

WPLYW ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH
NA PRZEWODNICTWO ELEKTROLITYCZNE
WYBRANYCH ROZTWORÓW

KRYSTIAN LEONARD CHRZAN¹, ANNA ZWOŹDZIAK²

¹ Politechnika Wroclawska, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw

² Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska,
Wybrzeże Wyspiańskiego, 2750-370 Wroclaw

KOMUNIKAT

Keywords: conductivity, SO₂, CO₂, outdoor insulators.

IMPACT OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS ON THE CONDUCTIVITY
OF SELECTED ELECTROLYTIC SOLUTIONS

Conductivity measurements of distilled water and some electrolytic solution due to the SO₂ and CO₂ absorption have been performed in the laboratory and on the site. CO₂ has been found to cause a decrease in the conductivity of alkaline solutions and an increase in that of CaCO₃ and MgCO₃ aqueous suspensions. The importance of the direct SO₂ absorption was proved to be limited to the zones of extremely high concentrations of this gas in the ambient air.

Streszczenie

Wykonano pomiary przewodnictwa wody destylowanej oraz wybranych roztworów elektrolitycznych w wyniku absorpcji SO₂ i CO₂ w warunkach laboratoryjnych i polowych. Stwierdzono, że CO₂ powoduje spadek przewodnictwa roztworów alkalicznych a wzrost przewodnictwa wodnych zawiesin CaCO₃ i MgCO₃. Wykazano, że absorpcja SO₂ ma znaczenia tylko w obszarach o wysokim stężeniu tego gazu w powietrzu.

WPROWADZENIE

Udział gazów w globalnej emisji zanieczyszczeń jest duży, a ich stężenie w powietrzu niejednokrotnie porównywalne z koncentracją pyłu zawieszzonego [5]. Wiadomo jest, że zarówno zanieczyszczenia gazowe, jak i pyłowe wpływają na zmianę przewodnictwa elektrolitycznego roztworów wodnych, a ma to istotne znaczenie w przypadku powierzchni izolatorów elektroenergetycznych.

Oddziaływanie gazów, zwłaszcza SO_2 , CO_2 , NO_x , na izolację napowietrzną może być pośrednie – poprzez kwaśne opady atmosferyczne lub bezpośrednie – wskutek absorpcji gazów przez wilgotną warstwę obecną na powierzchni izolatorów [2]. Choć problem ten jest już od dawna badany [1], to jednak brak jest ilościowych danych. W związku z tym w pracy podjęto próby analizy bezpośredniego oddziaływania SO_2 i CO_2 na zmiany przewodnictwa elektrolitycznego wody destylowanej i wybranych alkalicznych roztworów. Wyniki te odnieść można do wodnych roztworów na powierzchni izolatorów elektroenergetycznych.

METODYKA BADAŃ

Pomiary przewodnictwa wykonywano w naczyniu konduktometrycznym, w którym wysokość słupa cieczy wynosiła 0,7 mm, umieszczonym w hermetycznej komorze o objętości $0,4 \text{ m}^3$. Na przeciwległych ściankach naczynia znajdowały się platynowe elektrody, dołączone do konduktometru laboratoryjnego N 572. Stałą naczynia wyznaczono za pomocą pomiaru przewodnictwa roztworu wzorcowego KCl. Stężenie SO_2 w komorze ustalono przez spalenie odpowiedniej naważki siarki w metalowym naczyniu, które podgrzewano elektrycznie. Wskutek podgrzewania metalowego naczynia i spalania siarki, temperatura w komorze wzrastała o ok. 3°C .

Pomiary polowe wykonano w punktach usytuowanych w różnych strefach zanieczyszczenia, tj. w atmosferze miejskiej (Wrocław), w pobliżu elektrowni opalanej węglem kamiennym (Czechnica) przy stacji elektroenergetycznej i przy hucie miedzi (Głogów I). Do dwóch identycznych naczyń o powierzchni 60 cm^2 wlewano 500 cm^3 wody destylowanej. Jedno naczynie pozostawiało otwarte, natomiast drugie umieszczano w specjalnym filtrze, chroniącym próbkę przed deszczem i pyłem a umożliwiającym swobodny przepływ gazów. Po 30 dniach, uzupełniano ilość wody do $0,5 \text{ dm}^3$ i mierzyli zmiany przewodnictwa.

WYNIKI

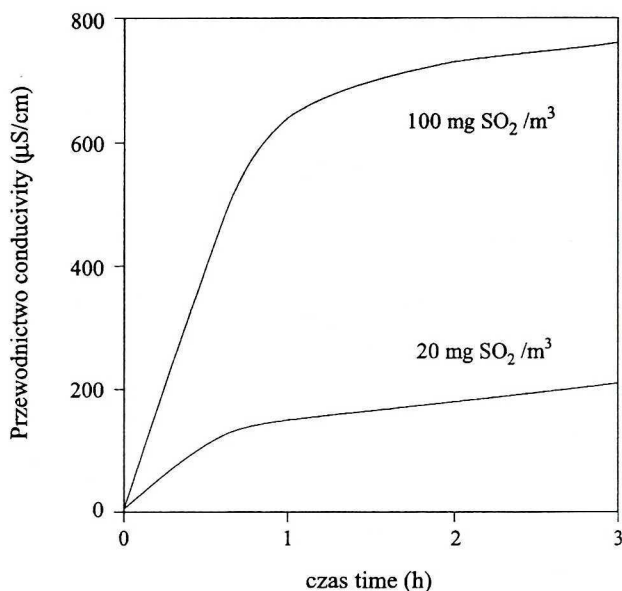
ABSORPCJA SO_2 I CO_2 PRZEZ WODĘ DESTYLOWANĄ

Na rysunku 1 przedstawiono wzrost przewodnictwa wody destylowanej w czasie dla dwóch wartości stężeń SO_2 w gazie wewnątrz komory: 20 i 100 mg/m^3 . Najszybsze zmiany przewodnictwa obserwuje się w pierwszej godzinie testu.

Dla niskich stężeń (gdą stała dysocjacji kwasu siarkowego IV, zgodnie z prawem Ostwalda, jest równa 1) tylko część rozpuszczonego SO_2 reaguje z wodą. Całkowitą rozpuszczalność w wodzie można przedstawić następującym wzorem empirycznym [3]:

$$g = 1,63p + (1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 1,63p)^{1/2} \quad (4)$$

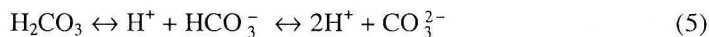
We wzorze tym, składnik 1,63p dotyczy niezdisocjowanej części SO_2 a reszta odpowiada części zdysocjowanej, odpowiedzialnej za wzrost przewodnictwa wody. Całkowita ilość rozpuszczonego SO_2 zależy nie tylko od temperatury, ale i od odczynu. Jeżeli pH zmienia się w granicach od 1 do 8, ilość rozpuszczonego gazu wzrasta o kilka rzędów wielkości [3].



Rys. 1. Wzrost przewodnictwa wody destylowanej w wyniku absorpcji SO₂ w temperaturze 16°C, dla stężenia SO₂ w powietrzu wynoszącego 20 lub 100 g/m³

The increase in conductivity of distilled water due to the SO₂ absorption at 16°C, at concentrations of 20 and 100 mg/m³

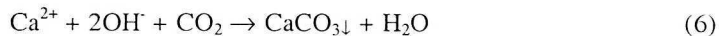
Rozpuszczalność CO₂ w wodzie jest również związana, podobnie jak w przypadku SO₂, z jego dwustopniową dysocjacją elektrolityczną



i zależy od pH roztworu. Dla pH poniżej 5 przyjmuje się, że CO₂ podlega tylko procesowi fizycznego rozpuszczania. Mimo tego, że stężenie CO₂ w powietrzu jest znacznie wyższe niż SO₂, jego wpływ na przewodnictwa wody destylowanej jest bardzo mały. Wynika to z faktu, że stałe dysocjacji kwasu węglowego są kilka rzędów niższe niż kwasu siarkowego IV.

ABSORPCJA CO₂ W ROZTWORACH ELEKTROLITYCZNYCH

Warstwa elektrolitycznego roztworu na zewnętrznych przewodach izolacyjnych, zależnie od swego składu chemicznego może wykazywać większą zdolność do absorpcji gazów niż woda destylowana i w związku z tym może zmienić się przewodnictwo roztworu. Zachodzi to wówczas, gdy absorbowany gaz reaguje z elektrolitem. CO₂ jest absorbowany przez roztwory alkaliczne, np. przez wodorotlenek wapniowy w reakcji:

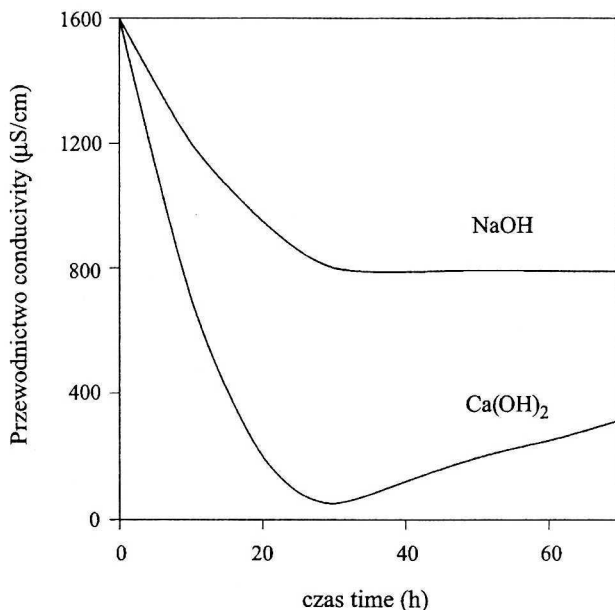


Tworzy się nierozpuszczalny węgiel wapniowy, powodujący spadek przewodnictwa roztworu Ca(OH)₂. Z kolei w reakcji z roztworem NaOH – dwa, bardzo ruchliwe jony OH⁻ są zastępowane przez mniej ruchliwy jon CO₃²⁻. W rezultacie przewod-

nictwo również zmniejsza się, ale w stopniu ponad dwukrotnie mniejszym niż w przypadku z $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

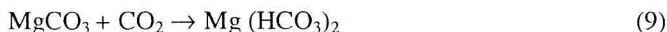


Zmiany przewodnictwa roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH w czasie przedstawiono na rysunku 2. Wartości te wyznaczono dla warstewki cieczy o grubości 0,7 mm w czystym powietrzu, zawierającym 0,04% CO_2 . Stężenie CO_2 w zanieczyszczonym powietrzu może być dziesiątki razy wyższe a grubość wilgotnej warstwy na izolatorze może być cieńsza od 0,7 mm. W takich warunkach opisywane reakcje mogą przebiegać znacznie szybciej niż jak to pokazano na rysunku 2.



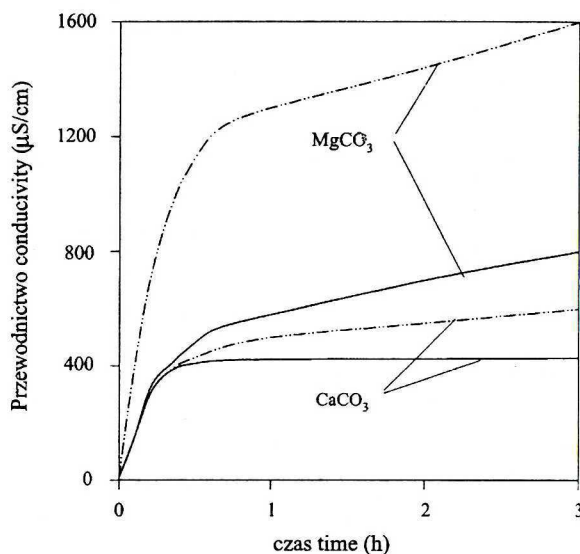
Rys. 2. Spadek przewodnictwa alkalicznego roztworu w wyniku absorpcji CO_2 z czystego powietrza
The decrease in the alkaline solutions conductivity due to the CO_2 absorption from polluted air

Absorpcja CO_2 przez roztwory CaCO_3 i MgCO_3 powoduje natomiast wzrost przewodnictwa wskutek reakcji tworzenia się uwodnionych węglanów o większej rozpuszczalności.



W czystym powietrzu przewodnictwo roztworu CaCO_3 wzrasta z 30 do prawie 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a roztworu MgCO_3 do 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przy 10-krotnie wyższym stężeniu CO_2 , przewodnictwo roztworu MgCO_3 wzrasta dwa razy, natomiast roztworu CaCO_3 wzrasta tylko nieznacznie (Rys. 3).

Znaczenie opisanych reakcji może być znaczne, ponieważ zabrudzenia na izolatorach mogą zawierać aż 44% CaCO_3 , 4% MgCO_3 [4] a składników alkalicznych nawet



Rys. 3. Wzrost przewodnictwa nasyconych roztworów CaCO_3 i MgCO_3 z osadem spowodowany absorpcją CO_2 . Linia ciągła dotyczy przeciętnego stężenia CO_2 w powietrzu (0,04% obj.), a linia przerywana 10-krotnie wyższej

The increase in conductivity of saturated MgCO_3 and CaCO_3 solutions with sediment caused by CO_2 absorption. Full line corresponds to the normal concentration of CO_2 , dashed lines – to the ten times higher CO_2 concentration

do 70% [6]. Zatem węglany wapnia i magnezu, uważane często za nierozpuszczalne, mogą być uaktywniane dzięki absorpcji CO_2 z powietrza.

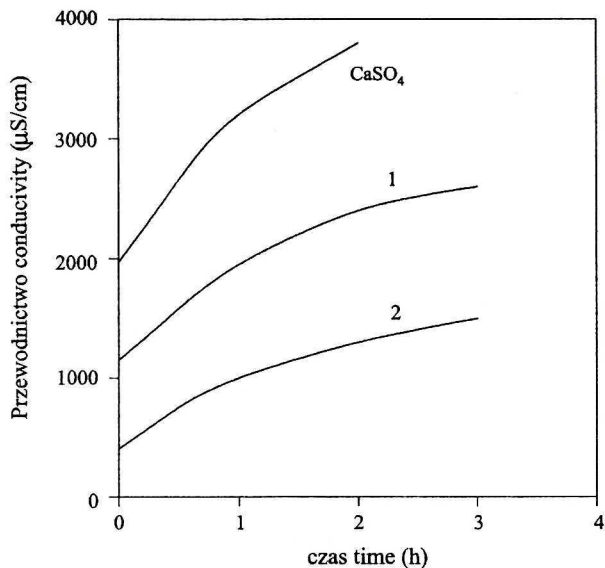
ABSORPCJA SO_2 PRZEZ WODNE ZAWIESINY PYŁÓW

Warstwa zanieczyszczenia na powierzchni izolatorów składa się z elektrolitycznego roztworu oraz z nierozpuszczalnych osadów. Osad może zawierać substancje, które mogą być rozpuszczone, jeśli zmieni się pH roztworu, np. wskutek absorpcji SO_2 . Dlatego też zbadano zmiany przewodnictwa roztworów zawierających zawiesiny pyłów pobrane w hucie miedzi, hucie żelaza i nasycony roztwór CaSO_4 (Rys. 4). Największą 3-krotny wzrost przewodnictwa po 4 godzinach zaobserwowano dla zawiesin pyłu z huty żelaza (z 400 do 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

PORÓWNANIE WPLYWU GAZU I PYŁÓW NA ZMIANY PRZEWODNICTWA WODY W WARUNKACH NATURALNYCH

Wyniki pomiarów przewodnictwa przeprowadzonych w różnych strefach zanieczyszczenia, tj. w obszarze miejskim, przy stacji elektroenergetycznej i przy hucie miedzi zestawiono w tabeli 1. W tabeli tej zamieszczono również średni dzienny opad pyłu oraz przewodnictwo wody destylowanej ekspozycyjnej na oddziaływanie SO_2 zawartego w gazie wewnątrz komory badawczej.

Na stacji elektroenergetycznej położonej w pobliżu elektrowni opalanej węglem kamiennym oraz w terenie miejskim, gdzie opad pyłu był tego samego rzędu, przewod-



Rys. 4. Wzrost przewodnictwa wodnych zawiesi pyłów z huty miedzi (1), huty żelaza (2) i nasyconego roztworu CaSO_4 w wyniku absorpcji SO_2 z powietrza o stężeniu 100 mg/m^3
 The increase in conductivity of aqueous suspensions of dust from copper smelter plant (1), ironworks (2) and saturated CaSO_4 , due to SO_2 absorption from air containing 100 mg/m^3

Tabela 1. Porównanie wzrostu przewodnictwa wody destylowanej ekspozowanej na oddziaływanie zanieczyszczeń atmosfery na różnych obszarach ze wzrostem przewodnictwa wody destylowanej ekspozowanej na oddziaływanie SO_2 zawartego w gazie wewnątrz komory badawczej

Comparison of the increase in conductivity of distilled water exposed to different pollution zones with the conductivity of distilled water from the chamber experiment

Miejsce	Place	Czas Time	Dzienny opad pyłu Daily dust precipitation	Wzrost przewodnictwa w Conductivity increase in	
				naczyniu w filtrze a vessel in filter	Naczyniu otwartym an opened vessel
		Dni Days	g/m^2	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$
Miasto Wrocław	City Wrocław	30	0,3	0,3	30
Stacja elektroenergetyczna	Distribution substation	30	0,6	0,8	60
Huta miedzi	Copper plant	30	3,5	400	530
Komora ze stężeniem SO_2 100 mg/m^3	Chamber with SO_2 concentration of 100 mg/m^3	3	-	600	-

nictwo wody liniowo wzrastało wraz z wielkością opadu. Odmienną sytuację stwierdzono przy hucie miedzi, gdzie przewodnictwo wody zależało w znacznym stopniu od absorpcji gazu przepływającego przez naczynie chronione filtrem. Przewodnictwo wody przy hucie miedzi, po miesiącu ekspozycji, było porównywalne z przewodnictwem

w naczyniu umieszczonym w komorze. Tak wysokie wartości mogą wskazywać na absorpcję SO_2 z powietrza.

WNIOSKI

CO_2 powoduje spadek przewodnictwa roztworów alkalicznych a wzrost przewodnictwa wodnych zawiesin CaCO_3 i MgCO_3 . Wskutek znacznej zawartości tych związków w osadzającym się pyłe na przewodach izolacyjnych i obecności CO_2 w powietrzu, procesy te mogą zwiększać narażenie zabrudzenia izolatorów napowietrznych w strefach uznawanych za czyste.

Bezpośredni wpływ SO_2 można uznać za ograniczony i odnieść go do stref o ekstremalnie wysokim stężeniu tego gazu, jakie może pojawiać się np. przy hucie miedzi.

Konieczne są dalsze badania wpływu temperatury i czasu na absorpcję SO_2 przez wodę i roztwory elektrolityczne. Jest to interesujące, ponieważ kwas siarkowy IV może utlenić się do kwasu siarkowego VI, co spowoduje gwałtowny wzrost przewodnictwa.

LITERATURA

- [1] Chrzan K.: *Conductivity of aqueous dust solution*, IEEE Trans. on Electrical Insulation, EI-22, 241–244 (1987).
- [2] Chrzan K.: *Wpływ wybranych właściwości osadów naturalnie zabrudzonych izolatorów na prąd upływu i napięcie przeskoku*, Praca doktorska, Politechnika Wroclawska 1987.
- [3] Danckwerts P. V.: *Gas-liquid reactions*, McGraw-Hill Book Co 1970.
- [4] Salaiman A. E.I., M.I. Quarashi: *Effects of contamination on the leakage current of inland desert insulators*, IEEE Trans. on Electrical Insulation, EI-19, 332–339 (1984).
- [5] Szał H., Z. Krzyżanowski: *Spatial distribution and trends in the atmospheric air pollution by fine dusts and SO_2 in Cracow*, Ochrona Powietrza, 9–22 (1985).