

Д. М. ЕГОРОВ, Ю. Л. ХАЛДНА, Ю. М. ЛООСААР,
Я. О. ПЕНЧУК, А. Л. ЛЕММИК

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА ЗАПЫЛЕННЫХ ПОТОКОВ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Содержание в дымовых газах таких микросоставляющих, как оксиды азота и серы, а также газообразных соединений хлора и фтора измеряется по различным методикам. Приборов для их одновременного определения нет. Комплексные исследования образования названных веществ при пылевидном сжигании сланцев [1] осложняются непригодностью имеющейся измерительной аппаратуры для работы в тяжелых условиях пылесланцевых топочных устройств.

Первоначально концентрации оксидов азота и серы определяли кулонометрическими приборами КДС-3А и КДС-61 производства СКБ Академии наук ЭССР [2], которые обеспечивают достаточную точность измерения. Однако в условиях сланцевых электростанций, в связи с повышенной запыленностью, обслуживание этих приборов сопряжено с большими трудностями. К тому же при использовании кулонометрического метода, а также при применении приборов, принцип действия которых основан на явлениях хемилюминесценции или поглощения молекулами NO и SO₂ ультрафиолетового излучения, невозможно одновременное определение оксидов азота и серы, а тем более других токсичных и коррозионно-активных составляющих.

В условиях электростанций названные приборы не всегда можно устанавливать в непосредственной близости от места отбора проб. Поэтому приходится создавать длинные пробоотборные трассы с подогревом во избежание выпадения влаги и поглощения оксидов серы. При этом полный перенос SO₂ и SO₃ к измерительному прибору гарантировать трудно.

Методика анализа

Решить задачу анализа дымовых газов удалось при помощи ионной хроматографии. Для упрощения аппаратного оформления и методики анализа в основном был использован метод одноколоночной ионной хроматографии. Одноколоночная ионная хроматография использует специфические элюенты и разделяющие смолы, которые позволяют проводить анализ за более короткое время (в 2—3 раза) по сравнению с аналогичной двухколоночной системой. По чувствительности одноколоночная ионная хроматография примерно на один порядок уступает двухколоночной [3], но для анализа дымовых газов чувствительность одноколоночной системы вполне достаточна.

Пробы дымовых газов из дымоходов действующих пылесланцевых котлов в условиях электростанций отбирали газовыми пипетками вместимостью от 500 до 1000 мл. В них заливали поглощающий раствор и вакуумировали их перед забором проб. В качестве поглощающего раствора использовали раствор перекиси водорода марки ч.д.а. Трудности возникали, если к концентрированной H₂O₂

для ее сохранности были добавлены стабилизаторы, содержащие в числе прочих и исследуемые анионы (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). В таком случае H_2O_2 приходилось предварительно очищать, для чего использовали ионообменный метод, описанный в [3]. Концентрация примесей в очищенной таким образом перекиси водорода минимальна и не мешает проведению анализа. Очищенную H_2O_2 разбавляли до 3—10 %-ной концентрации. Такой раствор оказался достаточно устойчивым для использования в качестве поглотителя, окисдирующего содержащиеся в дымовых газах соединения до растворимых форм.

Приготовление раствора перекиси водорода, заполнение им сосудов и вакуумирование проводили не ранее, чем за сутки до отбора проб. Чтобы обеспечить полный переход окислов серы и азота в раствор, пробы газа выдерживали в сосуде не менее 1 ч. Затем, после неоднократного встряхивания, раствор выливали в бюксы или пробирки, в которых его можно хранить длительное время до проведения анализа. До и после отбора проб определяли разряжение в поглотительном сосуде, чтобы можно было подсчитать объем взятой пробы газа при нормальных условиях.

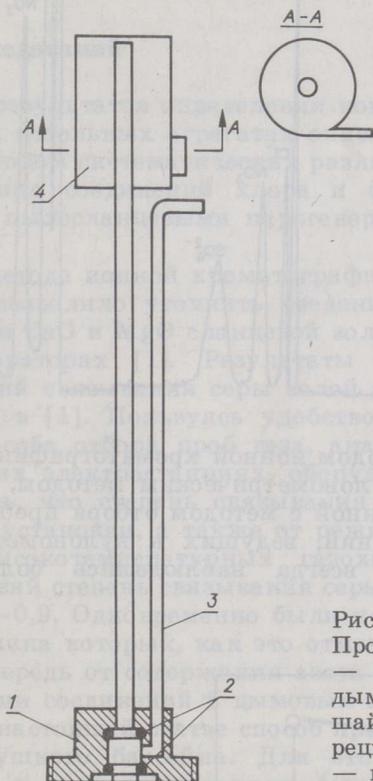


Рис. 1

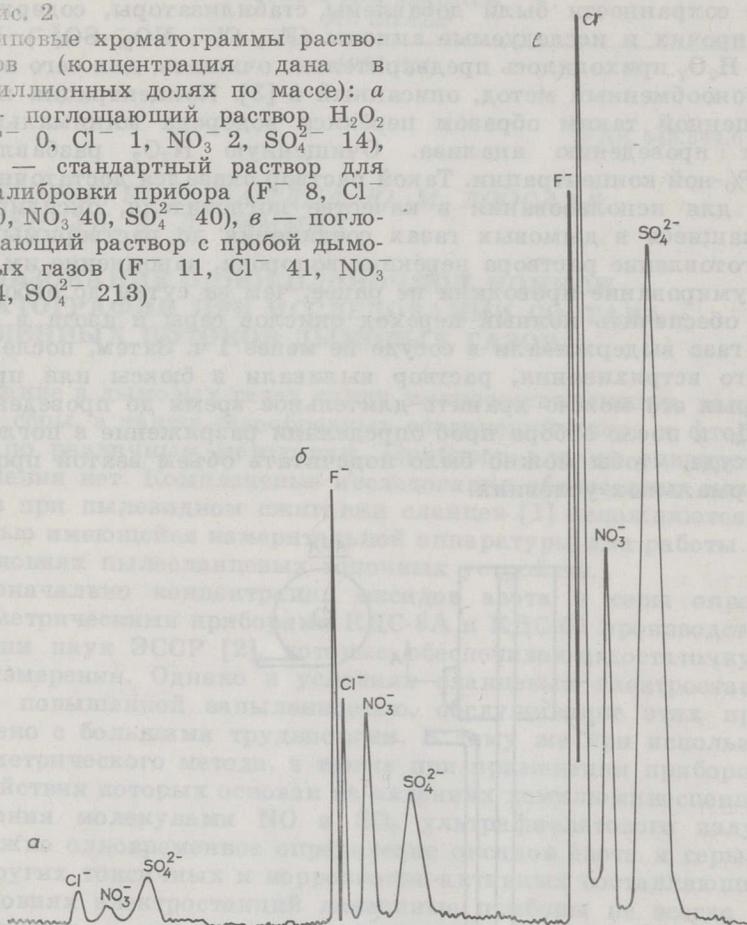
Пробоотборник дымовых газов: 1 — фланец для крепления к дымоходу, 2 — уплотнительные шайбы, 3 — трубопровод рециркуляции дымовых газов, 4 — пылеуловитель

Чтобы устранить влияние на полученные показатели частичек золы, зонды для забора проб оборудовали инерционными фильтрующими устройствами (рис. 1). Общие затраты времени на отбор пробы газа не превышали 1 мин. Подготовка (промывание партии газовых пипеток, заполнение их поглощающим раствором и вакуумирование) по времени не превышает 1 ч и не требует высокой квалификации.

На одноколоночном ионном хроматографе в лабораторных условиях определяли содержание ионов F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (рис. 2). На стендовой установке сравнивали результаты измерений, полученные кулонометрическим методом и описанным выше способом. Концентра-

Рис. 2

Типовые хроматограммы растворов (концентрация дана в миллионных долях по массе): *a* — поглощающий раствор H_2O_2 (F^- 0, Cl^- 1, NO_3^- 2, SO_4^{2-} 14), *б* — стандартный раствор для калибровки прибора (F^- 8, Cl^- 10, NO_3^- 40, SO_4^{2-} 40), *в* — поглощающий раствор с пробой дымовых газов (F^- 11, Cl^- 41, NO_3^- 74, SO_4^{2-} 213)



ции SO_2 , измеренные методом ионной хроматографии, несколько превышают определенные кулонометрическим методом, причем разница всегда оказывалась связанной с методом отбора пробы. При большой длине пробоотборных линий, ведущих к кулонометру, и их более сложной конфигурации всегда наблюдались большие различия результатов измерений.

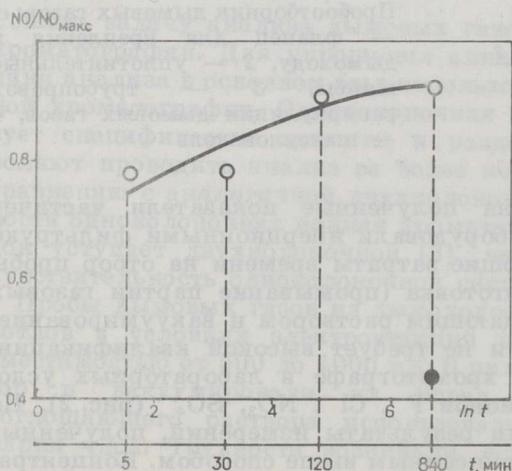


Рис. 3
Зависимость поглощения NO 7,5 %-ным раствором H_2O_2 от времени контакта раствора с газовой пробой (нижняя точка соответствует поглощению чистой водой)

Чтобы установить динамику перехода окислов азота в поглощающий раствор (7,5 % H_2O_2), были проведены опыты с газовой смесью известного состава. Смесь гелия с NO готовили по методике, описанной в [3]. В опытах концентрация NO, рассчитанная по потере массы, составляла $0,391 \text{ г/м}^3$, предполагаемая на основании литературных данных — $0,374 \text{ г/м}^3$ (концентрация азота, связанного в NO). При анализе результатов опытов за основу брали среднюю концентрацию C_{NO} равную $0,383 \text{ г/м}^3$.

Результаты опытов представлены графически в виде зависимости поглощения NO от времени контакта с раствором (рис. 3). Видно, что в раствор переходит максимум 92 % NO, что достигается уже за 1—2 ч. Следовательно, при использовании описанной выше методики определения содержания окислов азота в дымовых газах полученные результаты следует умножать на поправочный коэффициент, приблизительно равный 1,08.

В опытах с использованием в качестве поглощающего раствора дистиллированной воды за 14 ч в раствор переходило не более 44 % окислов азота.

Результаты исследований

При сравнении результатов определения концентрации окислов азота на действующих котельных агрегатах описанным методом и кулонометрическим методом систематических различий не обнаружено. Данных о содержании соединений хлора и фтора в дымовых газах, выбрасываемых пылесланцевыми парогенераторами, раньше практически не было.

Применение метода ионной хроматографии при исследовании вредных выбросов позволило уточнить сведения о связывании окислов серы свободными CaO и MgO сланцевой золы в различных пылесланцевых парогенераторах [1]. Результаты проведенных на котлах ТП-101 измерений связывания серы золой заметно не отличаются от представленных в [1]. Пользуясь удобством и оперативностью разработанного способа отбора проб газа, аналогичные измерения провели и на других электростанциях, оборудованных котлами других типов. Оказалось, что степень связывания окислов серы зависит от типа котельной установки, а также от режима горения и протекания процессов в высокотемпературных газоходах. В зависимости от названных условий степень связывания серы золой сланцев находится в пределах 0,7—0,9. Одновременно были исследованы выбросы окислов азота, величина которых, как это отмечалось и раньше [1], зависит в первую очередь от содержания азота в топливе; получены данные о содержании соединений в дымовых газах хлора и фтора.

Описанный в настоящей статье способ пригоден и для исследования состояния воздушного бассейна. Для этого через поглотительный сосуд Рихтера, в который вводили 10 мл 3 %-ного очищенного раствора H_2O_2 , со скоростью 3—4 л/мин прокачивали примерно 80—100 л исследуемого воздуха. Полученный раствор анализировали на ионном хроматографе.

Опыт применения предложенного метода газового анализа показал, что он легко и оперативно может использоваться в условиях сланцевой энергетики. Собранные пробы объемом около 10 мл легко хранить и транспортировать, поэтому можно организовать централизованный анализ полученных проб на хроматографе для нужд энергетической системы. Этот метод легко применим для определения количества вредных выбросов на любых теплотехнических объектах, не имеющих дорогостоящего оборудования для анализа дымовых газов на содер-

жание токсичных составляющих. Это должно заменить проводимые в настоящее время по ряду методик расчеты вредных выбросов, которые могут давать значительные ошибки, так как процессы образования и последующего частичного разложения токсичных соединений зависят от чрезмерно большого количества факторов, которые при расчете полностью учтены быть не могут. Так, например, при расчете выброса оксидов азота пылесланцевыми котлоагрегатами по методике, приведенной в [6], которую следует считать хорошо обоснованной, ошибка по сравнению с измеренным выбросом превысила 100 %. В малой же энергетике, основываясь исключительно на расчетах, можно получать совершенно ошибочные результаты.

Ионный хроматограф можно одновременно использовать и для анализа котельной воды [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Отс А. А., Егоров Д. М., Лоосар Ю. М. О выделении токсичных и канцерогенных веществ при сжигании эстонского горючего сланца в энергетических котлоагрегатах. — Тр./ТПИ; № 522. Таллин, 1982.
2. Отс А. А., Егоров Д. М., Саар К. Ю. Экспериментальное исследование образования окислов азота из азотсодержащих соединений в процессе сгорания жидкого топлива. — Теплоэнергетика, 1979, № 4, с. 68—71.
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М., 1974.
4. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. — М., 1984.
5. Roberts K. M., Gjerde D. T., Fritz J. S. Single-Column Ion Chromatography for the Determination of Chloride and Sulfate in Steam Condensate and Boiler Feed Water. — Anal. Chem., 1981 (53), p. 1691—1695.
6. Котлер В. Р., Гусев Л. Н., Бабий В. И. Расчет выбросов окислов азота при проектировании пылеугольных котлов. — Теплоэнергетика, 1983, № 9, с. 77—79.

Представил А. Я. Аарна

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
4.03.1986

D. M. YEGOROV, Ü. L. HALDNA, J. M. LOOSAR, Ja. O. PENTCHUK,
A. L. LEMMIK

DETERMINATION OF COMPONENTS IN DUSTY FLUE GASES BY SINGLE-COLUMN ION CHROMATOGRAPHY

Methods for collecting samples of flue gases and their subsequent analysis by ion chromatography under highly dusty conditions have been developed. The impossibility of using other analysers near the sampling place has been shown.

The advantage of the methods described is simultaneous determination of poisonous and corrosion-active components in flue gases.

The results of studies to which the new methods have been applied are presented.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn