natężenie.

W przypadku rtęci zawartej w paliwach stałych, technika ASA wykorzystuje zjawisko naturalnej atomizacji pierwiastka na drodze termicznej dekompozycji nośnika. W temperaturze spalania próbki w czystym tlenie rtęć ulega, w sposób naturalny, całkowitemu przekształceniu do postaci Hg^0 , która, odseparowana od pozostałych składników spalin za pomocą techniki amalgamacji na złocie (dodatkowo chronionej poprzez uprzednie katalityczne unieszkodliwienie składników unoszonego gazu) kierowana jest do szeregowo skonfigurowanych 2 kuwet pomiarowych (proces rozcieńczenia gazu w drugiej znacząco zwiększa zakres pomiarowy urządzenia).



Rys. 1. Analizator AMA 254

Producent zapewnia zgodność z normami EPA Method 7473 oraz ASTM Method D6722. Względny błąd graniczny pojedynczego wskazania, wg producenta, nie przekracza 5%.

4.2 POMIAR ZAWARTOŚCI CHLORU W WĘGLU

Badania nad zawartością chloru w paliwie przeprowadza się niezależnie przy pomocy jednej z dwóch metod – nieinstrumentalnej metody Mohra lub elektrod jonoselektywnych. Obie zawierają tożsamy etap wstępny – termiczną dekompozycję próbki o znanej wilgotności (oznaczonej zgodnie z PN-G-04511:1980) w zautomatyzowanej bombie kalorymetrycznej (przykładowo IKA C2000 Classic). Realizowany w niej proces pomiarowy umożliwia wychwyt gazowych składników spalin (w tym chloru) w rozpuszczalniku (wodzie zdemineralizowanej) oraz jego wyodrębnienie z układu na cele dalszej analizy.

4.2.1. POMIAR Z WYKORZYSTANIEM METODY MOHRA

Analiza powstałego roztworu obejmuje miareczkowanie powstałej mieszaniny azotanem srebra (metoda Mohra). Reakcja oznaczanych chlorków z jonami srebra prowadzi do wytrącenia nierozpuszczalnego chlorku, którego pojawienie się w układzie stanowi o osiągnięciu stanu nasycenia roztworu. Dodatek wskaźnika (chromian potasu) przyczynia się do powstawania czerwono-brązowego chromianu srebra, umożliwia-

jąc jednoznaczne określenie końca miareczkowania. Proces wymaga uwzględnienia tła analizy (obecność chloru w odczynnikach), którego korektę stanowi wykonanie tzw. próbki ślepej (zawierającej jedynie wodę zdemineralizowaną).

Na podstawie zawartych w normie zależności ustala się zawartość chlorków w próbkach ciekłych, a dopiero na ich podstawie zawartość chloru w badanej próbce stałej (wraz z przeliczeniem na odpowiednie stany funkcjonalne paliwa) – zgodnie z równaniami:

$$\rho_p = \frac{V_s - V_b}{V_a} \cdot c \cdot f \quad (9)$$

$$\rho_s = \frac{V_b}{V_a} \cdot c \cdot f \quad (10)$$

$$Cl^a = \frac{\rho_p - \rho_s}{m^a} \cdot V_a \quad (11)$$

gdzie: ρ_p , ρ_s – zawartość chlorków, kolejno, w próbce porównawczej i ślepej, V_a – objętość badanej próbki, V_b – objętość azotanu srebra użyta do miareczkowania próby ślepej, V_s – objętość azotanu srebra użyta do miareczkowania próbki porównawczej, c – rzeczywiste stężenie roztworu azotanu srebra, f – współczynnik przeliczeniowy (35453 mg/mol), m^a – masa próbki paliwa poddawanej procesowi dekompozycji termicznej, V_a – objętość badanej próbki.

Wymagana dokładność metody jest osiągana dzięki spełnieniu zaleceń zawartych w normach: PN-EN 15408:2011E *Stale paliwa wtórne - Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br)* oraz PN-ISO 9297:1994P *Jakość wody – Oznaczenie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*.

4.2.2. POMIAR Z WYKORZYSTANIEM ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

Elektrody jonoselektywne stanowią przykład elektrochemicznych ogniów, w których występująca na granicy elektrody i elektrolitu różnica potencjałów umożliwia oznaczanie obecnych w roztworze substancji (od prostych jonów aż po złożone związki organiczne - tak bezpośrednio, jak i pośrednio, np. dzięki reakcjom kompleksowania lub strącania). Elektrody te umożliwiają selektywną detekcję kilku jonów równoległe, nawet w obrębie tego samego pierwiastka (na różnych stopniach utleniania) – w przypadku chloru oznacza się przykładowo jony ClO_4^- jak i Cl^- (oba z dodatkiem wymiennicza jonowego).

Zasada ich działania opiera się na typowych zjawiskach elektrochemicznych. We wnętrzu fazy homogenicznej (roztwór, elektroda) siły wzajemnego oddziaływania cząstek pozostają w równowadze, jednakże w pobliżu granicy faz pojawia się zaburzenie – siła wypadkowa, różna od zera, przejawiająca się przykładowo poprzez napięcie powierzchniowe. Dążenie układu do uzyskania możliwie najniższego stanu

energetycznego prowadzi do zorientowania cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym – na granicy faz powstaje tzw. elektryczna warstwa podwójna, między którą, naprzemiennie w obie strony (poprzez selektywną, najczęściej szklaną błonę elektrody), przemieszczają się jony. Towarzyszy im przejście ładunku elektrycznego (naładowanie jednej z faz), które, po ustaleniu się stanu równowagi (strumienie jonów w obu kierunkach są jednakowe), daje mierzalną gęstość tzw. prądu wymiany. Powstający potencjał zależy od jonów przemieszczających się między fazami (głównie od tych przenoszących największy ładunek), a jego analiza musi uwzględniać ograniczoną selektywność zjawiska (wpływ innych jonów na pomiar), opisywaną przez współczynnik selektywności (im jest on niższy, tym mniejszy wpływ jonów zakłócających na wskazywany potencjał). Do anionów zakłócających pomiar jonów chlorkowych zalicza się S^{2-} , Br^- , J^- oraz CN^- .

Proces zachodzący na elektrodach jonoselektywnych jest opisywany wzorem Niekolskiego, będącym rozwinięciem równania Nernsta przez uwzględnienie ograniczonej selektywności elektrod:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_m F} \ln \left(a_m + \sum_s a_s K_{m-s}^{z_m/z_s} \right) \quad (12)$$

gdzie: E – potencjał elektrody, E^0 – potencjał standardowy, R – stała gazowa, T – temperatura, z_m – ładunek jonu oznaczanego, z_s – ładunek jonów zakłócających, F – stała Faradaya, a – aktywność, K_{m-s} – współczynnik selektywności elektrody czulej na jon m względem jonu s .

Układ pomiarowy elektrod jonoselektywnych składa się z czterech zasadniczych elementów - elektrod: 1) wskaźnikowej (zasadnicza elektroda jonoselektywna, której potencjał zależy od stężenia danego jonu) i 2) odniesienia (o stałym, niezależnym od obecności badanego jonu potencjale), 3) miernika napięcia (różnica potencjałów elektrod wyznaczana metodą zerową, najczęściej przy użyciu tzw. jonometru) oraz 4) badanego roztworu.

Elektroda odniesienia musi być niespolaryzowana i niepodatna na zmiany temperatury (stałość potencjału) oraz umożliwiać swobodny ruch elektrolitu (minimalizacja wpływu potencjału dyfuzyjnego). Elektroda ta jest połączona z membraną bezpośrednio lub też za pośrednictwem roztworu wewnętrznego (zawierającego jony oznaczane, lecz pozostające z nią w równowadze). W przypadku pomiaru jonów chloru jako elektrodę odniesienia stosuje się stałą, homo- lub heterogeniczną membranową elektrodę chlorosrebrową (srebrny drut pokryty warstwą $AgCl$, zanurzony w roztworze KCl o stałym stężeniu) [5]. Ewentualny wpływ jonów elektrolitu na wskaz (np. chlorków) eliminuje się poprzez zastosowanie podwójnego płaszczu (dodatkiowy klucz z innym elektrolitem, np. KNO_3).

Elektrody jonoselektywne wymagają niejednokrotnie dodatkowych czynności zwiększających selektywność ich pracy (sygnał analityczny nie może reagować na obecność innych substancji). Przede wszystkim należy uwzględnić przewidywany skład analizowanego roztworu, na podstawie którego szacuje się lub usuwa (np. przez

wymianę jonową) zakłócenia związane z obecnością innych jonów. Co więcej, potencjał elektrody jonoselektywnej jest zależny bezpośrednio od aktywności, a nie od stężenia, oznaczanego jonu. Z tego względu metoda ta jest techniką porównawczą i wymaga, aby współczynnik aktywności danego jonu był w próbce i roztworze wzorcowym na tym samym poziomie. Ponieważ zależy on głównie od siły jonowej roztworu, w razie potrzeby (niski poziom w roztworze) można go podnieść za pomocą bardzo stężonego elektrolitu (azotan sodu) – dodatek tzw. bufora siły zwiększa wartość w takim stopniu, iż występujące między elektrolitami różnice stają się nieistotne. W razie potrzeby (zależnie od matrycy) stosuje się także zabiegi kompleksowania, strącania lub wyrównania siły jonowej roztworów.

Metoda elektrod jonoselektywnych stanowi przykład pomiaru względnego – miarę stężenia jonów stanowi napięcie między elektrodami. Co istotne, nachylenie charakterystyki liniowej $E(\log C_f)$ elektrody wskaźnikowej niemal zawsze różni się od wartości teoretycznej (ze względu na starzenie się aparatury, niedoskonałości produkcyjne, procesy samoczynne zachodzące w roztworach), stąd też jej wartość należy wyznaczać eksperymentalnie. Najczęściej stosowaną metodą wzorcowania jest metoda krzywej wzorcowej [5]. Stężenie w tym przypadku oznacza się na podstawie napięcia między elektrodą zanurzoną w próbce a elektrodą znajdującą się w roztworze wzorcowym. Krzywą kalibracji (funkcja liniowa) ustala się w takim przypadku za pomocą co najmniej dwóch wzorców (dolny i górny zakres stężeń – metoda roztworów ograniczających). Metoda jest powtarzalna i szybka, wymaga jednak stałości temperatury próbka-wzorzec. Cechuje się także pewną niestabilnością wartości potencjału (co skutkuje potrzebą częstej kontroli krzywych kalibracyjnych). W praktyce jej pomiar odbywa się za pomocą jonometru, który w swoich bibliotekach przechowuje wyznaczone krzywe kalibracyjne.



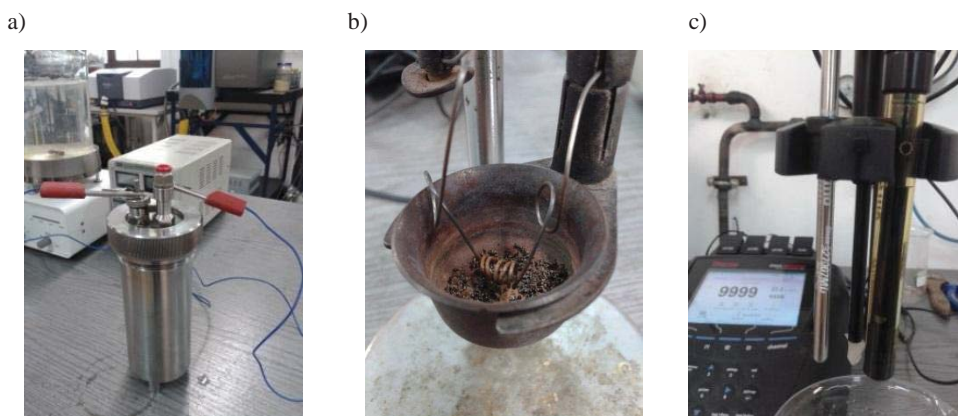
Rys. 2. Multimetr Orion VERSA STAR firmy Thermo Scientific

Drugą grupę metod kalibracyjnych stanowią metody dodatków. Polegają one na pomiarze napięcia między dwoma roztworami, z których jeden cechuje się znaną wartością oznaczanego jonu (lub przyrostu/ubytku jego stężenia - z wykorzystaniem

wzoru Nernsta). W ich przypadku zmniejszeniu ulegają etapy wzorcowania (w stosunku do metod krzywej wzorcowej, wymagających przygotowywania odpowiednich roztworów wzorcowych), nie ma potrzeby stosowania buforów siły jonowej, dodatkowo można analizować znacznie większą liczbę roztworów (nawet o nieznannej macierzy) w dowolnej temperaturze. Wymagają jednak znajomości rzędu wielkości stężenia oznaczanego jonu (celem odpowiedniego doboru wielkości dodatku) oraz dokładnej objętości wzorca i próbki.

W przypadku elektrod jonoselektywnych zwiększenie precyzji oznaczeń, przy dużych poziomach zawartości danego jonu, uzyskuje się dzięki miareczkowaniu potencjometrycznemu. W przypadku chlorków stosuje się miareczkowanie typu S (elektroda wskaźnikowa jest czuła na oznaczany jon, titrant ma za zadanie usunąć z roztworu formę jonową na drodze strącania bądź kompleksowania) z użyciem azotanu srebra.

Metoda potencjometryczna z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych umożliwia szybki, selektywny, automatyczny pomiar stężenia jonów. Wykorzystywana aparatura jest małych rozmiarów i, w celu zapewnienia dużej dokładności, wymaga uwzględnienia wielu czynników zakłócających oraz ścisłego reżimu eksploatacyjnego.



Rys. 3. Pomiar zawartości chloru: (a) zmontowana bomba kalorymetryczna, (b) stała pozostałość po spaleniu paliwa w bombie kalorymetrycznej, (c) elektroda jonoselektywna chlorkowa (na ramieniu multimetru od lewej – termometr, mieszadło oraz elektroda podwójna, z podwójnym płaszczem)

W prowadzonych badaniach do kalibracji wykorzystuje się roztwory wzorcowe o znanych stężeniach Cl⁻. W trakcie badań jonów chlorkowych (Cl⁻) stosuje się elektrodę podwójną Orion 9617BNWP firmy Thermo – dzięki dwóm, odseparowanym od siebie koncentrycznym walcem uzyskuje się efekt elektrody wskaźnikowej i odniesienia w jednym tylko elemencie układu. Pozostałe dwa (rys. 3c) stanowią termometr oraz mieszadło. Dolny zakres wskazań wynosi 1,8 ppm (górny – 35500 ppm), z racji czego stężenia chlorków w jego okolicach mogą być obciążone znacznym błędem.

4.3. POMIAR ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ W WĘGLU

Oznaczenie zawartości siarki zostało przeprowadzone przy użyciu absorpcyjnej spektrofotometrii analitycznej z wykorzystaniem fal podczerwieni. Znajomość widm absorpcyjnych SO_2 (głównego składnika spalin pochodzącego z utleniania siarki obecnej w strukturze analizowanej próbki) pozwala na ustalenie związku pomiędzy stężeniem a absorbancją danego związku. Spektroskopia IR bazuje na paśmie, którego natężenie zależy wyłącznie od stężenia danego związku, bądź też wpływ innych składników mieszaniny gazowej (matrycy) jest minimalny. Nie powinno być ono uwikłane w oddziaływania międzycząsteczkowe. Za długość fali analitycznej przyjmuje się długość fali maksimum wybranego pasma (największy współczynnik absorpcji oraz stałość przy drobnych wahaniach emitowanej fali).

Podstawą działania miernika jest zależność (prawo LambertaBeera):

$$A = \varepsilon bc \quad (13)$$

gdzie: A – absorbancja, b – grubość warstwy absorbującej (droga promieniowania przechodzącego przez analizowany ośrodek), ε – molowy współczynnik absorpcji.

Ponieważ parametr ε zależny jest od stężenia badanej substancji, niezbędne staje się określenie rzeczywistego przebiegu zależności $A(c)$ (kalibracja za pomocą kilku punktów o znanym, wzorcowym stężeniu) oraz określenie zakresu stężeń o prostoliniowym przebiegu. Ze względu na znaczne rozbieżności w udziale siarki w różnych paliwach stałych (biomasa, węgle, paliwa alternatywne), każdorazowa zmiana analizowanego materiału wymaga wzorcowania (materiały o znanej zawartości pierwiastka) oraz ustalenia przebiegu krzywej rzeczywistej ściśle pod spodziewany zakres stężeń (niezalecana jest ekstrapolacja w razie odstępstwa od prostoliniowości [5]). Duża precyzja wskazów jest osiągnięta przez dodatkowe wzorcowania kontrolne, neutralizujące wpływ zmiany warunków pracy urządzenia (temperatura, gaz nośny od innego producenta).



Rys. 4. Moduł CHN wraz z piecem do oznaczania udziału siarki

Sam pomiar polega na umieszczeniu analizowanego materiału w ceramicznym naczynku i spalaniu w piecu, w atmosferze tlenowej, w temperaturze $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po pełnym utlenieniu indywiduów chemicznych powstałe gazy są tłoczone do układu detek-

torów IR, gdzie następuje rozpoznanie stężenia SO_2 oraz, na jego podstawie, udziału siarki w badanej próbce.

Kalibracja analizatora odbywa się w oparciu o certyfikowane materiały wzorcowe dostarczone przez producenta (aparaturę umożliwia kalibrację jedno- lub wielopunktową), natomiast realizowana metodologia oparta jest o zalecenia PN-ISO 351 *Oznaczenie zawartości siarki całkowitej. Metoda spalania w wysokiej temperaturze*.

5. KOMENTARZ

Przewiduje się, iż w przypadku wejścia w życie spodziewanych ustaw z zakresu ochrony środowiska i zmian w progach emisji związków rtęci, zmianom ulegną ceny handlowe węgla – wpływ na rynek paliwowy będzie miała zawartość w masie paliwa metalu ciężkiego, zasadniczo decydująca o jego unosie z kotła węglowego. Należy jednak zaznaczyć, iż w tym przypadku parametr ten nie powinien stanowić jedyne go wyznacznika – na specjację metalu ciężkiego podczas spalania węgla czy też biomasy wpływ ma m.in. obecność w paliwie chloru, siarki oraz substancji mineralnej (potencjalna adsorpcja na powierzchni popiołów). Dopiero uwzględnienie powyższych wielkości winno decydować o ewentualnych nakładach finansowych związanych z zakupem paliwa.

Można przyjąć, iż zawartość chloru w węglu stanowi miarę przydatności paliwa do występowania naturalnych procesów utleniania rtęci. Potwierdzają to przykładowe badania obejmujące uzyskiwane udziały formy Hg^{2+} w przypadku spalania węgla koksujących (ok. 80% rtęci zawartej pierwotnie w paliwie) oraz energetycznych (znacznie mniejsze wartości, najczęściej na poziomie 30%). Kompromis pomiędzy niską emisją rtęci i siarki oraz wysoką dyspozycyjnością bloku (korozja chlorkowa i utlenianie Hg) powinien stać się obiektem wzmożonych badań. Nie należy traktować siarki jako pierwiastka niekorzystnego w przypadku zagadnienia emisji rtęci – obecna na impregnowanych węglach aktywnych (pod odpowiednią postacią) zwiększa intensywność procesów sorpcyjnych metalu ciężkiego. Obecna w węglu podczas spalania ulega jednak w większości utlenieniu do gazowego SO_2 , który działa inhibitująco na utlenianie rtęci fluorowcami.

LITERATURA

- [1] **Kordylewski W.** (red): *Spalanie i Paliwa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
- [2] **Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami**: *Krajowy bilans SO_2 , NO_x , CO , NH_3 , NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2010-2011 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny*, 22-23, 03.2013.
- [3] **Hlawiczka S.**: *Rtęć w środowisku atmosferycznym*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, 2008.
- [4] **Rybak W.**: *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- [5] **Namieśnik J., Jamrógiewicz Z.** (red.): *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998.
- [6] **Spörl R., Belo L., Shah K., Stanger R., Giniyatullin R., Maier J., Wall T., Scheffknecht G.**: *Mercury Emissions and Removal by Ash in Coal-Fired Oxy-fuel Combustion*, *Energy&Fuels*, Vol. 28, 123-135, 2014, DOI: 10.1021/ef4014604.