

Wrocław, 06.06.2018 r.

Od wody surowej, do pomiarów w wodzie ultraczystej – pomiary ciągłe i laboratoryjne Przegląd analizatorów ogólnego węgla organicznego w wodzie

Prowadzący

Mariusz Mielcarz

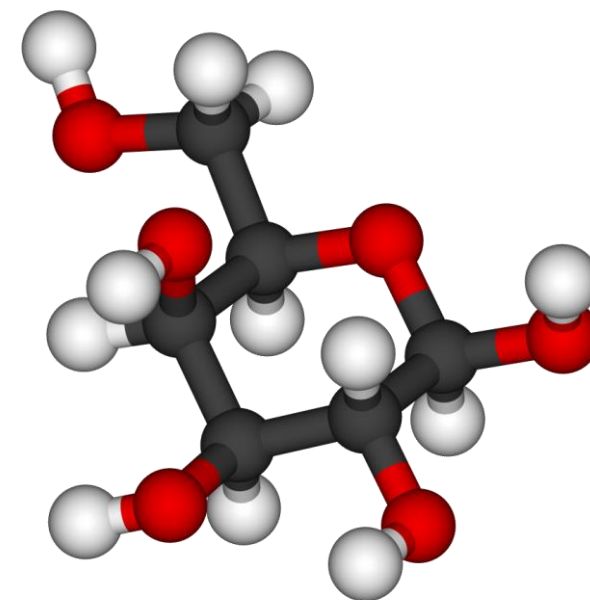


Everything You need to measure

Co to jest OWO (TOC)?



- **Ogólny węgiel organiczny** (ang. Total Organic Carbon, TOC) jest parametrem służącym do opisywania zanieczyszczeń organicznych (związków węgla).
- Zanieczyszczenia organiczne mogą pochodzić z rozmaitych źródeł, ponieważ związki „organiczne” to na przykład: cukry proste ($C_6H_{12}O_6$), dwucukry (sacharoza $C_{12}H_{22}O_{11}$), alkohol (np. C_2H_5OH), ropa naftowa, PCW, pochodne tworzyw sztucznych, benzochinon ($C_6H_4O_2$), mocznik CH_4N_2O , oleje, smary, rozpuszczalniki organiczne, itp.
- Substancje organiczne mogą pochodzić z wody zasilającej (z wody surowej) mogą to być
np. zanieczyszczenia biologiczne
- Substancje organiczne mogą być efektem wymywania lub złuszczenia różnych składników w systemie oczyszczania lub dystrybucji wody lub utworzenia się bio-filmu (złożonego z bakterii) w obiegu wodnym.



Pomiar węgla w wodzie



Pomiar: TOC, TC, TIC, VOC

- Total Carbon (Węgiel Ogólny) **TC** (OW)
- Total Inorganic Carbon (Ogólny Węgiel Nieorganiczny) **TIC** (OWN)
- Total Organic Carbon (Ogólny Węgiel Organiczny) **TOC** (OWO)
- Volatile Organic Carbon (Lotny Węgiel Organiczny) **VOC** (LWO)



Do czego służą pomiary OWO?



Na ogół zanieczyszczenia organiczne są związkami niejonowymi i jako takie nie są wykrywane w drodze standardowych pomiarów przewodności, dlatego pomiary przewodności w obiegach wody ultraczystej mogą nie wykazać wysokich wartości OWO wynikłych z wysokich stężeń zanieczyszczeń organicznych.

Możliwe skutki wysokich wartości OWO:

- Degradacja systemów oczyszczania wody (np. zapychanie membran RO, rur, wymienników),
- Zanieczyszczenie partii produktów farmaceutycznych,
- Uszkodzenie generatorów energii i pary,
- Mniejsza wydajność produkcji elementów półprzewodnikowych.



Gdzie i do czego służą pomiary OWO?



- **Woda pitna:** węgiel organiczny reaguje ze środkami chemicznymi przeznaczonymi do dezynfekcji, jak np. chlor w połączeniu ze związkami organicznymi może tworzyć produkty uboczne procesu dezynfekcji – chloryny, bromiany, które mogą być potencjalnie kancerogenne. Minimalizacja ilości węgla organicznego przed dezynfekcją może znacząco zmniejszyć narażenie społeczeństwa na te produkty.



- **Oczyszczalnie ścieków:** monitorowanie węgla organicznego na dopływie ułatwia kontrolę procesów w celu maksymalnego zwiększenia wydajności oczyszczalni, podczas gdy monitorowanie odpływu jest często wymagane przy odprowadzaniu do wód powierzchniowych.

Gdzie i do czego służą pomiary OWO?



- **Elektrownie:** ograniczanie potencjalnych źródeł związków korozyjnych może zapobiec kosztownym w naprawie uszkodzeniom drogiego sprzętu.
- **Zakłady farmaceutyczne:** woda jest najczęściej stosowanym składnikiem w produkcji leków. Przepisy ograniczają stężenie węgla organicznego, aby zapobiec wzrostowi szkodliwych bakterii.
- **Półprzewodniki:** woda ultraczysta jest stosowana w produkcji mikroprocesorów i układów scalonych. Ponieważ procesory i obwody stają się coraz mniejsze, woda musi pozostawać jak najczystsza, aby zapobiec uszkodzeniu tych drobnych układów



Limity OWO

Limit ogólnego węgla organicznego (OWO) dla poszczególnych gałęzi przemysłu:

- przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi: **< 30 mg/l**
(ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 24 lipca 2006)
- przemysł półprzewodników **< 1ppb C**
- przemysł farmaceutyczny **< 500ppb C**

- wytwarzanie energii i pary
(stacje uzdatniania wody, bloki energetyczne)

Polska Norma PN-EN 12952-12:2006 – 200ppb

Niemieckie VGB – VGB-S-010-T-00;2011-12.EN < 100 ppb

Amerykańskie EPRI – mówi również < 100ppb



Energetyka. Woda w warunkach nadkrytycznych



Szczególne właściwości wody w warunkach nadkrytycznych $T_k=374^\circ\text{C}$, $P_k=22,1\text{ MPa}$ pozwalają na pełnienie praktycznie każdej funkcji jako rozpuszczalnika, katalizatora, a także **utleniacza**.

Węgiel zawarty w substancjach organicznych utleniany jest do:

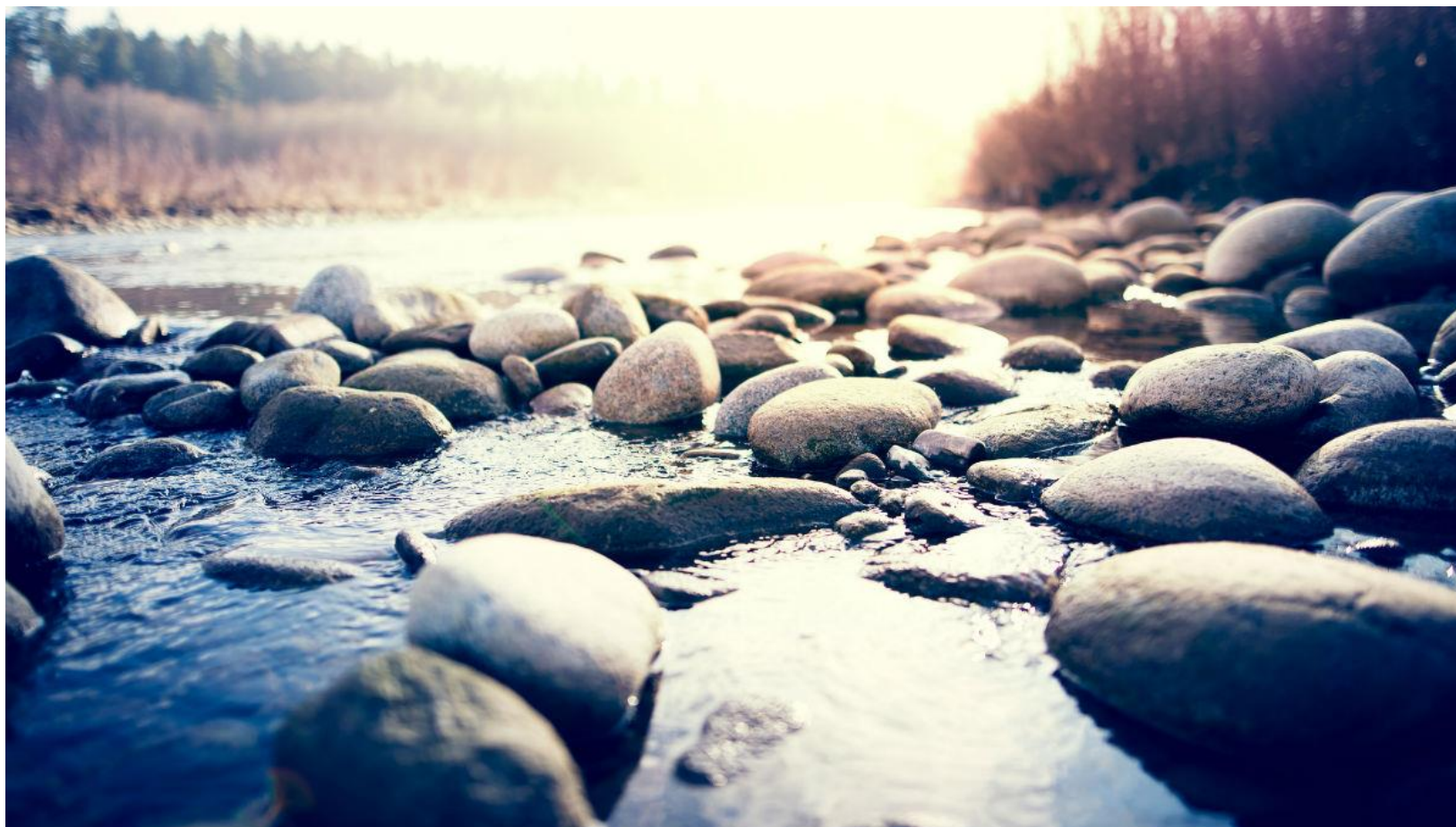
- **dwutlenku węgla** - zakwaszającego środowisko wodne,
- **wodoru** – powodującego korozję wodorową,
- **azotu związanego, azotu wolnego lub tlenku azotu**
- **pozostałych heteroatomów** (np. fluorowce, siarka) - tworzą odpowiednie **kwasy** lub **sole**

np.:

- Benzen: $\text{C}_6\text{H}_6 + 7,5\text{ O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Dioksyny (PCDD): $\text{Cl}_6\text{-C}_6\text{H}_2\text{-O}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-Cl}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 4\text{HCl}$
- Chloroform: $\text{CHCl}_3 + 0,5\text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{HCl}$

Wytyczne dla kotłów przepływowych (bez wskazania na kotły nadkrytyczne) określają wartość OWO na 0,2 mg/l; **(rekomendowane 0,1 mg/l)**.

Pomiar OWO w wodzie surowej



Temat modułu: Od wody surowej, do pomiarów w wodzie ultraczystej – pomiary ciągłe i laboratoryjne.
Przegląd analizatorów ogólnego węgla organicznego w wodzie

Pomiar OWO w wodzie surowej



- Przykładowe stężenia OWO (TOC) w różnych rodzajach wód:

TYP WODY	TOC [mg/dm ³] (całkowity węgiel organiczny)	DOC [mg/dm ³] (rozpuszczony węgiel organiczny)	POC [mg/dm ³] (wyplukiwalny węgiel organiczny)
Woda gruntowa	0,7	0,7	-
Woda morska	1,1	1,0	0,1
Woda pitna	2,0	-	-
Woda powierzchniowa (jeziora)	7,7	7,0	0,7
Woda powierzchniowa (rzeki)	8,0	5,0	3,0
Nieoczyszczone ścieki z gospodarstw domowych	200	80	120

Pomiar OWO w wodzie surowej



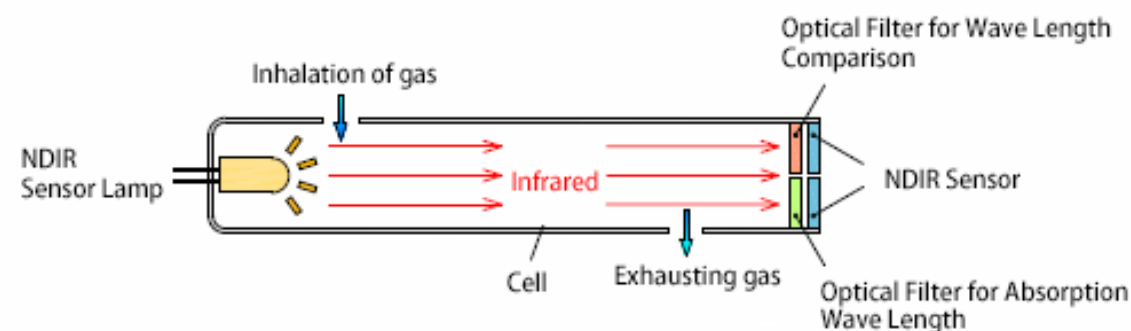
Charakterystyka wody surowej na przykładzie rzeki Mała Panew:

- Stosunkowo niskie zasolenie:
suma chlorków i siarczanów średnio wynosi 90 mg/dm^3 z przewagą siarczanów 67 mg/dm^3
- **Wartość przewodnictwa około $350\div 400 \mu\text{S/cm}$**
- Stosunkowo niska twardość węglanowa od $1,0$ do $1,8 \text{ mval/dm}^3$
- Bardzo duża zawartość związków organicznych ładunek organiki wahający się od 11 do $70 \text{ mg KMnO}_4/\text{dm}^3$
- **OWO: $6,1\div 29,0 \text{ mgC/dm}^3$**
- Temperatura wody waha się w granicach od $0,5\div 25^\circ\text{C}$
- Duża zmienność wartości pH, uzależniona od intensywności „zakwitów sinicowych” w zbiorniku Turawa - pH od $6,5$ do $11,0$

Pomiar OWO w wodzie surowej



- Automatyczny analizator OWO w wodzie surowej, wstępnie uzdatnionej, pitnej i w ściekach
- System filtracji wody surowej (cząstki stałe)
- Pomiar wymaga reagentów: kwas siarkowy H_2SO_4 + nadsiarczan sodu $Na_2S_2O_8$
- Pomiar CO_2 metodą NDIR

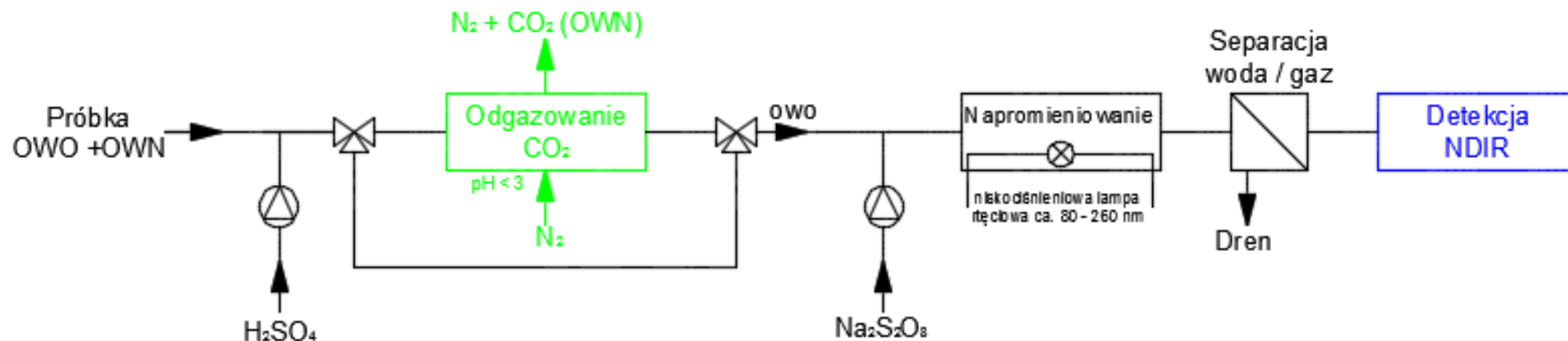


OWO=OW-OWN

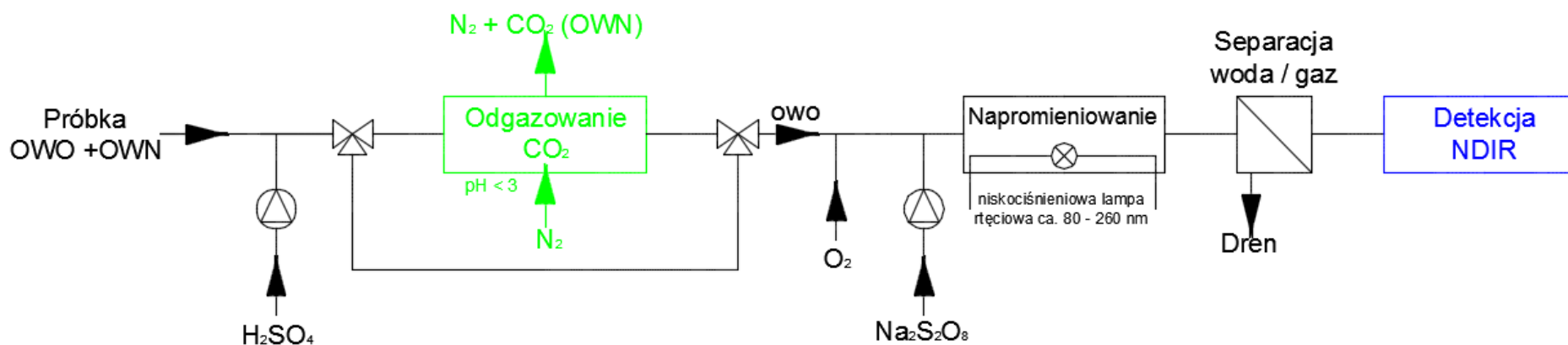
Opis metody pomiarowej



Oznaczanie OWO metodą niskotemperaturową UV z utlenianiem chemicznym



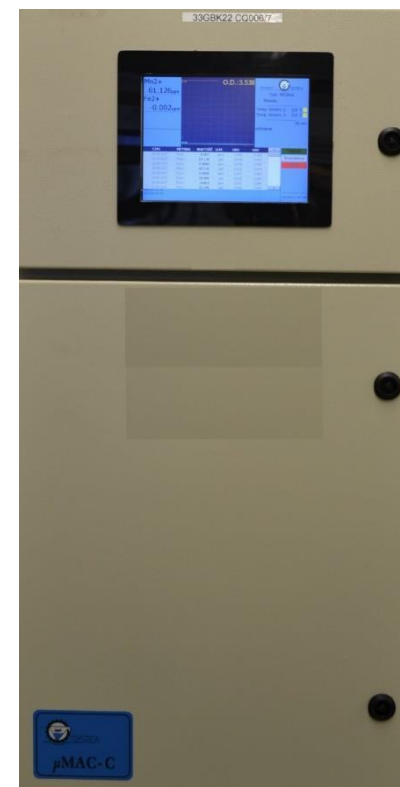
Oznaczanie OWO metodą niskotemperaturową UV z utlenianiem chemicznym + O_2



Pomiar OWO w wodzie surowej, skoagulowanej i po ultrafiltracji



- System filtracji wstępnej (opcja)
- Pomiar OWO poprzedzony pomiarem OWN
- Pobór próbki z naczynia przelewowego
- Zakres pomiarowy: 0-5/10/20 mg/l C maksymalnie do 100mg/l
- Automatyczne czyszczenie i kalibracja
- Próg detekcji: 0,05 mgC/L (50ppb)
- Dokładność +/- 5%
- Czas pomiaru: od 15 do 30 min
- Wielokanałowość: sześć kanałów pomiarowych lub więcej na życzenie



Systea μMac TOC

Analizator OWO – HACH Biotector



Biotector posiada możliwość pomiaru lub wyznaczenia wszystkich poniższych parametrów;

- Węgiel Ogólny - **OW** (TC)
- Ogólny Węgiel Nieorganiczny - **OWN** (TIC)
- Ogólny Węgiel Organiczny - **OWO** (TOC)
- Lotny Węgiel Organiczny - **LWO** (VOC)
- Całkowity Azot – **CA** (TN)
- Całkowity Fosfor – **CF** (TP)
- Chemiczne zapotrzebowanie tlenu - **ChZT** (COD)



HACH Biotector B3500C

Analizator OWO - HACH Biotector



- Zakres pomiarowy: 0 - 25 mg/L max do 100 mg/L
- Technologia dwuetapowego zaawansowanego utleniania (TSAO) zapewnia całkowite i pełne utlenienie próbki: od węgla organicznego do CO₂ i od związków azotu do azotanów
- Automatyczny tryb samoczyszczenia
- Analiza od 5,5 minuty w zależności od zakresu i aplikacji
- Podważalność 3% lub 0,03 mg/L
- Wymiana reagentów raz na 6 miesięcy (najniższy koszt utrzymania)
- Maksymalnie 2 kanały pomiarowe



HACH Biotector B3500C

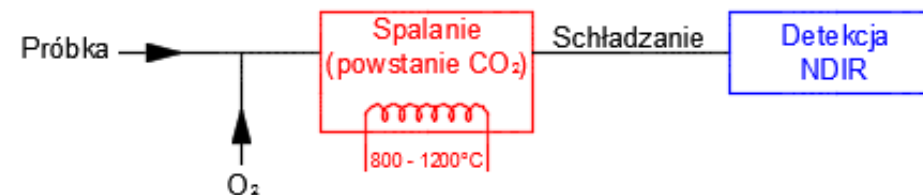
Inne metody mierzenia OWO:



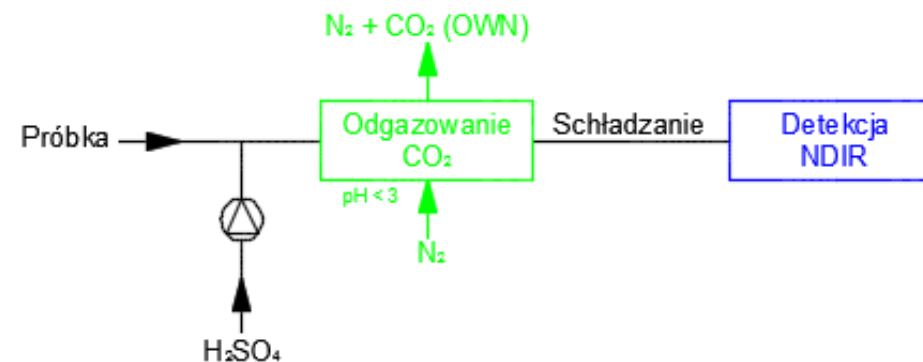
Utlenianie wysokotemperaturowe: 800-1200°C

- Umożliwia pomiar związków organicznych trudnych do utlenienia metodami niskotemperaturowymi
- W analizie przeszkadzają duże stężenia azotanów, chlorków, siarczanów i fosforanów oraz metale ciężkie które zatrują katalizator
- Usunięcie węglanów przez zakwaszenie i przepłukanie gazem nośnym powoduje utratę LWO
- Trudność pobrania niefiltrowanej próbki o odpowiednich rozmiarach cząsteczek sprawia, że dokładność tej metody mieści się pomiędzy 5 a 10%
- Czas odpowiedzi > 10 min
- Duże koszty eksploatacyjne

1) Pomiar **OW**



2) Pomiar **OWN**



3) Obliczenie stężenia OWO

$$\text{OWO} = \text{OW} - \text{OWN}$$

Inne metody mierzenia OWO

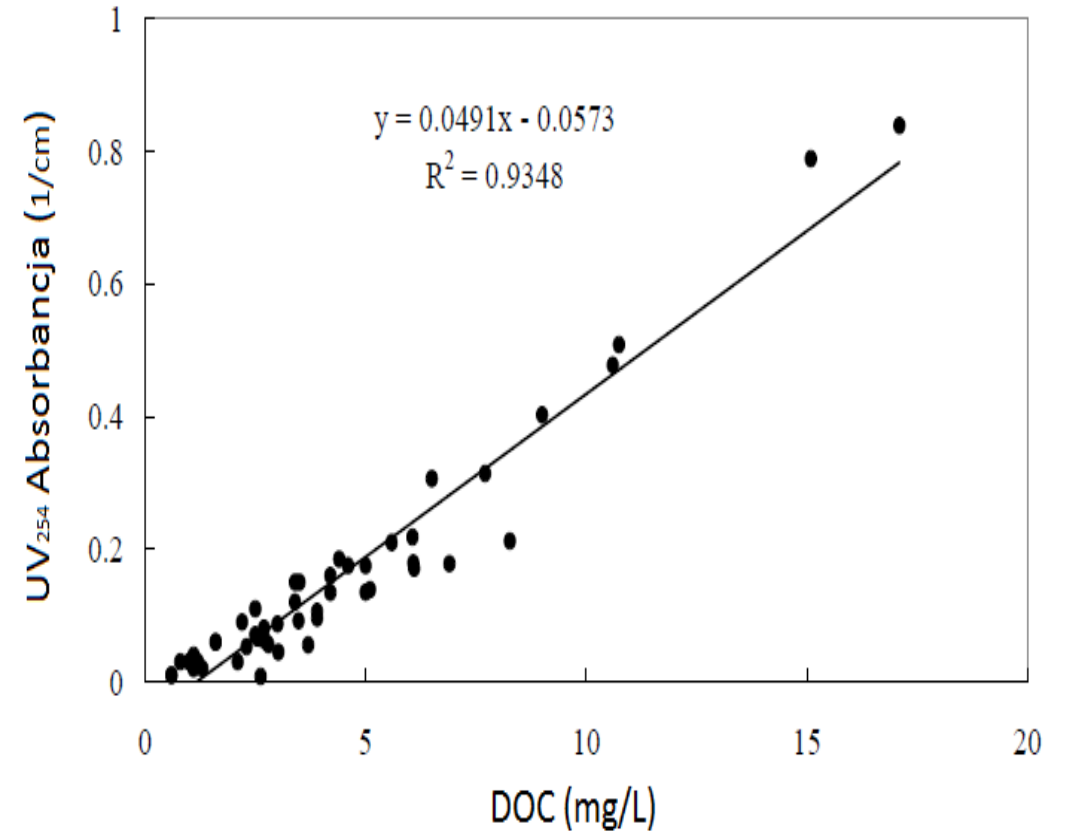


Bezpośrednia absorpcja UV 254

- Bezobsługowość i niskie koszty eksploatacyjne
- Czas odpowiedzi: kilka sekund
- Duży błąd pomiarowy, nawet do 30%



Sonda do pomiaru UV 254 - HACH UVAS



Zależność absorbancji od koncentracji OWO

Woda ultraczysta - SDW



Obróbka wstępna

- pompy wody filtrowanej
- filtracja wstępna
- instalacja podgrzewu wody filtrowanej
- dozowanie KMnO_4 (okresowo)
- ultrafiltracja ciśnieniowa (UF)
- zbiorniki wody filtrowanej

Demineralizacja

- pompy zasilające odwrócona osmozę
- odwrócona osmoza (RO) co najmniej dwu stopniowa

Demineralizacja końcowa

- wymienniki jonitowe wielokomorowe A-K

Instalacje pomocnicze wspólne

- pompownia wody zdemineralizowanej
- zbiorniki wody zdemineralizowanej

Wymagania stawiane wodzie zdemineralizowanej za wymiennikiem wielokomorowym



Lp.	Parametr	Jednostka	Wartość
1.	pH	[-]	7÷10
2.	Żelazo ogólne	[mgFe/dm ³]	≤ 0,01
3.	Miedź	[mgCu/dm ³]	≤ 0,003
4.	Krzemionka	[mgSiO ₂ /dm ³]	≤ 0,02
5.	Sód + Potas	[mgNa/dm ³]	≤ 0,01
6.	OWO	[mgC/dm ³]	≤ 0,2
7.	Przewodność właściwa mierzona w temp. 25°C	[μS/cm]	≤ 0,1

Analizator on-line OWO dla wody ultraczystej



- Zakres pomiarowy: 0 – 1000 ppb C
- Zakres przewodności wody:
 $< 10 \mu\text{S/cm}$ (0 - 100 ppb: $< 2 \mu\text{S/cm}$)
- Metoda pomiarowa: Foto-utlenianie próbki za pomocą lampy UV (185 nm i 254 nm)
- Całkowity brak reagentów i gazu nośnego



Analizator OWO HORIBA TOC HT-110

Analizator on-line OWO dla wody ultraczystej



- Pomiar ciągły w przepływie
- Wbudowany odgazowywacz próbki
- Wbudowany regulator przepływu:
20 to 200 ml/min
- Kalibracja i wymiana lampy UV raz w roku



Analizator OWO HORIBA TOC HT-110

Analizator laboratoryjny OWO - Hach QbD1200



Faza pierwsza usunięcie węgla nieorganicznego

- W obecności kwasu (H_3PO_4), węgiel nieorganiczny zamieniany jest na CO_2
- Komora reakcji przedmuchiwana jest azotem, aby wydobyć CO_2 i podać na detektor NDIR.

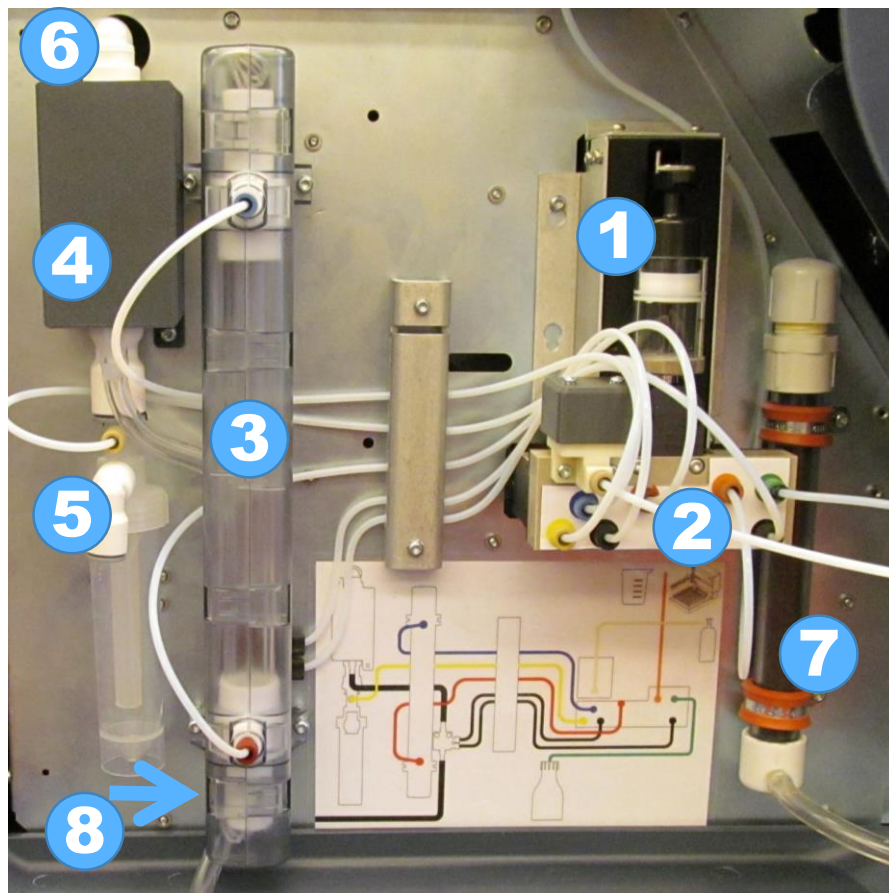
Faza druga: zamiana OWO na CO_2

- Po dodaniu nadsiarczanu amonu $NH_4S_2O_8$ i naświetleniu lampą UV węgiel organiczny zawarty w wodzie rozbijany jest na CO_2 .
- Ponownie komora reakcji jest przedmuchiwana azotem, a CO_2 podawane jest na detektor



Analizator laboratoryjny OWO
firmy HACH QbD1200

Analizator laboratoryjny OWO - Hach QbD1200



1. Pompa strzykawkowa
2. Blok zaworowy
3. Komora reakcji z lampą UV
4. Chłodnica Peltier'a
5. Separator gaz-ciecz (GLS)
6. Rurka do analizatora NDIR
7. Destruktor ozonu
8. Odływ próbki (za lampą UV)

Analizator laboratoryjny OWO - Hach QbD1200



Łatwy w obsłudze:

- tylko jeden reagent
- łatwa kalibracja (gotowy roztwór kalibracyjny)
czas trwania tylko 90min
- Niski koszt i zużycie reagentów
- Duży czytelny ekran dotykowy (10.4 cala)
- **Zakres pomiarowy: od 0,4ppb do 100ppm**
- Doskonała powtarzalność pomiarowa



Analizator laboratoryjny OWO -HACH QbD1200

Literatura



- Materiały własne
- M. Bodzek, K. Konieczny, E–czytelnia, „Uzdatnianie wody w energetyce”
- ULTRAPURE WATER, 2000, „Gospodarka wodna elektrociepłowni”.
- A. Tatarek, PWr Zakład Miernictwa i Ochrony Atmosfery, 2008, „Gospodarka wodna elektrociepłowni”.
- POLYMEN Ltd. Sp. z o.o., „Odwrócona osmoza”.
- Materiały ze stron internetowych producentów:
<https://www.hach.com>
https://www.horiba.com/en_en/