

4. téma

Reduktív S-vegyületek és SO₂ folyamatos meghatározása

1. A probléma megfogalmazása

A redukált kén-vegyületek közül légszennyezés szempontjából mérgező hatása miatt a kénhidrogén (H₂S) bír meghatározó jelentőséggel. Emellett a karbonil-szulfid (COS), a szén-diszulfid (CS₂) és számos illékony szerves vegyület (pl. tiofén, merkaptánok, alkil-szulfidok és diszulfidok) megjelenésével is számolni lehet. Az illékony kén-vegyületek igen jellegzetes kellemetlen szaghatás hordozói, így több esetben ez hívja fel jelenlétükre a figyelmet.

A redukált S-vegyületek meghatározásának nehézségei:

- Jó vízoldhatóság, fényérzékenység (pl. H₂S).
- Megkötődés szinte minden anyagon, ami nem In-situ módszereknél minta veszteséget okozhat.
- Emissziós vizsgálatoknál a dihidrogén-szulfid MSZ-13-108-85 szabvány szerinti mérésének meghatározási határa 1 g/m³, ugyanakkor a határérték 5 mg/m³.
- Szakasos mintavételekhez gyakran nem áll rendelkezésre a kellő mértékben szelektív mérési módszer (pl. SO₂ jelenlétének zavaró hatása).

Célkitűzés:

Az összes redukált S-vegyület és az SO₂ direkt kijelzésű meghatározására alkalmas, még a környezeti levegő vizsgálatára is kellően érzékeny analitikai módszer kidolgozása.

2. A kidolgozott mintavételi-mérési módszer ismertetése

A kidolgozott módszer előzményei

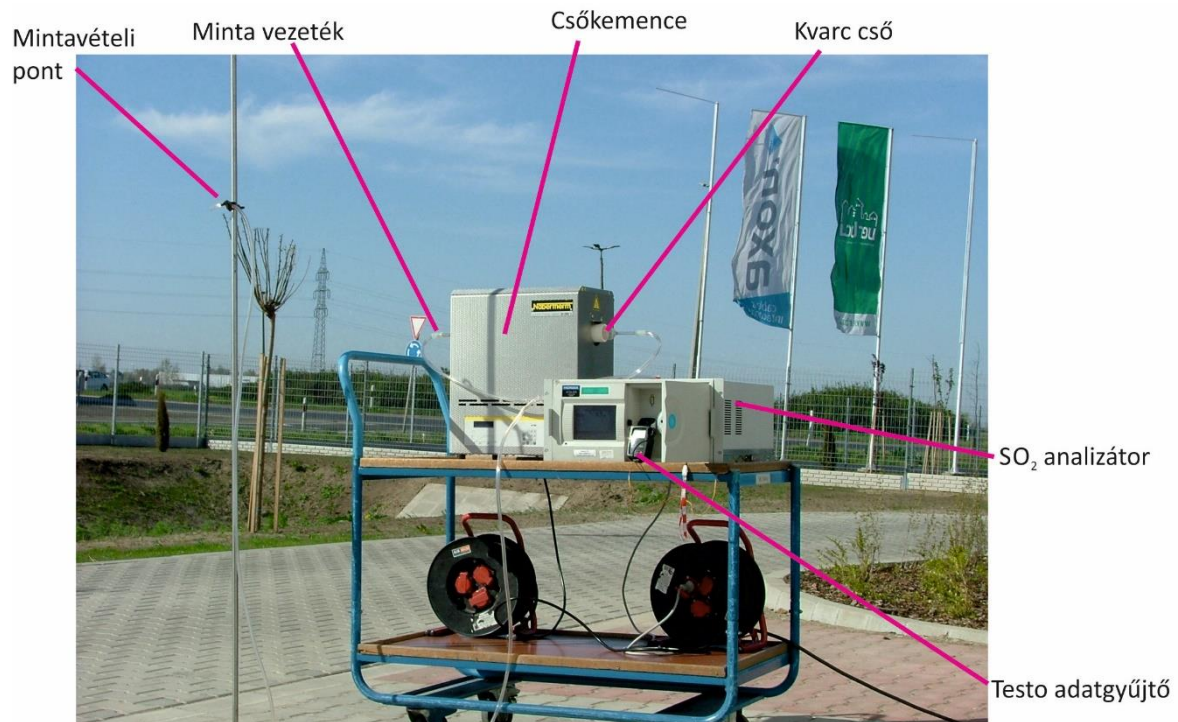
A US EPA Method 15A (Determination of total reduced sulfur emissions from sulfur recovery plants in petroleum refineries) módszert légszennyező pontforrás kibocsátásokhoz fejlesztették ki. A redukált kén-vegyületeket 1100±50 °C hőmérsékletű kvarc csökemencében SO₂-é oxidálják, majd a kén-dioxidot hidrogén-peroxidos elnyeletést követő csapadékos titrálással (mérőoldat Ba-perklorát, Thorin indikátor) határozzák meg kémiai laboratóriumban (szakasos mérési módszer).

Az általunk alkalmazott módszer elve:

A redukált kén-vegyületeket 1100±50 °C hőmérsékletű kvarc csökemencében SO₂-é oxidáljuk, majd a kén-dioxidot folyamatos kén-dioxid analizátorban határozzuk meg (folyamatos mérési módszer). A kén-dioxid koncentráció a csökemence kiiktatásával külön is mérhető. Az analizátor a mérési feladat függvényében kerül kiválasztásra, amit majd az alkalmazási példák mutatnak. A levegő vagy füstgáz mintát a mérő rendszerbe (akár a csökemencébe akár közvetlenül az SO₂ analizátorba) a mérési feladattól függően 2 féle módon juttathatjuk be: vagy közvetlen beszívással, vagy más területen előre megtöltött teflon légszákból.

Az oxidáció hatékonysága kén-hidrogén vagy COS hiteles anyagminta alkalmazásával kerül meghatározásra.

A kidolgozott mérő rendszer fényképfelvétele:



A csőkemence jellemzői:

| | |
|------------------------|--------------------------------------|
| Gyártó / típus: | Nabertherm / R 50/250/12 |
| Hőmérséklet tartomány: | 1 200 °C hőmérsékletig programozható |
| Fűtött hossz: | Ø 50 x 250 mm |

3. Alkalmazási példák

3.1. Kén korrózió okának meghatározása

A probléma megfogalmazása:

Ezüst és réz elektronikai alkatrészek felületén időnként különböző erősségű, sárgától a sötét barnáig terjedő elszíneződés volt megfigyelhető. EDX vizsgálatokkal az elszíneződött rétegben egyértelműen a kén jelenlétét mutatták ki. Különböző korábbi vizsgálatokkal valószínűsítésre került, hogy a kén a levegőből kerül az alkatrészekre. Feladatunk volt a kén vegyületek forrásának meghatározása.

Alkalmazott SO₂ mérőkészülék és jellemzői:

| | |
|-------------------|---|
| Gyártó / típus: | Horiba GmbH, Japán / APMA-360E |
| Mérési elv: | UV fluoreszcens |
| Mérési tartomány: | 0,1 – 1 000 ppb (v/v), automatikus méréshatár váltással |
| Mintabevitel: | beépített pumpával (kb. 600 ml/perc) |
| Adatgyűjtés: | Testo feszültség logger segítségével |

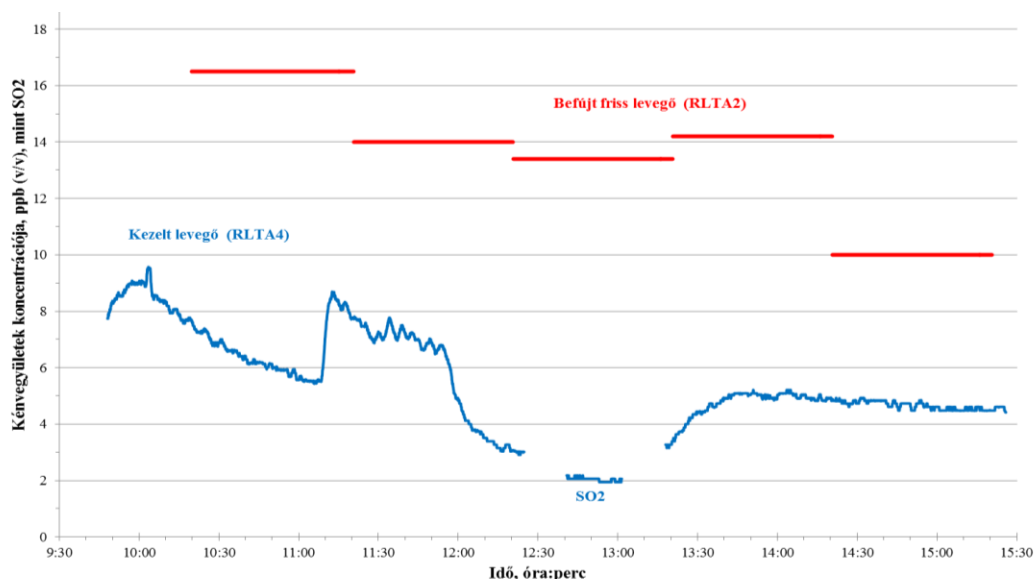
A légszákba történő véggáz mintavételek jellemzői:

| | |
|-----------------------------------|--|
| Mintavevő szivattyú: | SKC Low-flow Pump (5-215 ml/min) löketszámlálóval. |
| Mintavételi sebesség: | kb. 200 ml/min |
| Mintavételi sebesség ellenőrzése: | DryCal DC-Lite digitális áramlásmérővel (gyártó: SKC; típus: DCL-M; 10-12 000 ml/min) |
| Légszák: | 5 l térfogatú, 4-rétegű, szeleppel és szeptummal ellátott (szállító: SKC) |

Mérési eredmények:

Nem szeretnénk a vizsgálatok összes részeredményét bemutatni, csak a módszer alkalmazhatóságának érzékeltetését, kiragadott példa segítségével.

Kén-vegyületek koncentrációjának időbeli alakulása:



A piros vízszintes vonalak a légszakba vett minták eredményei, a folyamatos kék görbe a levegő koncentrációját mutatja, 13 óra körül csökemence alkalmazása nélkül. A csarnokba befűjt levegő 3 - 9 ppb összes kén-vegyületek szennyezésének jelentős részét a hozzáadott, kezelt friss levegő okozta, annak 13 - 17 ppb összes kén-vegyület tartalmával. A friss levegőbe a kén-hidrogén nagy valószínűséggel a csatorna hálózatból került, hibás műszaki kialakítás miatt. Ugyanis a nedvesítő szakasz szennyvíz lefolyóba vezetett túlfolyóján keresztül az enyhe vákuum alatt lévő rendszer folyamatosan levegőt szív vissza a friss levegőbe.

3.2. Kén-vegyületek koncentrációja a környezeti levegőben és a késztermék raktárban

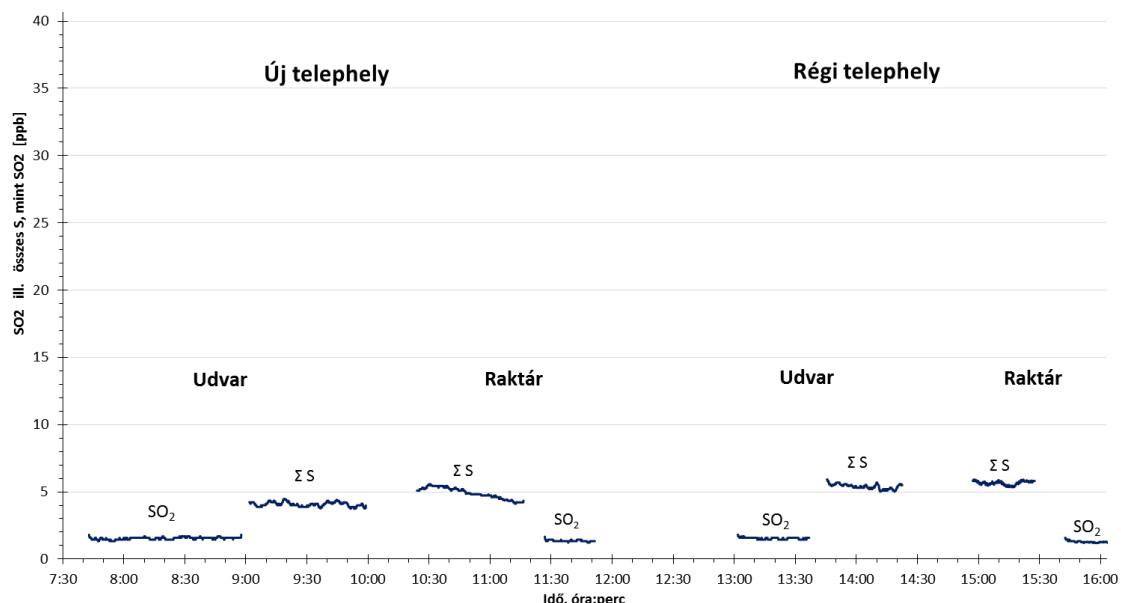
A probléma megfogalmazása:

Korábbi gyártásokból származó réz elektromos csatlakozó vezetékek vágási felületén fekete színű dendrites kristályok kialakulása volt megfigyelhető a raktározást követően. EDX vizsgálatokkal a képződményekben egyértelműen a kén jelenlétét mutatták ki. Különböző korábbi vizsgálatokkal valószínűsítésre került, hogy a kén a levegőből került az alkatrészekre.

Feladatunk volt a kén vegyületek összehasonlító vizsgálata a Megbízó régi és új telephelyén az udvaron (környezeti levegő) és a csatlakozó raktár épület légterében.

Az alkalmazott SO₂ mérőkészülék megegyezett a 3.1. fejezetben ismertetettel.

A mért S-vegyületek koncentrációjának időbeli alakulása:



A következő oldal táblázatában az egyes helyszíneken a mérés idejére jellemző átlagokat foglaltuk össze. A kén-dioxid mellett előforduló S-vegyületekről feltételeztük, hogy az kén-hidrogén (H₂S). A H₂S koncentráció számolásakor a ΣS értékből levontuk az ugyanezen helyszínen mért SO₂ koncentrációt.

Az eredmények alapján látható, hogy nincs számottevő különbség a 4 helyszínen mért koncentrációk között. A mért koncentrációk rendkívül alacsonyak, SO₂ esetében a levegőterheltségi szint rövid idejű határértékének (250 µg/m³ órás határérték) mintegy 1,6 %-a. A H₂S határértékkel nem szabályozott, a mért koncentráció a tervezési irányérték (8 µg/m³) alatt van.

| Helyszín | Időtartam | Koncentráció, ppb | | Koncentráció, µg/m ³ | |
|----------------------|-------------|-------------------|-----|---------------------------------|------------------|
| | | SO ₂ | Σ S | SO ₂ | H ₂ S |
| Új üzem udvarán | 7:45-8:55 | 1,5 | - | 4,0 | - |
| | 9:05-10:00 | - | 4,1 | - | 3,5 |
| Új üzem raktárában | 10:25-11:15 | - | 4,9 | - | 4,9 |
| | 11:27-11:50 | 1,4 | - | 3,5 | - |
| Régi üzem udvarán | 13:05-13:35 | 1,5 | - | 4,0 | - |
| | 13:45-14:20 | - | 5,4 | - | 5,4 |
| Régi üzem raktárában | 15:00-15:25 | - | 5,2 | - | 5,5 |
| | 15:42-16:04 | 1,3 | - | 3,4 | - |

3.3. Kén-vegyületek koncentrációja légszennyező pontforrás véggázában

A probléma megfogalmazása:

Élelmiszeripari gyártástechnológiai folyamatban a fehérjék bomlása következtében kén-vegyületek jelentek meg a kapcsolódó véggáz kürtőben. Feladatunk volt különböző technológiai változatok mellett a S-vegyületek összes koncentrációjának a meghatározása.

Alkalmazott SO₂ mérőkészülék és jellemzői:

| | |
|-------------------|---|
| Gyártó / típus: | Horiba GmbH, Japán / PG-350 |
| Működési elv: | NDIR |
| Mérési tartomány: | 1 – 2 000 ppm |
| Mintabevitel: | beépített pumpával (kb. 0,4 l/perc), a beépített gázelőkészítőn (porszűrés, vízleválasztás Peltier elemes hűtéssel) keresztül |
| Adatgyűjtés: | Lap-top segítségével |

A légsákba történő véggáz mintavételek jellemzői:

| | |
|-----------------------------------|---|
| Mintavevő szivattyú: | SKC Low-flow Pump (5-215 ml/min) löketszámlálóval. |
| Mintavételi sebesség: | 212-215 ml/min |
| Mintavételi sebesség ellenőrzése: | DryCal DC-Lite digitális áramlásmérővel (gyártó: SKC; típus: DCL-M; 10-12 000 ml/min) |
| Légsák: | 5 l térfogatú, 4-rétegű, szeleppel és szeptummal ellátott (szállító: SKC) |
| A mintavételek ideje: | 30 perc |

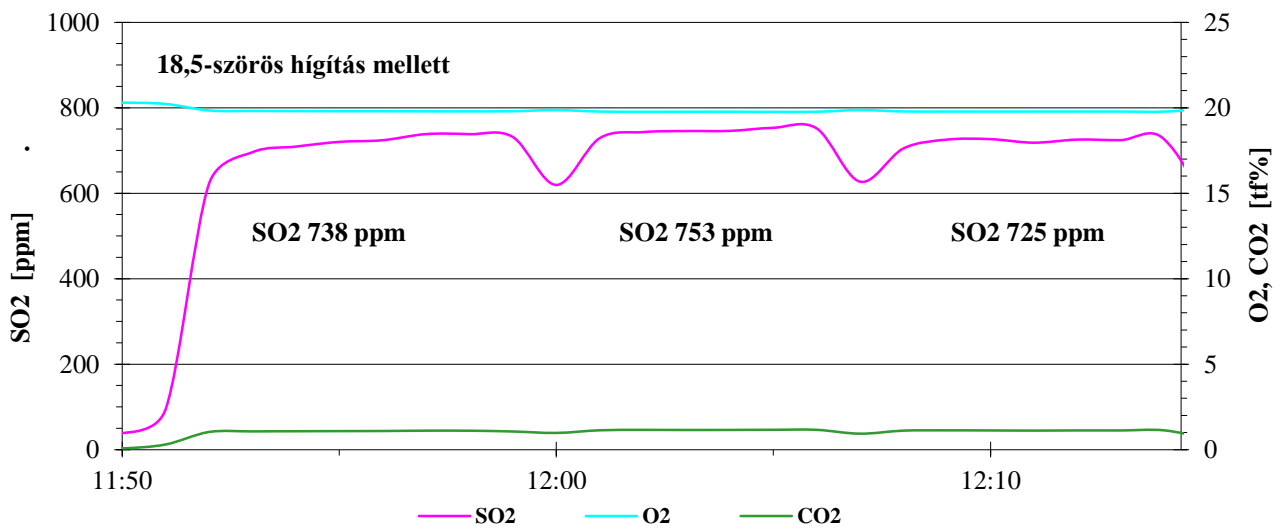
Mérési eredmények:

A légszákba vett 3-3 db véggáz minta 1100 °C hőmérsékletű kvarc csőkemencén történő átvezetését követően nyert SO₂, O₂ és CO₂ koncentrációkat az alábbi ábra mutatja. A kén-dioxid analizátor méréshatárának túllépése miatt az A/ üzemállapotban vett mintákat az izzítás előtt környezeti levegővel hígítani kellett.

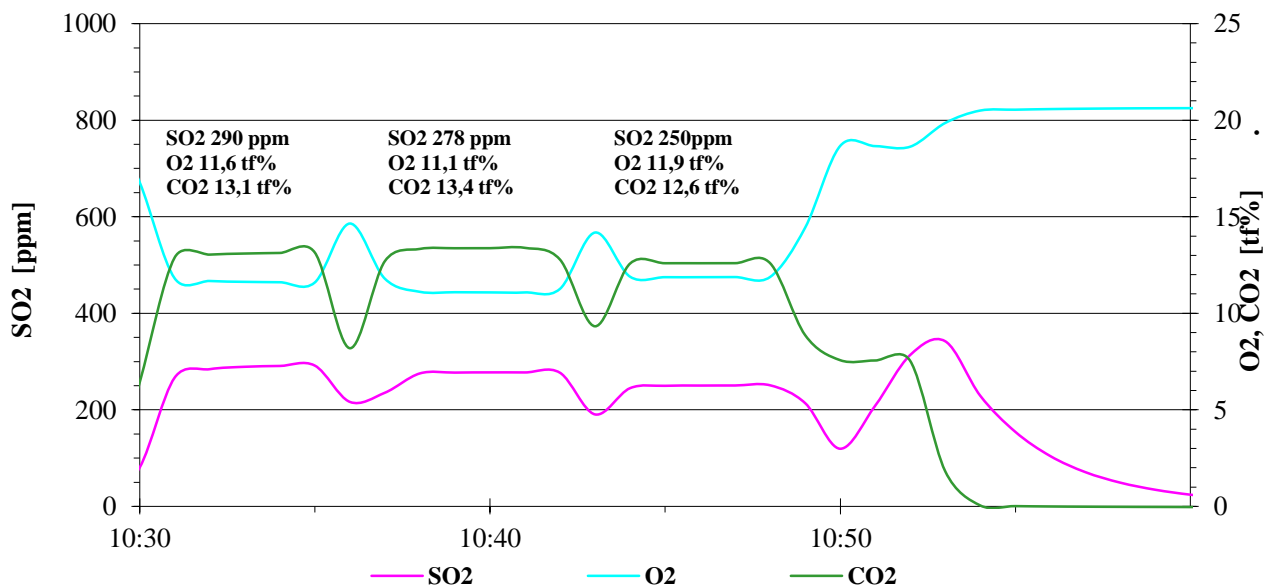
Az első két üzemállapot mintáinak mérésekor a légszák kiürülését követően azonnal megkezdjük a következő légszák tartalmának beszívását. A C/ üzemállapotban megvártuk, amíg a jelek visszatértek alap állapotba.

A C/ üzemállapotban 11:10 és 11:15 között látható jelet a 2. minta oxidálás nélkül, közvetlenül a füstgáz analizátorra történő vezetésével nyertük. Látható, hogy a véggáz kén-dioxidot és nagy mennyiségű szén-dioxidot is tartalmazott. Az oxidálás után mérhető CO₂ növekedés a véggázban jelen lévő illékony szerves vegyületek elégéséből származott.

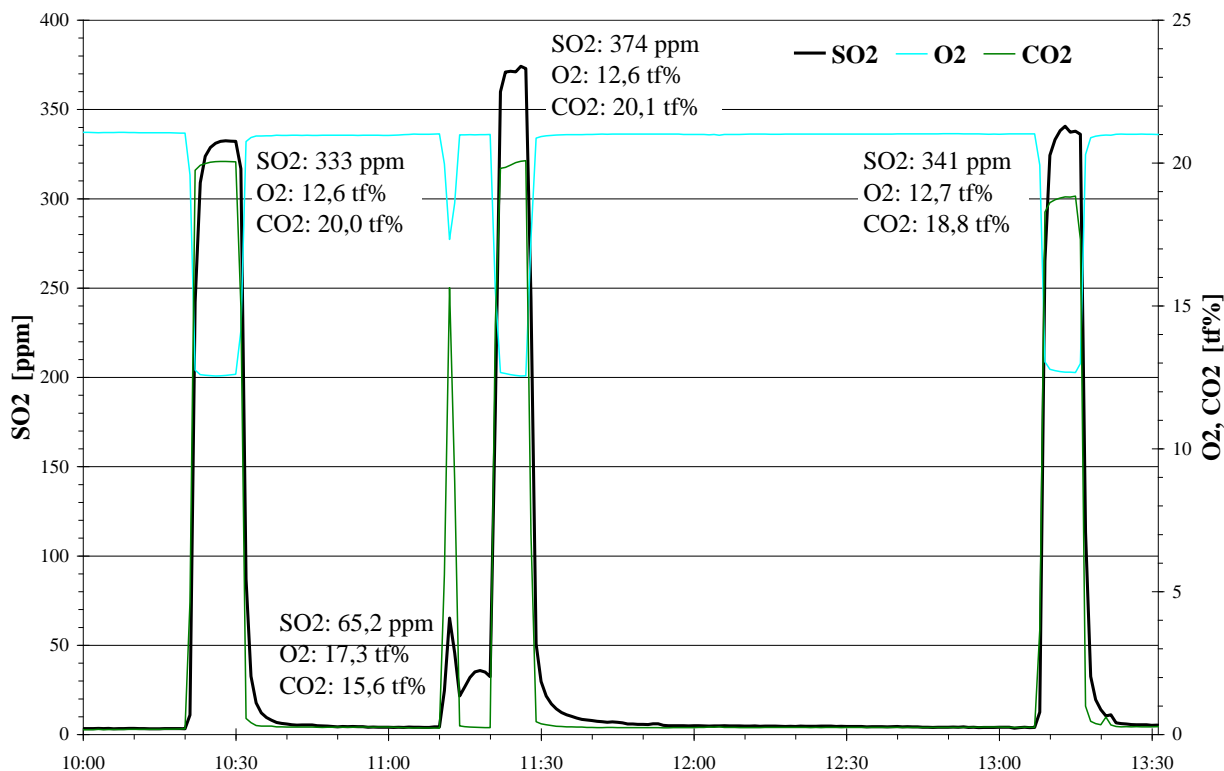
A/ üzemállapot



B/ üzemállapot



C/ üzemállapot



A 3 üzemállapotban mért minták SO₂ koncentrációja alapján számolt kéntartalmat, H₂S-ként kifejezve (273 K hőmérsékleten és 101,3 kPa nyomáson), az alábbi táblázatban foglaltuk össze. Fontos megjegyezni, hogy így a módszer kén-hidrogénként határozza meg az összes illékony egyéb kén vegyületet is (pl. SO₂, CS₂, COS, tiofén és egyéb szerves S-vegyületek).

A véggáz kén-vegyületek koncentrációja H₂S-ként megadva, mg/Nm³:

| Üzemállapot | Minta sorszáma | | | |
|-------------|----------------|--------|--------|---------------|
| | 1. | 2. | 3. | Átlag |
| A | 20 720 | 21 138 | 20 324 | 20 727 |
| B | 440 | 422 | 379 | 414 |
| C | 557 | 625 | 571 | 584 |