

Michał WICHLIŃSKI*, Rafał KOBYLECKI*, Zbigniew BIS**

Wybrane metody oznaczania zawartości rtęci w węglach i popiołach lotnych

STRESZCZENIE. W niniejszej pracy opisano metodykę pomiarów zawartości rtęci w ciałach stałych, jakimi są polskie węgle, oraz pomiar zawartości rtęci w produktach spalania węgla w elektrowniach, jakimi są popioły lotne z kotłów fluidalnych. W przeglądzie literatury skupiono się na opisie najpopularniejszych metod spektroskopowych oznaczania zawartości rtęci w węglu, tj. atomowej spektrometrii absorpcyjnej w układzie zimnych par (CVAAS) oraz atomowej spektrometrii fluoroscencyjnej (CVAFS). W części badawczej przeprowadzono testy statystyczne wybranych próbek węgla kamiennych stosowanych w polskiej energetyce, celem ustalenia ilości próbek, które należy wykonać, aby błąd popełniany przy oznaczaniu zawartości rtęci był jak najmniejszy, jednocześnie by ilość potrzebnych powtórzeń również była jak najmniejsza. Dla próbek popiołów lotnych trzeba było wykonać od 7 do 11 powtórzeń (dla wartości odchylenia standardowego poniżej 2%), natomiast dla próbek węgla kamiennego było to od 10 do 16 powtórzeń (dla wartości odchylenia standardowego poniżej 5%). Przeprowadzono także pomiar zawartości rtęci przy użyciu dwóch analizatorów, których działanie opiera się na spektroskopii absorpcyjnej w układzie zimnych par (CVAAS). Zawartość rtęci w węglach kamiennych oznaczono przy użyciu spektroskopu Lumex RA-915+ z przystawką RP-91 oraz przy użyciu spektrometru Nippon MA-2. Wyniki badań wskazują, że zastosowanie dwóch różnych przyrządów i metodyki badań daje wyniki zawartości rtęci w węglach kamiennych różniące się od 30 do 40%. W przypadku pomiaru zawartości rtęci w substancji o równomiernym rozmieszczeniu rtęci, którym był popiół lotny różnice były jeszcze mniejsze i wynosiły od 9 do 16%.

SŁOWA KLUCZOWE: rtęć, CVAAS, CVAFS, węgiel, popiół lotny

* Dr inż., ** Prof. dr hab. inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa, e-mail: michal.wichlinski@gmail.com, rafalk@is.pcz.czyst.pl, zbis@is.pcz.czyst.pl

Wprowadzenie

Problematyka emisji rtęci do atmosfery z roku na rok staje się coraz bardziej paląca. Ma to wpływ na wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa, a co za tym idzie także działania władz. Przykładem może być przygotowywana Konwencja Rzęciowa, której celem jest zmniejszenie antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery. Całkowita emisja i reemisja rtęci do atmosfery ze źródeł naturalnych i antropogenicznych jest szacowana na 5500–8900 Mg, emisja ze źródeł antropogenicznych jest szacowana na około 2000 Mg (Global... 2013). Głównym źródłem antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery jest spalanie paliw stałych w elektrowniach i elektrociepłowniach (Global... 2013; Sloss 2008). Rodzi to problemy głównie dla krajów, w których paliwa stałe wciąż są głównymi substratami do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Wśród takich krajów jest i Polska, gdzie ponad 93% energii elektrycznej i ciepła jest produkowane właśnie ze spalania węgla zarówno kamiennych jak i brunatnych (Grudziński 2010). Obecnie niektóre czynniki dążą do zmiany tego stanu rzeczy na rzecz energetyki jądrowej, bądź też odnawialnych źródeł energii. Planowany w „Polityce energetycznej Polski do 2030 roku” (Polityka... 2009) udział energii jądrowej w produkcji energii elektrycznej brutto miał wynosić w roku 2020 10,5 TWh, a w roku 2030 31,6 TWh; w tej chwili wiadomo, że założenia te są całkowicie nierealne. Obecnie nie jest znana nawet ostateczna lokalizacja elektrowni jądrowej, która zostanie ogłoszona najprawdopodobniej w 2014 roku. Według najnowszych optymistycznych prognoz pierwszy blok tej elektrowni miałby ruszyć dopiero w roku 2024. Podobnie wygląda sprawa z odnawialnymi źródłami energii; gdyby nie system złożonych dotacji do tej formy wytwarzania energii elektrycznej, zainteresowanie nimi byłoby znacznie mniejsze. Wszystkie te powody sprawiają, że w przyszłości do produkcji energii elektrycznej w Polsce wciąż będziemy wykorzystywać głównie węgle (Barchański 2010). Zmianie ulegnie natomiast sposób wytwarzania energii elektrycznej; miejsce tradycyjnych kotłów parowych, w których czynnikiem utleniającym jest powietrze zastąpić może spalanie w podwyższonej koncentracji tlenu, tzw. oxyspalanie. Bardzo obiecująca jest także technologia paleniska cyklonowego, które pozwala na uzyskanie niskich emisji pyłu i tlenków azotu, szczególnie w połączeniu ze wspomnianym oxyspalaniem (Kobyłecki i in. 2012; Pawłowski i in. 2013).

Spalanie węgla kamiennych, a także brunatnych powoduje wiele problemów związanych ze spełnieniem wymagań w kwestii ochrony atmosfery. Oprócz emisji tlenków siarki, tlenków azotu czy dwutlenku węgla, spalanie węgla powoduje także emisję do atmosfery innych szkodliwych substancji, takich jak ołów, arsen, kobalt, czy rtęć. Polskie węgle kamienne według badań przeprowadzonych przez autorów (Kobyłecki i in. 2006; Wichliński i in. 2012; Wichliński i in. 2013) zawierają średnio około 100 ng/g rtęci, natomiast zawartość rtęci w węglach brunatnych jest wyższa i może wynosić nawet powyżej 200 ng/g rtęci. Podobne wyniki uzyskała (Wojnar i in. 2006) – według nich zawartość rtęci wynosiła około 100 ng/g. Zbliżone wyniki uzyskała także (Bojarska 2006) – w jej wynikach zawartość rtęci wynosiła od 62 do 302 ng/g. Zawartość, a co za tym idzie ilość emitowanej rtęci może wydawać się stosunkowo niewielka, ale przyjmując, że polska energetyka zużywa rocznie ponad 39 mln Mg węgla kamiennego i ponad 56 mln Mg węgla brunatnego

(Grudziński 2010) ilość emitowanej do środowiska rtęci wynosi od 15,9 Mg do 20 Mg na rok (Bujny i in. 2012). Typowa polska elektrownia emituje rocznie do atmosfery około 50 kg rtęci (Głodek, Pacyna 2009).

1. Metodyka oznaczania zawartości rtęci w ciałach stałych

Z uwagi na niewielką zawartość rtęci w węglach ich analiza stwarza pewne problemy. Oznaczenie zawartości rtęci w próbkach węgla nie jest tak proste, jak np. oznaczenie zawartości siarki w próbkach węgla, z uwagi na dużą nierównomierność rozmieszczenia rtęci w pokładach węgla (Sakulpitakphon i in. 2004). Prowadzi to do konieczności przebadania znacznie większej ilości próbek, aby otrzymać wynik, który poprawnie odzwierciedla zawartość rtęci w węglu.

Intensywny rozwój technik pomiarowych sprawia, że dostępne obecnie analizatory pozwalają na coraz dokładniejsze określenie zawartości rtęci w badanej próbce. Najczęściej stosowanymi w analizatorach metodami oznaczania rtęci w ciałach stałych jest absorpcyjna spektroskopia atomowa (ang. *Atomic Absorption Spectrometry* – AAS) oraz fluorescencyjna spektroskopia atomowa (ang. *Atomic Fluorescence Spectrometry* – AFS). Pomiar rtęci metodą AAS odbywa się poprzez oznaczenie par rtęci metalicznej Hg^0 przez strumień światła z lampy rtęciowej. Promieniowanie o długości fali 253,7 nm jest absorbowane przez atomy rtęci. Po wprowadzeniu próbki do analizatora ulega ona atomizacji, w wyniku której związki zawierające rtęć ulegają rozpadowi, a następnie następuje pomiar absorbancji i na jej podstawie zostaje obliczone stężenie par rtęci. W metodzie absorpcyjnej spektroskopii atomowej z generacją zimnych par (ang. *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry* – CVAAS), próbka jest wstępnie mineralizowana, najczęściej w kwasach takich jak HNO_3 lub H_2SO_4 , a potem pary rtęci są uwalniane z roztworu, poprzez przedmuchiwanie kuwety absorpcyjnej. Zredukowana rtęć jest następnie oznaczana poprzez strumień wiązki światła wysyłanego z lampy rtęciowej. Redukcji rtęci dokonuje się najczęściej przy użyciu chlorku cynawego lub borowodorku sodowego. Technika ta pozwala na oznaczenie bardzo małych zawartości rtęci rzędu 0,5–5 ng Hg, co pozwala na oznaczenie stężenia poniżej 0,002 mg Hg/kg (Boszke i in. 2002). Główną wadą tej metody jest liniowy zakres kalibracji oraz możliwość zakłócania pomiaru zawartości rtęci poprzez jony niektórych pierwiastków, takie jak selen, telur, srebro, złoto, które uniemożliwiają rtęci przejście w fazę gazową. Podobnie zachowują się niektóre związki chemiczne, tj. benzen i inne węglowodory aromatyczne, które pochłaniają strumień światła z lampy rtęciowej w takim samym zakresie widma, co rtęć (Boszke 2009; Matusiewicz 2007).

Drugą najczęściej stosowaną metodą oznaczania rtęci jest CVAFS, czyli fluorescencyjna spektroskopia atomowa z generacją zimnych par. Metoda ta polega na pomiarze natężenia promieniowania, które emitują (fluoryzują) atomy rtęci wzbudzone na drodze promie-

niowania elektromagnetycznego. Pary rtęci zostają napromieniowane przy użyciu lampy rtęciowej promieniowaniem o długości fali 253,7 nm. Metodę tę charakteryzuje większa czułość, większy zakres liniowości oraz niższy poziom szumu niż CVAAS, co pozwala na oznaczanie oprócz rtęci także innych pierwiastków, tj. selenu, arsenu i bizmutu. Metoda ta nie jest także pozbawiona wad, gdyż oprócz rtęci fluoryzują także inne pierwiastki zawarte w próbce, stąd też konieczne jest równoczesne przeprowadzenie pomiaru fluorescencji roztworów wzorcowych rtęci. CVAFS pozwala na oznaczenie zawartości rtęci z dokładnością do 0,2 µg/L.

2. Przegląd wybranych analizatorów do pomiaru zawartości rtęci w ciałach stałych

2.1. Analizator rtęci RA-915+ firmy Lumex

Analizator rtęci RA-915+ firmy Lumex jest unikalnym aparatem ze względu na zastosowaną w nim technologię efektu Zeemana (*Zeeman Atomic Absorption Spectrometry with High Frequency Modulated Light Polarization* – ZAAS-HFM), który pozwala na rezygnację z konieczności akumulowania rtęci na złotym sorbencie (rys. 1).

Lampa rtęciowa, która jest źródłem emisji światła jest umieszczona w stałym polu magnetycznym, rozszczepiającym linie rezonansowe rtęci na trzy składowe: Π , δ^+ , δ^- . Długość fali promieniowania lampy rtęciowej to 253,7 nm. Dwie z powyższych składowych: δ^+ , δ^- wykorzystywane są do oznaczania par rtęci. δ^+ pochłania zarówno pary



Rys. 1. Spektrometr RA-915+ z przystawką RP-91C

Fig. 1. Spectrometer RA-915 + with adapter RP-91C – mercury measurement setup

rtęci obecne w analizatorze, jak i substancje zakłócające pomiar tj. parę wodną lub pył. Natomiast druga składowa δ^- pochłania wyłącznie wyżej wymienione substancje zakłócające. Różnica pomiędzy tymi dwoma składowymi pozwala na bardzo czułe i selektywne oznaczenie stężenia par rtęci. Wysoką czułość urządzenia osiągnięto także dzięki zastosowaniu wielodrożnej kuwety pomiarowej, w której wiązka światła jest odbijana 32 razy co pozwoliło na osiągnięcie długości drogi pomiarowej wynoszącej 9600 mm. Wyniki pomiaru stężenia par rtęci są podawane *on line* w zakresie stężeń od 0,002 do 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla kuwety wielodrożnej i od 0,5 do 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dla kuwety zewnętrznej jednodrożnej. Do pomiaru zawartości rtęci w ciałach stałych konieczne jest dołączenie do analizatora przystawki pirolitycznej RP-91C lub przystawki PYRO. Obie przystawki pirolityczne posiadają dwie sekcje atomizera: w pierwszej następuje częściowy rozkład i odparowanie par rtęci z próbki węgla, natomiast w drugiej następuje całkowity rozkład związków zawierających rtęć oraz katalityczne utlenianie pozostałości substancji organicznych i cząstek węgla. Spaliny zawierające pary rtęci są transportowane za pomocą gazu nośnego do kuwety pomiarowej, gdzie następuje ich oznaczenie. Wadą tej metody jest duża wrażliwość na dym powstający w czasie atomizacji próbki węgla, dlatego odważki próbek węgla muszą być stosunkowo małe, około 10–20 mg. Wadę tę usunięto przy przystawce PYRO, dla której odważki badanych próbek węgla mogą wynosić od 100 do 200 mg. Największą zaletą tej metody, obok wysokiej dokładności jest szybkość pomiaru, który dla jednego powtórzenia nie przekracza zazwyczaj 1 minuty (Makarevskiy, Maszyanov 2006; Sholupov i in. 2004). Jako wzorca użyto certyfikowanego materiału, którym był NIST 2682b o zawartości rtęci 108,8 $\mu\text{g}/\text{g}$.

2.2. Analizator MA-2 firmy Nippon

Analizator MA-2 firmy Nippon (rys. 2) również pozwala na oznaczenie zawartości rtęci w próbkach stałych bez konieczności mineralizacji próbek. Zawartość rtęci w próbkach



Rys. 2. Analizator MA-2 firmy Nippon (Mańko 2012)

Fig. 2. Analizer Nippon MA-2 (Mańko 2012)

stałych jest oznaczana metodą rozkładu termicznego. Próbkę wprowadzona do pieca jest spalana, a spaliny zawierające pary rtęci są przepuszczane przez złoty sorbent, gdzie rtęć ulega chemisorpcji i zateżaniu. Temperatura w trakcie adsorpcji wynosi 150°C, w celu uniknięcia kondensacji pary wodnej. Kolejny krok polega na ogrzewaniu amalgamatu w temperaturze 800°C, co powoduje jego rozpad. Uwolniona rtęć jest następnie oznaczana metodą CVAAS, przy długości promieniowania lampy rtęciowej wynoszącej 253,7 nm. Czułość aparatu wynosi 0,002 ng, a granica oznaczalności 0,150 ng/m³. Jako nośnik, zamiast tlenu o wysokiej czystości stosowane jest powietrze, które jest oczyszczane przez filtr z węglem aktywnym (Wojnar, Wisz 2006; Pyta i in. 2008).

Konieczność absorpcji par rtęci na złotym sorbencie stosowana jest w celu zwiększenia czułości i selektywności analizatora. Pary rtęci z atomizera są transportowane przez gaz nośny na złożoną siateczkę, gdzie następuje absorpcja rtęci na złocie i tworzy się amalgamat. Metoda ta pozwala na zebranie par rtęci ze znacznej objętości powietrza, następnie amalgamat jest podgrzewany i powstałe pary rtęci są transportowane do kuwety pomiarowej, gdzie są oznaczane. Pozwala to na zmniejszenie ilości gazu nośnego koniecznego do przetransportowania par rtęci oraz pozwala na zwiększenie selektywności analizy. Złoty sorbent pozwala na wychwytywanie par rtęci ze strumienia spalin, natomiast spaliny i dym są wynoszone poza kuwetę pomiarową nie powodując zakłóceń w analizie próbki, co jest ważne w przypadku metody CVAAS. Wadą tego typu rozwiązania jest możliwość adsorpcji na złotym sorbencie oprócz rtęci także innych związków, np. freonów, które mogą powodować błąd w analizie próbki; wiąże się to z koniecznością stosowania specjalnych filtrów. Także czas trwania pomiaru może być niekiedy bardzo długi i przeciągnąć się do ponad pół godziny. Poza tym złoty sorbent ma silny tzw. „efekt pamięci”, który szczególnie po badaniu próbki o wysokiej zawartości rtęci powoduje konieczność wykonania kilku ślepych próbek (Makarevskiy, Maszjanov 2006; Sholupov i in. 2004).

3. Analiza próbek węgla i popiołów lotnych wykorzystanych w badaniach

Do badań wykorzystano trzy węgle kamienne i trzy popioły lotne pochodzące z jednej z polskich elektrociepłowni, wyposażonej w kotły fluidalne, w których spalane były badane węgle. Analizę techniczną i elementarną węgla przedstawiono w tabeli 1. Tabela 2 przedstawia wyniki analizy popiołów lotnych. Wśród przedstawionych wyników uwagę zwraca wysoka zawartość siarki w próbkach węgla 1 i 2, wynosząca odpowiednio 1,27 i 1,25%. Pozostałe parametry są bardzo podobne dla wszystkich trzech węgla; zawartość popiołu wynosiła około 24%, ciepło spalania około 25000 kJ/kg. Zawartość niespalonego węgla w popiołach lotnych wynosiła od 12,7% (FA_2) do 16,3% (FA_3), a zawartość siarki wahała się od 1,92% (FA_3) do 3,15% (FA_1).

TABELA 1. Analiza techniczna i elementarna próbek węgla

TABLE 1. Technical and elemental analysis of carbon samples

Próbka	W _T	W _H	VM ^d	A ^d ₈₁₅	FC ^d	C ^d	H ^d	N ^d	S ^d	O ^d	W _g ^d	W _d ^d
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	kJ/kg	kJ/kg
Węgiel_1	9,4	2,4	29,20	23,00	47,75	61,46	4,39	1,37	1,27	31,51	25000	23800
Węgiel_2	9,6	2,3	28,73	24,27	47,05	60,82	4,35	1,35	1,25	32,22	24600	23400
Węgiel_3	9,7	1,1	23,87	24,50	51,64	66,00	4,32	1,29	0,50	27,89	25400	24100

TABELA 2. Analiza techniczna i elementarna próbek popiołów lotnych

TABLE 2. Technical and elemental analysis of fly ash samples

	C ^d	H ^d	N ^d	S ^d	LOI
	%	%	%	%	%
FA_1	11,98	0,03	0,21	3,15	13,45
FA_2	10,53	0,04	0,17	2,42	12,70
FA_3	14,91	0,13	0,17	1,92	16,30

4. Metodyka badań

W celu określenia minimalnej liczności próby, dla której zawartość rtęci w węglach i popiołach lotnych byłaby reprezentatywna, przeprowadzono testy statystyczne próbek węgla i popiołów lotnych, zgodnie ze wzorem (1). Badania te przeprowadzono na spektrometrze Lumex RA-915+ z przystawką RP-91C.

$$S_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (1)$$

gdzie: x_i – średnia z n próbek, ($n = 1, 2, \dots, 29, 30$),

\bar{x} – średnia z 30 próbek,

n – liczba próbek.

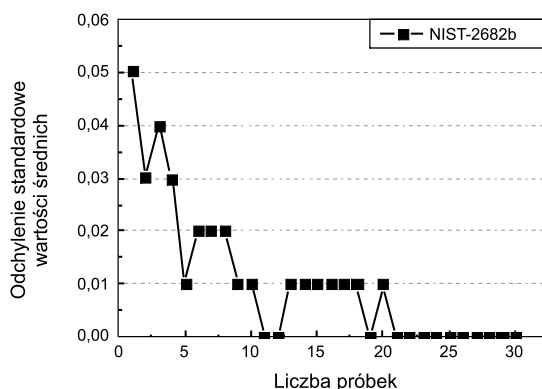
5. Wyniki badań

5.1. Testy statystyczne węgla i popiołów lotnych

W celu sprawdzenia poprawności przyjętej metodyki przeprowadzono testy statystyczne dla wzorca użytego do kalibracji spektrometru Lumex RA-915+, którym był NIST 2682b o zawartości rtęci 108,8 $\mu\text{g/g}$ (rys. 3). Uzyskane wyniki wskazują na wysoką powtarzalność uzyskanych wyników; już dla trzech powtórzeń wartość odchylenia standardowego jest na poziomie poniżej 4%.

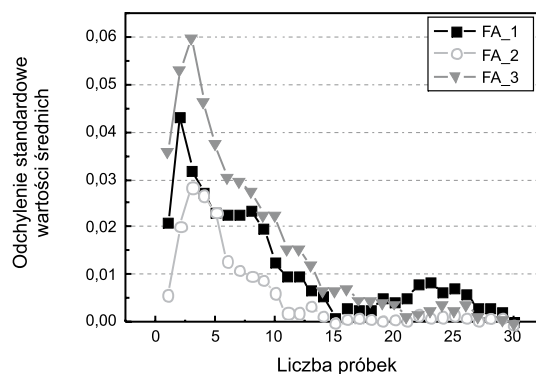
Test statystyczny przeprowadzony dla popiołów lotnych (rys. 4) pokazał bardzo dobrą powtarzalność uzyskanych wyników zawartości rtęci. Dla popiołu lotnego FA_1 wystarczyło wykonać osiem powtórzeń, aby uzyskać odchylenie standardowe na poziomie 2%. W przypadku FA_2 ilość powtórzeń do osiągnięcia tego samego poziomu odchylenia standardowego (2%) wynosiła tylko pięć. Dla FA_3 ilość powtórzeń, które należało wykonać, aby uzyskać odchylenie standardowe poniżej 2% była największa spośród badanych popiołów lotnych i wynosiła jedenaście, ale już dla uzyskania odchylenia na poziomie 3% wystarczyło siedem powtórzeń.

Test statystyczny przeprowadzony dla węgla (rys. 5) pokazał, że dla uzyskania zbliżonych wartości odchylenia standardowego jak dla popiołów lotnych niezbędne jest wykonanie większej liczby powtórzeń próbek węgla. Dla węgla 1, aby uzyskać odchylenie standardowe na poziomie 5% potrzeba wykonać przynajmniej dziesięć powtórzeń, natomiast praktycznie niemożliwe jest uzyskanie odchylenia poniżej 2%, jak dla popiołów lotnych. W przypadku węgla 2, trzeba wykonać dwanaście powtórzeń, w celu uzyskania wartości odchylenia standardowego na poziomie poniżej 5%. Podobnie wygląda sytuacja w przypadku węgla 3, dla którego trzeba wykonać, aż szesnaście powtórzeń, aby wartość odchylenia standardowego była mniejsza od 5%.



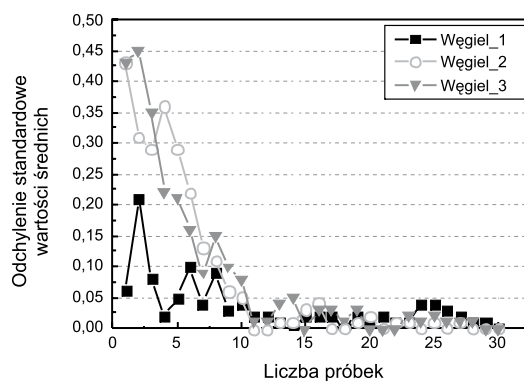
Rys. 3. Zależność odchylenia standardowego od liczebności próby oznaczana dla zawartości rtęci we wzorcu NIST-2682b oznaczona przy użyciu RA-915+

Fig. 3. Standard deviation from the mean value of mercury release plotted against the number of individual measurements in standard NIST-2682b sample determined using the RA-915+



Rys. 4. Zależność odchylenia standardowego od liczebności próby oznaczana dla zawartości rtęci w popiołach lotnych oznaczona przy użyciu RA-915+

Fig. 4. Standard deviation from the mean value of mercury release plotted against the number of individual measurements in fly ashes sample determined using the RA-915+



Rys. 5. Zależność odchylenia standardowego od liczebności próby oznaczana dla zawartości rtęci w węglach oznaczona przy użyciu RA-915+

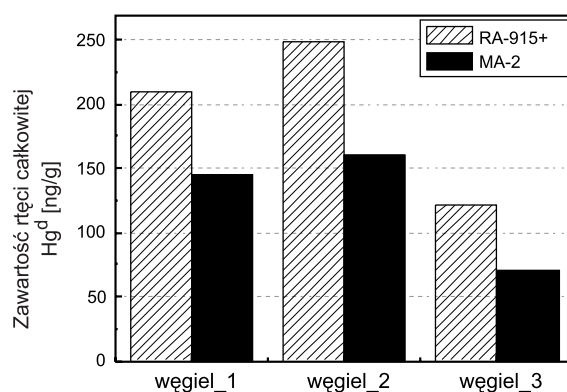
Fig. 5. Standard deviation from the mean value of mercury release plotted against the number of individual measurements in coals sample determined using the RA-915+

5.2. Porównanie wyników badań zawartości rtęci przy użyciu RA-915+ z przystawką RP-91C oraz MA-2

W celu porównania wyników zawartości rtęci uzyskiwanych z dwóch analizatorów działających na podstawie tej samej metody, ale różniących się metodyką pomiaru zmierzono całkowitą zawartość rtęci w próbkach węgla i popiołów lotnych za pomocą spektrometru Lumex RA-915+ z przystawką RP-91C oraz przy użyciu spektrometru Nippon MA-2.

Ilość powtórzeń wykonana dla oznaczenia zawartości rtęci w węglach przy użyciu RA-915+ była zgodna z przeprowadzonymi testami statystycznymi, dla odchylenia standardowego poniżej 5%. Natomiast wyniki dla analizatora MA-2 zostały dostarczone do autorów, ilość przeprowadzonych powtórzeń wynosiła pięć dla każdej próbki.

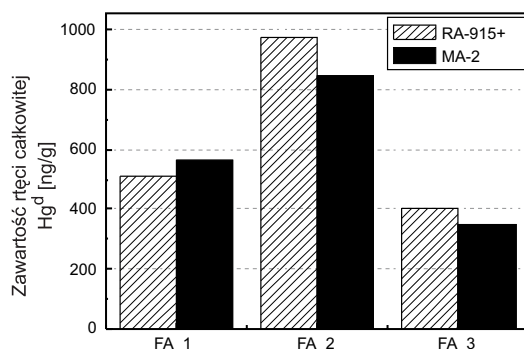
Zawartość rtęci w węglu 1 (rys. 6) zmierzona przy użyciu RA-915+ wynosiła 210 ng/g, natomiast przy użyciu MA-2 146 ng/g. Różnica wynosi więc około 30%. Dla próbki węgla 2 różnica między wskazaniami obu analizatorów jest większa i wynosi około 35%. Natomiast dla węgla 3 różnica ta wynosi około 41%. Różnice wskazań między tymi dwoma analizatorami można wytłumaczyć odmienną techniką przeprowadzania pomiaru. W przypadku MA-2 kumulowanie par rtęci mogło doprowadzić do zmniejszenia wskazań analizatora, z drugiej jednak strony obecność dużej ilości dymu powstającego podczas atomizacji próbki mogła spowodować zakłócenie wskazań RA-915+. Jednakże biorąc pod uwagę bardzo nierównomierne rozmieszczenie zawartości rtęci w próbkach węgla, co pokazały testy, statystyczne różnice wskazań między tymi dwoma analizatorami nie wydają się aż tak duże.



Rys. 6. Porównanie zawartości rtęci całkowitej w węglach uzyskanych przy użyciu dwóch urządzeń RA-915+ i MA-2

Fig. 6. Comparison of total mercury content in coals obtained from two measurements: RA-915 + and MA-2

Różnice w zmierzonych zawartościach rtęci całkowitej w próbkach popiołów lotnych, przy użyciu obu analizatorów (rys. 7), były dużo mniejsze niż w przypadku węgla. Zmierzona zawartość rtęci dla próbki FA 1 wynosiła od 514 ng/g (RA-915+) do 565 ng/g (MA-2), czyli nie przekraczała 9%. Natomiast dla FA 2 przy użyciu RA-915+ wynosiła 976 ng/g, a dla MA-2 849 ng/g, tzn. że różnica nie przekraczała 13%. Podobnie wyglądało to dla próbki FA 3, dla której różnica również była mniejsza niż 14% (402 ng/g – RA-915+; 349 ng/g – MA-2). Różnice uzyskane przy użyciu analizatora RA-915+ i MA-2 w przypadku popiołów lotnych były zdecydowanie mniejsze niż w przypadku próbek węgla, co było spowodowane dużo bardziej równomiernym rozmieszczeniem zawartości rtęci w popiele lotnym, aniżeli w węglu. Zawartość rtęci w popiołach lotnych jest bardziej jednorodna ponieważ materiał w kotle jest bardzo dobrze wymieszany. Poza tym atomizacja popiołów



Rys. 7. Porównanie zawartości rtęci całkowitej w popiołach lotnych uzyskanych przy użyciu dwóch urządzeń RA-915+ i MA-2

Fig. 7. Comparison of total mercury in the fly ash samples obtained from two measurements: RA-915 + and MA-2

nie powodowała emisji takich ilości dymu, jak atomizacja węgla, co szczególnie w przypadku RA-915+ nie było bez znaczenia.

Podsumowanie

Opierając się na przedstawionych w niniejszym artykule wynikach badań można sformułować następujące wnioski:

1. Oznaczenie zawartości rtęci w popiele lotnym, z odchyleniem standardowym na poziomie 3%, wymaga dokonania co najmniej trzech oznaczeń dla każdej próbki.
2. W przypadku analizy próbek węgla oznaczenie zawartości rtęci wymaga dokonania minimum 10 powtórzeń, w celu uzyskania odchylenia standardowego na poziomie 5%.
3. Różnica w ilości potrzebnych powtórzeń – a także dokładności przeprowadzonej analizy – wynika z nierównomierności rozmieszczenia rtęci w węglu; cechy tej pozbawiony jest popiół lotny, jako materiał wtórnie „zanieczyszczony” rtęcią.
4. Porównanie wyników zawartości rtęci w próbkach węgla analizowanych za pomocą dwóch analizatorów RA-915+ i MA-2 pokazała, że różnica we wskazaniach może dochodzić do 40%. Prawdopodobnie główny powód to niejednorodność rozmieszczenia rtęci w węglu oraz sposób poboru próbek.
5. Wyniki pomiaru zawartości rtęci w popiołach lotnych wykazały – w odróżnieniu od węgla – dużą zgodność; na dwóch różnych analizatorach wyniki różniły się od 9 do 14%. Spowodowane było to prawdopodobnie ujednorodnieniem zawartości rtęci poprzez bardzo dobre wymieszanie paliwa w kotle, co przełożyło się na zawartość rtęci w popiele lotnym.

Literatura

- BARCHAŃSKI B., 2010 – A jednak węgiel to terazniejszość i przyszłość energetyki. *Polityka Energetyczna* t. 13, z. 2, 11–28.
- BOJARSKA K., 2006 – Concentration of mercury in Polish hard coals. MEC3 Third International Expert's workshop, Katowice June 5–7 2006.
- BOSZKE L., 2009 – Kierunki badań i możliwości analityczne w technice fluorescencyjnej spektroskopii atomowej dla oznaczeń rtęci w próbkach środowiskowych. *Wiadomości chemiczne* 63, 7–8, 537–573.
- BOSZKE i in. 2002 – BOSZKE L., KOWALSKI A., GŁOSIŃSKA G., SIEPAK J., 2002 – Analityczne aspekty oznaczania rtęci całkowitej oraz form fizyczno-chemicznych rtęci w próbkach środowiskowych. *Ekologia i Technika* vol. X, nr 4, 106–112.
- BUJNY i in. 2012 – BUJNY M., BURMISTRZ P., GRUSZKA S., JANICKI W., KOGUT K., STRUGAŁA A., 2012 – Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. *Polityka Energetyczna* t. 15, z. 4, 161–174.
- Global... 2013 – UNEP, 2013. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- GŁODEK A., PACYNA J.M., 2009 – Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment* (43), 5668–5673.
- GRUDZIŃSKI Z., 2010 – Konkurencyjność wytwarzania energii elektrycznej z węgla brunatnego i kamiennego. *Polityka Energetyczna* t. 13, z. 2, 157–170.
- KOBYŁECKI i in. 2006 – KOBYŁECKI R., WICHLIŃSKI M., BIS Z., 2006 – Efficient removal of mercury by autothermal fuel upgrading technology, MEC3 – Mercury Emissions from Coal. 3rd International Experts Workshop 5th–7th June 2006, Katowice, Poland.
- KOBYŁECKI i in. 2012 – KOBYŁECKI R., ZARZYCKI R., BIS Z., 2012 – Analiza cieplno-przepływowa procesu oxyspalania węgla (GRE 2012). *Nowa Energia* 2(26), p. 170.
- MAKAREVSKIY M., MASZANOV N., 2006 – Uniwersalny przenośny analizator rtęci nowej generacji. *Laboratorium* 4.
- MAŃKO T., 2012 – Wyposażenie Centralnego Laboratorium w aparaturę zakupioną ze środków MNiSW czynnikiem stymulującym rozszerzenie oferty analitycznej. *Otwarte seminaria Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych*.
- MATUSIEWICZ H., 2007 – Technika generowania par z zawiesin: zastosowanie w analitycznej spektrometrii atomowej i spektrometrii mas. *Ecological Chemistry and Engineering* t. 14, nr S4, 171–198.
- PAWŁOWSKI i in., 2013 – PAWŁOWSKI D., ZARZYCKI R., BIS Z., KOBYŁECKI R., KRATOFIL M., 2013 – Analiza przepływu gazu i paliwa w przedpalenisku cyklonowym. *Materiały konferencyjne, Młodzi naukowcy dla Polskiej Nauki. IV Edycja, 13–14.04.2013 Gdańsk, Kraków* (materiały w przygotowaniu).
- Polityka...* 2009 – *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*, Ministerstwo Gospodarki, Warszawa, 2009.
- PYTA i in. 2008 – PYTA H., GRZEGORCZYK M., ZAJUSZ R., 2008 – Wpływ warunków pobierania próbek na wyniki pomiarów stężenia rtęci w powietrzu. *Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego*, red. A. Musialik-Piotrowska i J.D. Rutkowski, *Materiały z IX konferencji „POL-EMIS 2008”*, Karpacz 18–21 czerwca 2008.

- SAKULPITAKPHON i in. 2004 – SAKULPITAKPHON T., HOWER J.C., SCHRAMB W.H., WARD C.R., 2004 – Tracking mercury from the mine to the power plant: geochemistry of the Manchester coal bed. Clay County, Kentucky, *International Journal of Coal Geology* 57, 127–141.
- SHOLUPOV i in. 2004 – SHOLUPOV S., POGAREV S., RYZHOV V., MASHYANOV N., STROGANOV A., 2004 – Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology* 85, 473–485.
- SLOSS L.L., 2008 – Economics of mercury control. CCC/134.
- WICHLIŃSKI i in. 2011 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2011 – Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna* t. 14, z. 2, 191–203.
- WICHLIŃSKI i in. 2013 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2013 – The investigation of mercury contents in polish coal samples. *Archives of Environmental Protection* vol. 39, no. 2 pp. 141–150.
- WOJNAR K., WISZ J., 2006 – Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* 4 (59).

Michał WICHLIŃSKI, Rafał KOBYLECKI, Zbigniew BIS

Selected methods for determination of mercury contents in coal and fly ash samples

Abstract

This paper describes the methodology of the measurement of mercury in Polish coals and fly ashes from fluidized bed boilers. A review of prior studies is focused on the descriptions of the most popular methods of spectroscopic determination of mercury in coal, i.e. atomic absorption spectrometry in the system cold vapor (CVAAS) and atomic fluorescence spectrometry (CVAFS). It was found that a minimum of 7–11 individual measurements must be conducted for the fly ash samples in order to achieve a standard deviation of <2%. In the case of coal samples, however, at least 10 individual measurements of samples must be performed for a standard deviation <5%. Measurements were also performed using the mercury content of the two analyzers operating on the basis of absorption spectroscopy in a cold vapor system (CVAAS). Mercury content in the coals was determined using a spectroscope Lumex RA-915+ with adapter RP-91, and using a spectrometer Nippon MA-2. Comparison of the mercury content in the samples determined by Lumex RA-915+ and MA-2 indicated that, despite the use of two different instruments and different methodologies, the concentration of mercury in coals varies from 30 to 40%. In the case of measuring the mercury content of fly ash, the concentration of mercury varies from 9 to 16%.

KEY WORDS: mercury, CVAAS, CVAFS, coal, fly ash

