



Herausforderung

Die Bestimmung des gesamten Fluorids (TF) und Chlorids (TCl) in Kohle erfordert die Verbrennung bei hohen Temperaturen unter pyrohydrolytischen Bedingungen und damit ein spezielles Aufschlussystem mit Wasserdosiereinheit.

Lösung

Mit Hilfe des thermischen Aufschlussystems ICprep kann eine vollständige Umsetzung aller in Kohle enthaltenen Fluor- und Chlorverbindungen sichergestellt werden.

Zielpublikum

Kohle- und Kraftwerkslabore, Auftragslabore für Brennstoffanalytik

Probenaufschluss für die Bestimmung von Fluor und Chlor in Kohle gemäß ASTM D8247

Einleitung

Auch in Zeiten der Energiewende und des Klimaschutzes werden weltweit noch sehr viele Kohlekraftwerke (> 2.400) zur Wärme- oder Stromerzeugung betrieben. Kohle als Energielieferant ist nahezu überall auf unserer Erde verfügbar.

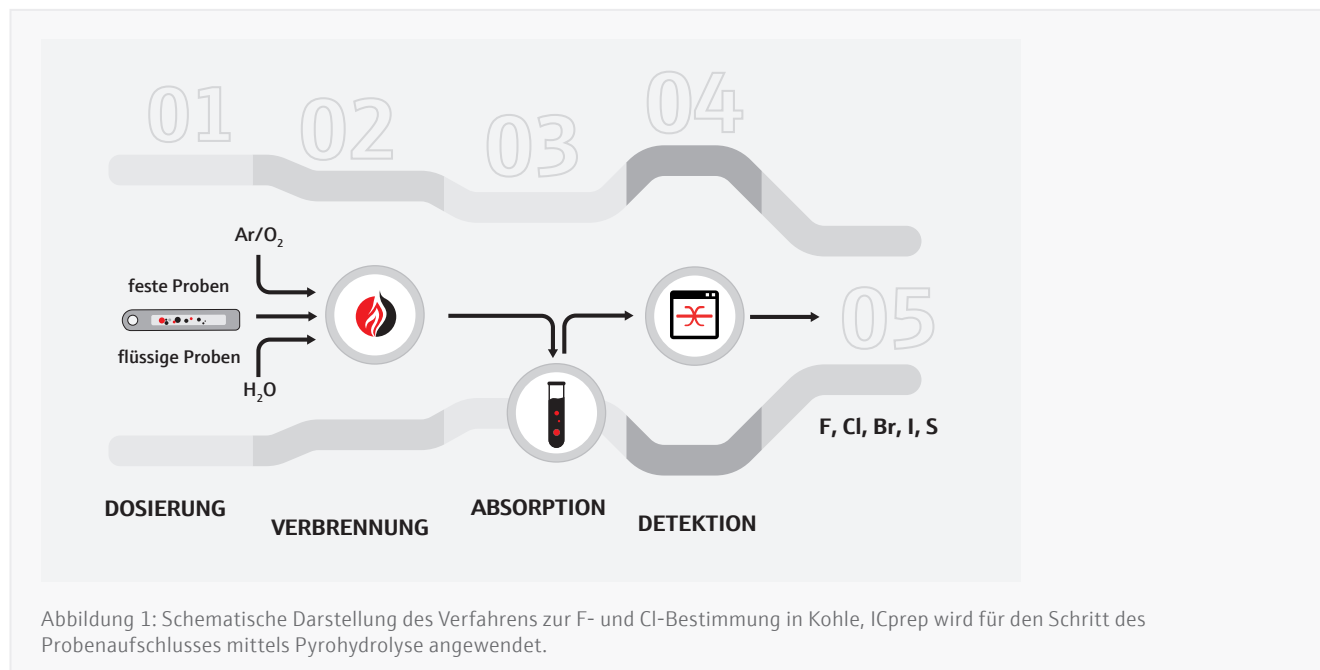
Kohle enthält neben dem Hauptelement Kohlenstoff auch Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff in Form von komplexen Kohlenstoffverbindungen sowie mineralische Bestandteile, die nach der Verbrennung als Asche zurückbleiben. Zu den mineralischen Elementen zählen u.a. Fluor und Chlor, die aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften zu den unerwünschten Elementen zählen. Während der Verbrennung entstehen daraus Fluor- und Chlorwasserstoff (HF und HCl), die einerseits zu Emissionen und Belastungen für die Umwelt führen können und andererseits in Verbindung mit bei der Verbrennung gebildetem Wasser auch die technischen Anlagen schädigen können. Deshalb werden neben anderen Elementgehalten auch die

Konzentrationen an Fluor und Chlor in Kohle überprüft, um frühzeitig Gegenmaßnahmen einleiten zu können. In der ASTM D8247^[1] ist ein Verfahren zur TF- und TCl-Bestimmung in Kohle beschrieben, welches den pyrohydrolytischen Hochtemperaturaufschluss bei > 950 °C mit einer nachfolgenden ionenchromatographischen Bestimmung der Anionen Fluorid und Chlorid kombiniert. Dafür kann ein sogenanntes CIC-System (Combustion-Ion Chromatography) genutzt werden, die Verwendung separater Systeme für Aufschluss (Ofen) und Nachweis (Ionenchromatograph - IC) ist ebenso möglich. Bei der Kohleverbrennung entstehen gasförmige Produkte, die in einer wässrigen Absorptionslösung aufgefangen werden. Aus dieser Lösung wird im Anschluss ein Aliquot auf die Trennsäule der IC gegeben. Von entscheidender Bedeutung für eine vollständige Umsetzung aller Fluor- und Chlorverbindungen während der Verbrennung und für eine verlustfreie Überführung in

die Absorptionslösung ist eine geregelte Wasserdosierung während des Oxidations-bzw. Mineralisierungsprozesses. Dabei wird das Wasser in konstanter Menge dem Trägergas Sauerstoff beigemischt.

In Übereinstimmung mit ASTM D8247^[1] können alle im Temperaturbereich von 950 °C bis 1.100 °C arbeitenden Öfen bzw. Aufschlussysteme für die Fluor- und Chlorbestimmung eingesetzt werden, die eine geregelte Wasserdosierung während der Verbrennung gestatten und die Absorption der Messgase in einer wässrigen Vorlage ermöglichen. So zum

Beispiel auch speziell für die Pyrohydrolyse aufgerüstete Elementaranalysatoren oder das in der vorliegenden Schrift beschriebene ICprep-System. Die Trennung von Aufschluss und Detektion erhöht die Anwendungsflexibilität und Auslastung gegebenenfalls bereits vorhandener Systeme. Die nachfolgend präsentierten Messungen wurden mit einer ICprep automatic und einem unabhängig betriebenen Ionenchromatographen durchgeführt, um die normkonforme Eignung des Aufschlussystems für die Bestimmung von TF und TCl in Kohle zu demonstrieren.



Materialien und Methoden

Für die Bestimmung des TF und TCl in Kohle- und Flugascheproben wurden zwei Systeme eingesetzt:

- Hochtemperatur-Aufschlussystem ICprep automatic - für die Verbrennung der Proben unter pyrohydrolytischen Bedingungen und für die Absorption der Messgase (HF und HCl) im integrierten Fraktionssammler
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor – für die Detektion der Fluorid- und Chloridionen

Dank der Entkopplung von Verbrennung (ICprep) und Detektion (IC) konnten die jeweiligen Bestimmungsschritte zeitlich flexibel ohne Warte- oder Stillstandzeiten durchgeführt werden.

Proben und Reagenzien

- 2 Kohleproben, davon ein CRM BCR 460
- 1 Flugasche-Probe, CRM BCR 038

Probenvorbereitung

Sämtliche Proben wurden vor deren Verbrennung im Trockenschrank bei 105 °C ± 3 °C für ca. 4 Stunden getrocknet und im Anschluss im Exsikkator aufbewahrt. Die getrockneten Proben wurden in Quarzglasschiffchen eingewogen (m = 10-30 mg) und auf dem Tablett des Probengebers MMS (Multi Matrix Sampler) der ICprep platziert.

Geräte- und Methodenparameter

Die vorbereiteten Proben wurden automatisch mit Hilfe des ABD (Automatic Boat Drive) der Verbrennung zugeführt. Der Verbrennungsprozess lief in zwei Phasen ab, wobei in der ersten Phase die flüchtigen Probenbestandteile in einem Argonstrom verdampft wurden, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Prozessphase wurden alle verbleibenden Probenbestandteile in reinem Sauerstoff quantitativ mineralisiert und zu HF und HCl umgesetzt. Hierbei

sorgte der integrierte Flammensensor für eine sichere und vollständige Verbrennung. Der Flammensensor macht eine zeitaufwändige Methodenentwicklung und Erstellung von Probenzuführungsparametern überflüssig. Während des gesamten Verbrennungsprozesses sorgte eine hochauflösende Spritzenpumpe für eine geregelte und konstante Wasserdosierung. Die gebildeten gasförmigen Analyten Fluor- und Chlorwasserstoff wurden in einer wässrigen Lösung absorbiert. Diese Absorptionslösung wurde ebenfalls mit Hilfe einer Spritzenpumpe in ein Sammelgefäß (15 ml-Zentrifugenröhrchen) des integrierten Fraktionssammlers vor Beginn der Messung vorgelegt. Integrierte Spülprozesse sorgten für eine vollständige Überführung der Analyten und für verschleppungsfreies Arbeiten.

Table 1: Prozessparameter an der ICprep automatic

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
O ₂ Haupt-Fluss	300 ml/min
Ar Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Nachverbrennungszeit	300 s
Wasserdosierung	0,2 ml/min
Absorbervorlage	2 ml
Nachspülvolumen	1 ml

Ergebnisse und Diskussion

Um die Eignung des ICprep-Aufschlussystems zu demonstrieren, wurden neben einer Kohleprobe zwei geeignete Referenzmaterialien verbrannt und im Anschluss mit einer IC analysiert. Hierfür wurden die einzelnen Absorptionslösungen aus dem Fraktionssammler nach der Verbrennung mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Neben einem Kohle-Referenzmaterial BCR 460, welches eine zertifizierte Fluorkonzentration (225 mg/kg $\pm$ 8 mg/kg) und einen indikativen Chlorwert (59 mg/kg $\pm$ 18 mg/kg) aufwies, wurde ein weiteres Referenzmaterial, Flugasche aus Kohle BCR-038, untersucht. Dieses Material wies sowohl für Chlor (323 mg/kg $\pm$ 22 mg/kg) als auch für Fluor (538 mg/kg $\pm$ 13 mg/kg) zertifizierte Werte auf.

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Proben sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der TF- und TCI-Bestimmung

Proben-bezeichnung	TF [mg/kg], TCI [mg/kg], Messung 1	TF [mg/kg], TCI [mg/kg], Messung 2	TF [mg/kg], TCI [mg/kg], Messung 3	TF [mg/kg], TCI [mg/kg], Mittelwert	SD TF [mg/kg] SD TCI [mg/kg]	WFR TF [%] WFR TCI [%]
Kohle (BCR 460)	231	215	230	225	9,0 (4,0 % RSD)	100
	48	49	54	50	3,2 (6,4 % RSD)	85
Kohle	123	127	131	127	4,0 (3,1 % RSD)	
	15	17	18	17	1,5 (8,8 % RSD)	
Flugasche (BCR 038)	531	529	534	531	2,5 (0,5 % RSD)	99
	327	318	314	320	6,7 (2,1 % RSD)	99

Die Messwerte der Fluorbestimmung für das Kohle-Referenzmaterial weisen im Mittel eine sehr gute Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert von 225 mg/kg auf, die Wiederfindung beträgt 100 %. Die erzielte relative Standardabweichung beträgt 4 %. Für dasselbe Referenzmaterial war eine indikative, also nicht zertifizierte, Chlorkonzentration angegeben, die mit 85 % Wiederfindungsrate (WFR) bestätigt werden konnte.

Für das zweite Referenzmaterial CRM (Flugasche aus Kohle) konnten die beiden zertifizierten Elementgehalte für Fluor und Chlor ebenfalls sehr gut mit jeweils 99 % wiedergefunden werden. Auch die Reproduzierbarkeit der Messwerte war mit 0,5 % RSD bzw. 2,1 % RSD hervorragend.

Sämtliche erzielte Ergebnisse bestätigen, dass mit Hilfe der ICprep Kohleproben und verwandte Materialien gemäß ASTM D8247^[1] vollständig aufgeschlossen und absorbiert werden können. Damit legt das Aufschlussystem ICprep die Grundlage für belastbare und reproduzierbare Ergebnisse der Fluor- und Chlorbestimmung.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der ICprep ist der Aufschluss für die Fluor- und Chlorbestimmung gemäß ASTM D8247^[1] einfach und kosteneffizient durchführbar. Gerade bei geringerem Probenaufkommen, welches die Anschaffung eines preisintensiven gekoppelten CIC-Systems (Combustion-Ion Chromatography) noch nicht rechtfertigt, kann ein eigenständiges pyrohydrolytisches Aufschlussystem von Vorteil sein. Ein bereits im Labor vorhandener Ionenchromatograph (IC) kann dann jederzeit mit den aufgeschlossenen Proben (angereicherte Absorptionslösungen) bestückt werden und hierdurch gegebenenfalls eine höhere Auslastung erfahren. Neben der ICprep kann der beschriebene Aufschluss auch mit einem AOX-Analysator multi X 2500 oder einem Elementaranalysator multi EA 5X00 durchgeführt werden, wenn diese mit einem entsprechenden Kit für die Pyrohydrolyse und Absorption ausgerüstet werden. So können auch diese Analysatoren für die Fluor- und



Chlorbestimmung nutzbar gemacht und die Auslastung damit gesteigert werden. Die ICprep kann außerdem mit einem Keramik-Verbrennungsrohr betrieben werden, was vor allem bei der Analyse von alkali- und erdalkalireichen Proben von Vorteil sein kann.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3.1: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien - Vollautomatisierte Lösung

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
ICprep automatic	450-300.102	flexibles System für den Probenaufschluss mittels pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung
Feststoff-Kit für MMS	450-300.034	MMS Zubehör zur automatischen Dosierung von Feststoffen
Schiffchen-Sensor	450-889.204	Sensor für den MMS, für zusätzliche Sicherheit beim Aufschluss von salinen Proben
multiWin Software	450-011.803	Steuersoftware

Tabelle 3.2: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien - Aufrüstung eines Bestandsgerätes

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
Erweiterungskit ICprep basic	450-300.110	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung, Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte Inklusive automatisierter Sammlung der Proben mittels Fraktionssammler
	oder	
Erweiterungskit ICprep automatic	450-300.111	
multiWin 5 Upgrade	450-011.804	Upgrade einer existierenden multiWin-Version, für die Nutzung der ICprep Funktion

Referenzen

[1] ASTM D8247 „Standard test Method for Determination of Total Fluorine and Total Chlorine in Coal by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography Detection“

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
 Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.