

DRAGANA Z. ČIČKARIĆ¹
JAGODA ČUČKOVIĆ²
LJUBINKA V. RAJAKOVIĆ¹

¹Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

²Termoelektrana "Nikola Tesla" B,
Obrenovac

NAUČNI RAD

543.34:628.16.046

ANALIZA TRAGOVA ANJONA U SISTEMU VODA-PARA U TERMOENERGETSKIM POSTROJENJIMA

Proizvodnja električne energije u termoelektranama podrazumeva korišćenje vode visokog kvaliteta. Visoki kvalitet vode može se postići pre svega proizvodnjom kvalitetne vode, a zatim održavanjem i kontrolisanjem strogo propisanih parametara.

Predmet rada je analiza tragova anjona u vodi u ciklusu voda–para primenom savremene instrumentalne metode visoke osetljivosti – metode supresivne jonske hromatografije (IC). Tehnika supresivne IC razvijena je za analizu tragova anjona (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-}) u uzorcima ultra čiste vode. Detektor električne provodljivosti sa kolonom za jonsku izmenu (IonPac AS14), samoregenerišući anjonski supresor (ASRS) i izokratična IC pumpa visokog pritiska uspešno su primenjeni za otkrivanje niskih koncentracija neorganskih anjona. Granice detekcije primenjenih metoda bile su: $<0,2 \mu g/l$.

Cilj rada bio je utvrđivanje optimalnog postupka za praćenje jonskih vrsta koje mogu inicirati korozione procese u sistemu voda–para.

Jonska hromatografija (IC) predstavlja univerzalnu analitičku tehniku za razdvajanje (separaciju) i kvantitativno određivanje jona. Najnovijim unapređenjima u izradi kolona, separaciji, detekciji i analizi podataka IC je postala pouzdana, osetljiva i jednostavna tehnika za detekciju širokog spektra jonskih vrsta.

Metoda direktnog injektiranja primenom velike injekcione petlje je razvijena za određivanje tragova anjona ($\mu g/l$ i niže). Hromatografski signal je bio pojačan povećanjem zapremine uzorka do $1000 \mu l$ sa zanemarljivim gubitkom u efikasnosti pika (povećanje širine pika tj. smanjenje visine pika). Sledeći parametri su bili optimizovani da bi se dobio minimalni nivo šuma: protok eluenta, provodljivost šuma, hemija supresora (prigušivača), specifična provodljivost, temperatura detektorske ćelije [1]. Ukupno vreme analize bilo je manje od 15 minuta, a granica detekcije metode za većinu ispitivanih jona bila je ispod $200 ng/l$ (ppt).

U ovim istraživanjima definisali smo "trag" kao koncentraciju supstance reda veličine $1 \mu g/l$ i niže.

Za određivanje jona srednjih koncentracija od nekoliko $\mu g/l$ do mg/l (ppb do ppm nivoa) jonskom hromatografijom, količina uzorka od $10-50 \mu l$ je dovoljna. Međutim, određivanje jona nižih koncentracija (ppb–ppt nivo) zahteva pretkoncentrisanje tragova tehnikom obogaćivanja. Obično se u praksi koristi tehnika *on-line* pretkoncentrisanja, gde se ispitivani analiti prethodno koncentrišu na posebnoj koloni u tzv. "strip jone" iz izmerene zapremine uzorka [2]. Ovim procesom koncentrisanja ispitivanih vrsta postiže se niža granica detekcije. Međutim, ovaj način pretkoncentrisanja ima nekoliko nedostataka. U poređenju sa tehnikom direktnog injektiranja, tehnika pretkoncentrisanja zahteva dodatnu posebnu kolonu za koncentrisanje jona. Neophodna je i pumpa za doziranje uzorka vode. Često se zahteva dodatna

razvodna cev (ventil) za prebacivanje kolone za koncentrisanje u položajima u i van *on-line* pozicije sa analitičkom kolonom. Takođe, potrebno je dodatno vreme pretkoncentrisanje. Efikasnost unošenja analita može biti problematična kada su u vodi prisutni aditivi. Ovo se dešava zato što se kompleksan matriks ponaša kao eluent i eluira ispitivane jone, te oni bivaju zadržani na koloni za koncentrisanje.

Zbog prethodno navedenih razloga, a u cilju što veće efikasnosti metode za analizu tragova jona, u ovom radu je korišćena tehnika tzv. direktnog injektiranja velike zapremine uzorka. Ovaj postupak ne zahteva prethodno pretkoncentrisanje uzorka. Ovde se koncentrisanje ispitivanog jona ostvaruje direktno, unošenjem veće zapremine uzorka, a to se postiže povećanjem petlje (injekcionog sistema). Ovaj postupak predstavlja značajno pojednostavljenu, a veoma pouzdanu metodu za analizu tragova jonskih vrsta.

Ovako razvijenom tehnikom mogu se pratiti tragovi jonskih zagađivača u ultra–čistim vodama, u koncentracijama ispod $0,1 \mu g/l$, kao što su i vode iz sistema voda–para termoelektrana.

Od suštinske je važnosti za termoelektrane da se prati prisustvo i kretanje jonskih nečistoća u različitim vodenim tokovima koji se koriste u procesu proizvodnje energije uključujući vodu za napajanje, vodu za kotao, paru i rashladnu vodu. Prisustvo korozivnih anjonskih vrsta kao što su hlorid i sulfat u tokovima procesne (tehnoške) vode čak i u niskim koncentracijama reda veličine $\mu g/l$ mogu dovesti do toga da delovi termopostrojenja od nerđajućeg čelika, kao što su generatori pare, cevi grejača i lopatice turbine, postanu podložni pucanju usled naponske korozije. Smanjeno prisustvo korozivnih jona u vodi za napajanje kotlova i u efluentu iz mašine za poliranje utiče da korozija različitih elemenata sistema bude manje izražena. Merenje jonskih nečistoća tokom procesa proizvodnje energije može omogućiti dragocene informacije u pogledu izvora kontaminacije, moguće stope nagomilavanja zagađivača i moguće brzine korozije, kao i veoma korisne i blagovre-

Adresa autora: D.Z. Čičkarić, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Karnegijeva 4

Rad primljen: Avgust 19, 2004

Rad prihvaćen: Decembar 20, 2004

mene podatke tokom puštanja u rad i zaustavljanja rada termoblokova. Pouzdano i precizno određivanje anjona u uzorcima vode termoelektrana na nivou tragova ($\mu\text{g/l}$ i ng/l) predstavlja izazovan analitički problem. Poslednjih godina, jonska hromatografija (IC) je postala nezamenljiva tehnika za rešavanje ovog problema zato što IC nudi jedinstvenu mogućnost za izdvajanje i identifikaciju pojedinih jonskih vrsta na nivou tragova.

INSTRUMENTALNA OPREMA

DIONEX DX-100 sistem za jonsku hromatografiju (Sunnyvale, CA, USA) koji ima sledeće delove:

- 1) Izokrasku pumpu (IP20)
- 2) Detektor provodljivosti (CD20)
- 3) Dionex PeakNet 5.1 hromatografski softver za kontrolu rada instrumenta i obradu podataka.

Za unošenje uzorka u jonski hromatografski sistem korišćen je plastičan špric za jednokratnu upotrebu zapremine 5 ml.

Povećanje petlje za uzorkovanje postignuto je ugrađivanjem u instrument PEEK (polietar-etar keton) cevčica, dužine 210 cm i prečnika 0,750 mm. Na ovaj način je obezbeđena zapremina petlje od 1000 μl .

EKSPERIMENTALNI USLOVI

Uslovljeno mogućnostima instrumenta kojim je realizovana hromatografska analiza, kao separaciona kolona za anjonsku razmenu, korišćena je kolona AS14 sa zaštitnom predkolonom AG14 i karbonat/bikarbonat i NaOH kao mobilne faze. Inače ova kolona je predviđena za brzo i efikasno izdvajanje jona fluorida, hlorida, nitrata, fosfata i sulfata iz uzorka. Za precizno određivanje ispitivanih anjona niskih koncentracija (od nekoliko $\mu\text{g/l}$ i niže) veoma je važno što je moguće više smanjiti šum bazne linije hromatograma kako bi se maksimalno pojačao signal analita. Da bi se pojačao signal analita, u injektor je tehnikom direktnog injektiranja velike zapremine, ubrizgano 1000 μl uzorka. Ovako velika zapremina uzorka nije izazvala neko značajnije povećanje širine dobijenih pikova ili pojave njihove asimetrije, jer kolona Ion Pac AS14 raspolaže dovoljnim kapacitetom jonske razmene. Pokazalo se da dalje povećanje zapremine koja se injektira nema većeg efekta na povećanje osetljivosti i granice detekcije jona. Pored navedenih prednosti ovaj postupak karakteriše i ekonomičnost i efikasnost, jer se direktnim injektiranjem velike zaremene uzorka eliminiše faza pretkoncentrisanja (koja zahteva upotrebu posebne kolone za koncentrisanje i značajno produžava vreme određivanja jona).

U tabeli 1 su prikazani uslovi pri kojima je realizovana hromatografska analiza anjona.

Da bi se smanjio šum bazne linije, korišćen je samoregenerišući anjonski elektrolitički supresor ASRS-4 mm. Tokom supresije se karbonatni eluent prevodi u slabu ugljenu kiselinu manje provodljivosti, dok se NaOH prevodi u vodu. Hidroksidni eluenti su idealni i za izokraskne uslove eluiranja u jonskoj hromatografiji jer se u

Tabela 1. Operativni parametri koji se koriste za separaciju anjona supresivnom jonskom hromatografijom pri izokraskim uslovima protoka eluenta [3]

Table 1. Operating parameters used for anion separation by suppressed ion chromatography with an anion-exchange column (IonPac AS4A-SC) under isocratic flow-rate conditions [3]

Anjonska hromatografija	
Kolone	Ion Pac AS14 Analitička kolona (4x250 mm) Ion Pac AG14 Zaštitna kolona (4x50 mm)
Eluenti	1) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 4,5 mM (3,5:1,0) 2) NaOH 1,0 mM
Protok eluenta	1 mL/min
Zapremina uzorka	1000 μL
Detekcija	Supresivna provodljivost
Raspon skale	3 μS (za eluent 1), 10 μS (za eluent 2)
Supresor	Anjonski samoregenerišući (ASRS), 4 mm
Struja supresora	50 mA

supresoru pretvaraju u vodu, a koncentracija hidroksida ima malo uticaja na provodljivost šuma. Prednost hidroksidnog eluenta (NaOH ili KOH) u odnosu na karbonatni ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$) je u tome što se tokom jonske supresije, NaOH prevodi u H_2O , a karbonat u H_2CO_3 , što doprinosi nižoj provodljivosti eluenta, a to znači boljoj provodljivosti analiziranih vrsta [4].

Posle uključivanja hromatografskog sistema i stabilizacije bazne linije, propušta se nekoliko puta demineralizovana voda sve dok se ne postigne ujednačen pik u tri probe za redom. Potom se injektira jedan od pripremljenih radnih standarda (više koncentracije), da bi se odredilo retenciono vreme za ispitivane anjone. Nakon toga pristupa se kalibraciji sa serijom pripremljenih radnih standarda.

REZULTATI I DISKUSIJA

Određivanje nitrata, fosfata i sulfata

Za određivanje ovih anjona kao mobilna faza korišćen je karbonatni eluent ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$), koji je i inače predviđen kao mobilna faza za kolonu AS14. Ispitivanja reproduktivnosti metode izvršena su na osnovu pet ponavljanja analize svakog pojedinačnog anjonskog standarda koji sadrži jone: F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} . Statistička obrada rezultata merenja koncentracije urađena je izračunavanjem relativne standardne devijacije, RSD. Relativna standardna devijacija za analizirane anjone bila je manja od 0,8% za retenciona vremena odnosno manja od 9% za površine i visine pikova.

S obzirom da se pik hloridnog jona ne može precizno odrediti sve do koncentracije 10,0 mg/l, zbog preklapanja sa nepoznatim pikom, a da linearnost i fluorida i hlorida nije zadovoljavajuća, eksperimentalni podaci koji su dobijeni za površine i visine pikova ova dva jona nisu dovoljno relevantni i nisu uzeti u razmatranje, pa se nisu statistički obradili. Ovi anjoni su analizirani primenom NaOH kao mobilne faze.

Preciznost, linearnost i granice detekcije

Granice detekcije za sve hromatografske analize izračunate su primenom "3 σ metode" [4,5].

Za proveru tačnosti metode, izvršeno je pet ponavljanja injektiranja anjonskog standarda najnižeg nivoa (0,1 $\mu\text{g/L}$). Standardno odstupanje ovih ponavljanja podeljeno je nagibom kalibracione krive radi procene vrednosti standardnog odstupanja (SDV) u jedinicama koncentracije. SDV je na kraju pomnožen odgovarajućom Student-ovom t-vrednošću (za 99% nivo pouzdanosti i za n-1 stepen slobode) za izračunavanje granice detekcije anjona. Tabela 2 pokazuje sve granice detekcije dobijene u ovim eksperimentalnim ciklusima IC. Iako su granice detekcije dobijene korišćenjem IC instrumenta DX-100 bile više od očekivanih, one su bile pogodnije za većinu analiziranih uzoraka. Rezultati nisu bili zadovoljavajući za hloride i fluorida, tako da se njihova analiza paralelno radila drugom tehnikom koja koristi NaOH kao eluent.

Tabela 2. Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za pet ispitivanih anjona sa $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ kao eluentom (n=5) [3]

Table 2. Method detection limits obtained for five analyte anions with the eluent $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (n=5) [3]

Vrsta anjona	MDL ^b ($\mu\text{g/L}$)	Korelacioni faktor r^2
Fluoridi	0,080	0,99269
Hloridi	0,160	0,97295
Nitrati	0,180	0,99837
Fosfati	0,230	0,99817
Sulfati	0,200	0,99826

^bMDL = (S.D.) x (t_{99%}), za n=5.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Metoda supresivne IC je primenjena za efikasnu separaciju i kvantifikaciju anjona pod izokratskim uslovima brzine protoka eluenta (konstantan sastav mobilne faze). Ova metoda je korišćena za hemijsku analizu neorganskih anjona pri koncentracijama od 0,1 do 500,0 $\mu\text{g/l}$. Korišćenjem kolone IonPac AS14, radnog eluenta koji sadrži 3,5 mM Na_2CO_3 i 1,0 mM NaHCO_3 , i primenom detekcije supresivne konduktivnosti dobijena je jednostavna, ekonomična, brza, precizna i visoko osetljiva tehnika za određivanje NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} -jona. Linearnost metode bila je zadovoljavajuća u okviru radnog opsega koncentracije ($r^2 > 0,99$). Utvrđene su granice detekcije 0,080, 0,160, 0,180, 0,200, i 0,170 $\mu\text{g/L}$ za F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} -jone. Međutim, ovaj postupak nije bio dovoljno selektivan za određivanje fluorida i hlorida, zbog prethodno istaknutih smetnji koje su pratile separaciju anjona karbonatnim eluentom.

Ovi problemi vezani za uticaj smetnji mogu se ukloniti korišćenjem novog DS-Plus supresora, zatim primenom elektrolitičke gradijacije eluenta kod novih

uređaja (EG40 eluent generator), koji omogućava automatsku gradijaciju eluenta (promena koncentracije i odnosa komponenti u mobilnoj fazi po zadatom vremenskom režimu) [4,5]. Novi DS-Plus supresor uklanja ugljenu kiselinu iz supresora, kada se kao mobilna faza koristi karbonat/hidrogenkarbonat, oslobađajući vodu kao produkt supresora, isto kao kada se kao mobilna faza koristi hidroksid [6]. Ugljena kiselina ima izvesnu provodljivost šuma, koja smanjuje osetljivost i otežava detekciju jona.

Ovakvo razvijena metoda, može da se koristi kao odgovarajuće analitičko sredstvo za kontrolu hemijskih nečistoća (posebno sulfata) u uzorcima vode i pare u termoelektranama. Ova nova primena jasno pokazuje veliki potencijal tehnike supresivne IC.

ODREĐIVANJE HLORIDA I FLUORIDA

U određivanju hlorida i fluorida primenjena je kolona IonPac AS14 sa zaštitnom predkolonom AG14 kao separaciona kolona za brzo i efikasno izdvajanje fluorida i hlorida. Prvi put je na ovoj koloni kao mobilna faza korišćen NaOH. Za precizno određivanje analiziranih jona niskih koncentracija reda veličine mg/l, presudno je maksimalno pojačati signal analita, a smanjiti šum bazne linije hromatograma. Da bi se pojačala reakcija analita, i u ovoj metodi je takođe postupkom direktnog injektiranja velike zapremine, ubrizgano 1000 ml uzorka. Takođe, ni u ovom slučaju nije uočeno nikakvo značajno povećanje širine pikova analita usled ubacivanja tako velike količine uzorka. Separacija je obavljena na 30°C, dakle na konstantnoj temperaturi da bi se obezbedilo konstantno vreme zadržavanja za ciljane analite. Analiza je rađena pri rasponu od 10 μS pune skale instrumenta i trajala je oko 15 minuta po jednom uzorku.

Preciznost, linearnost i granice detekcije

Zbog niskog šuma bazne linije, hromatografski pikovi ciljnih anjona mogli su se lako kvantifikovati. Na samom početku pre pristupanja kalibraciji, propuštena je deionizovana voda više puta do postizanja stabilnog pika slepe probe (blanka). Na ovaj način je uzastopnim propuštanjem vode (n=5), određena i minimalna granica detekcije (MDL) množenjem standardne devijacije sa odgovarajućom Student-ovom t-vrednošću. Vrednosti dobijenih MDL prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Eksperimentalno određene minimalne granice detekcije za ispitivane anjone sa NaOH kao eluentom [3]

Table 3. Method detection limits obtained for analyte anions (n=5) with NaOH as the eluent [3]

Vrsta anjona	MDL ^b ($\mu\text{g/L}$)	Korelacioni faktor r^2
Fluorid	0,047	0,999788
Hlorid	0,050	0,990314

^bMDL = (SDV) x (t_{99%}), za n=5.

Kao što se vidi iz tabele 3 korišćenjem hidroksilnog eluenta, postignuta je mnogo bolja linearnost, ali i osetljivost jer nema prekrivanja (koeluiranja) nepoznatog pika sa pikom koji potiče od hlorida, kao što je to bio slučaj kod primene karbonatnog eluenta. To navodi na zaključak da eluent $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, koji tokom supresije oslobađa CO_2 , odnosno H_2CO_3 , koji verovatno koeluiraju jer se pojavljuje vrlo blizu retencionog vremena hlorida. Upravo zato se preporučuje NaOH kao mobilna faza pri analizi tragova ovih anjona.

Obavljena su ispitivanja reproduktivnosti rezultata na osnovu pet ubrizgavanja mešanih standarda u opsegu 0,1–100 $\mu\text{g}/\text{l}$, (Tabela 4), pri operativnim parametrima opisanim u tabeli 1. Podaci o reproduktivnosti za vremena zadržavanja i površine i visine pikova su statistički obrađeni izračunati i izraženi preko relativne standardne devijacije u %. Relativna standardna odstupanja (RSD) vremena zadržavanja i površina pika bila su manja od 0,3% za retenciono vreme odnosno 5,0% za površine i visine pikova.

U tabeli 4 date su vrednosti RSD površina i visina pikova za sve ispitivane anjone u opsegu radnih standarda za pet uzastopnih ponavljanja jednog istog standarda.

Kao što se iz tabele 4 vidi, relativna standardna devijacija (RSD) za površine i visine pikova pokazuju veoma dobru reproduktivnost za ispitivane anjone. Veća preciznost i manje vrednosti RSD-a dobijene su za više koncentracije preko 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ i to sve bolje što se koncentracija povećava. Upoređujući RSD za površinu i visinu pika vidi se da se bolja preciznost postiže za visinu pika i to pre svega kod hlorid–jona.

Zaključna razmatranja

S obzirom na dobijene rezultate ova metoda se pokazala kao veoma precizna i tačna za određivanje

Tabela 4. Reproductivnost (RSD) za sve ispitivane ($n=5$) [3]
Table 4 Reproducibility data for target analyte anions [3]

RSD (%)								
Koncentracija ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,1	0,5	1,0	5,0	10	40	70	100
ANJON	POVRŠINA PIKA							
Fluorid	3,20	0,175	3,45	2,00	1,14	1,18	0,553	1,34
Hlorid	4,34	1,58	2,23	2,22	0,767	4,47	2,21	0,739
Nitrat	6,00	4,8	0,10	5,40	1,30	2,00	3,40	2,20
Fosfat	n.d.	n.d.	7,40	6,30	2,90	5,40	3,30	3,10
Sulfat	7,60	3,00	2,10	7,70	1,50	3,70	2,70	2,10
ANJON	VISINA PIKA							
Fluorid	3,66	3,80	2,12	1,86	2,88	1,76	1,15	1,70
Hlorid	2,60	3,19	2,50	0,721	0,383	1,09	1,24	0,822
Nitrat	3,00	5,3	1,50	8,50	1,90	0,20	3,50	2,40
Fosfat	n.d.	n.d.	8,80	6,10	3,40	5,40	1,20	2,80
Sulfat	2,90	8,50	2,60	2,40	2,80	2,00	1,30	1,90

hlorida i fluorida u tragovima u uzorcima vode. Prvi put je uspešno primenjen razblaženi NaOH kao mobilna faza na koloni AS14. Postignuta je niža granica detekcije nego s karbonatnim eluentom, bolja preciznost i tačnost ($\text{RSD}<5\%$).

ANALIZA UZORAKA IZ SISTEMA VODA-PARA

Prethodno razrađeni i potpuno definisani postupci jonske hromatografske metode upotrebljeni su kao kontrolno analitičko sredstvo za analizu sastava uzoraka vode i pare uzorkovanih u termoelektrani, na sadržaj neorganskih anjona.

Katjoni, anjoni, teški metali se mogu pratiti u sirovoj vodi, demineralizovanom influentu/efluentu, pari i kondenzatu. Merenje tragova jonskih vrsta u svim segmentima ciklusa voda–para (tzv. kontrolnim tačkama) u toku proizvodnje električne energije je ključno u identifikaciji i blagovremenoj prevenciji uslova za nastajanje korozije u termoenergetskim objektima [7].

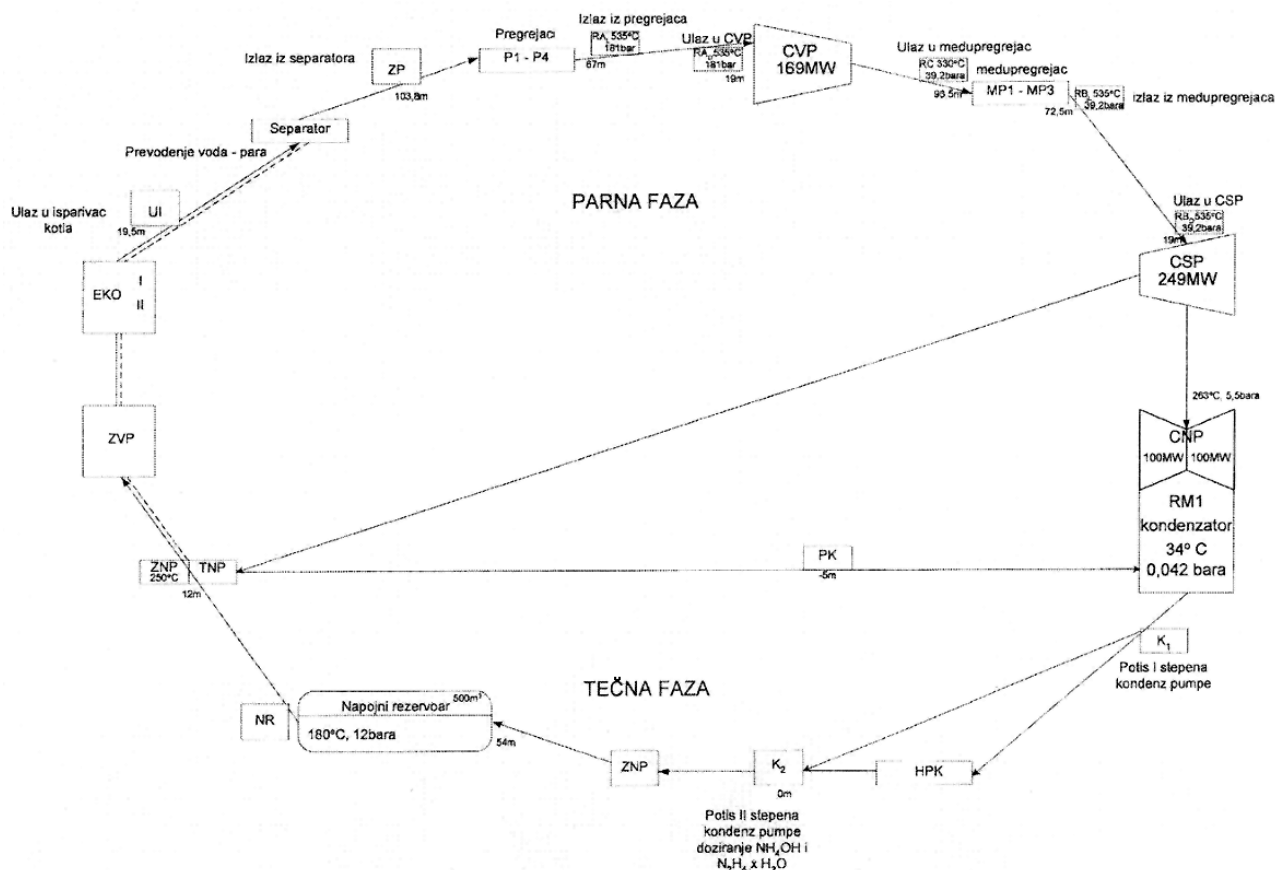
Većina ovih uzoraka planski je odabrana za sakupljanje pare pre prolaska kroz turbine (ZP, RA_i, RA_d), posle prolaska kroz turbinu visokog pritiska i međupregrejače (RC, RB_i, RB_d). Slično, dva uzorka kondenzovane pare naknadno su sakupljena na izlazu iz turbine niskog pritiska (K₁ i K₂). Tu su još i uzorci pomoćnog kondenzata (PK), napojne (NR) i kotlovske vode (U). Ovi uzorci su odabrani za procenu sastava jonskih nečistoća u čitavom ciklusu proizvodnje električne energije. Na slici 1 predstavljena je šema zatvorenog kružnog ciklusa voda–para sa karakterističnim kontrolnim pozicijama (sa podacima o temperaturi, pritisku, visinskim kotama), koja u stvari predstavljaju mesta uzorkovanja uzoraka vode i pare.

Da bi se dobila kompletna slika i uvid u stanje sistema voda–para, uzorci su uzorkovani u različitim vremenskim periodima (novembar, januar, mart) i različitim režimima rada (faza normalnog rada i dva kretanja bloka). Na ovaj način moguće je dobiti dragocene informacije o sastavu i koncentraciji zagađivača, brzini i mestu njihovog nastanka, mogućoj brzini korozije i pravovremene podatke o vremenu puštanja i zaustavljanja termopostrojenja. Korozioni anjoni kao što su hloridi i sulfati mogu biti minimizirani kontinualnim praćenjem u vodi i pari i održavanjem njihovog sadržaja na što je moguće nižem nivou.

Tabela 5. Oznake uzoraka iz sistema voda–para TENT B Obrenovac [8]

Table 5. Designations of samples from the water–steam cycle from the thermal power plant TENT B Obrenovac [8]

RA _i – sveža para	K ₁ – kondenzat 1
RA _d – sveža para	K ₂ – kondenzat 2
RB _i – sveža para	PK – pomoćni kondenzat
RB _d – sveža para	NR – napojni rezervoar
RC – pregrejana para	UI – ulaz u isparivač
ZP – zasićena para	



Slika 1. Šema zatvorenog kružnog ciklusa voda-para [8]
Figure 1. Scheme of water-steam cycle [8]

U tabeli 5 su date oznake uzoraka iz sistema voda-para, a u tabeli 6 podaci o fizičkom stanju uzoraka iz sistema voda-para [8].

Uzorci su uzorkovani u tri serije:

- I SERIJA – faza normalnog režima rada
- II SERIJA – faza kretanja bloka
- III SERIJA – faza kretanja bloka.

Tabela 6. Karakteristični podaci o visinskoj koti, pritisku i temperaturi uzoraka iz sistema voda-para TENT B [8]
Table 6. Characteristic data of the location (height), pressure and temperature of samples from the water-steam cycle the thermal power plant TENT B Obrenovac [8]

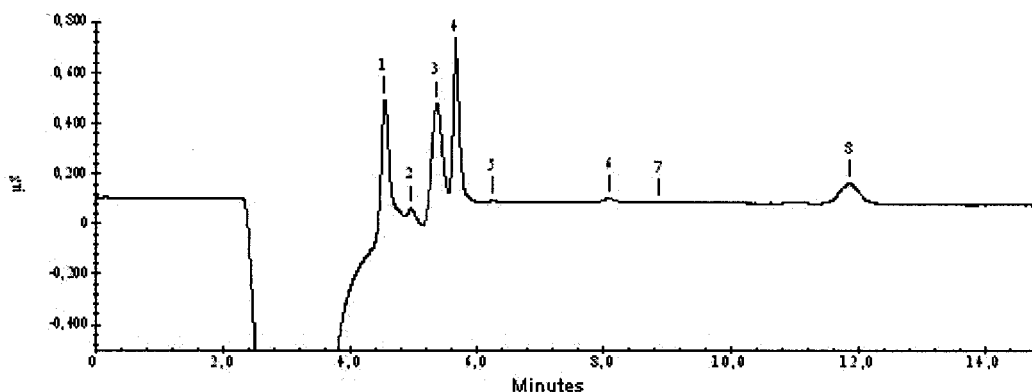
Oznaka uzorka	Visinska kota (m)	Temperatura (°C)	Pritisak (bar)
NR	54,0	180	12
UI	19,5	250	12
ZP	103,8	250	12
RA _l	67,0	535	181
RA _d	19,0	535	181
RC	96,5	330	39,2
RB _l	72,5	535	39,2
RB _d	19,0	535	39,2
K1	10,0	34	0,042
K2	0	34	0,042

Anjoni su analizirani i kvantifikovani metodom supresivne jonske hromatografije – postupkom direktnog injektiranja velike zapremine uzorka. Pošto je u toku preliminarnih ispitivanja sa probnim uzorcima utvrđeno da su koncentracije anjona, posebno u fazi normalnog režima rada, veoma niske, čak i ispod koncentracija $\mu\text{g/l}$, neophodno je bilo njihovo pretkoncentrisanje, a to je postignuto injektiranjem velike zapremine uzorka.

Primenjeni su radni i operativni uslovi, koji su prethodno razrađeni i opisani. Nitrat, fosfat i sulfat-joni su analizirani primenom $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ kao mobilne faze (eluent 1), dok su hloridi i fluoridi analizirani sa NaOH (eluent 2).

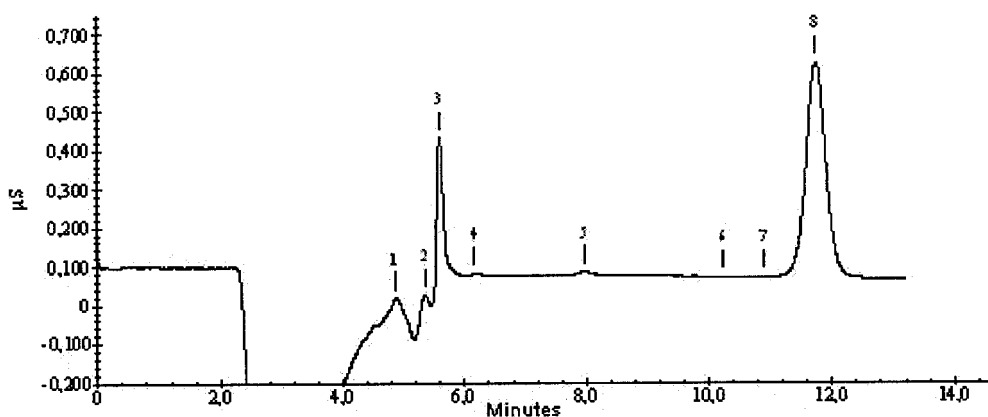
Analizirani su tri serije uzoraka na sadržaj ovih pet anjona. I serija uzoraka uzorkovana je u fazi normalnog rada. II i III serija su uzorkovane posle kretanja bloka.

Primenom kolone AS14, sa osetljivošću od $3 \mu\text{S}$ pune skale, postignuto je vrlo efikasno razdvajanje nitrata, fosfata i sulfata, a vreme potrebno za izvođenje jedne hromatografske analize bilo je kraće od 15 minuta. Reprezentativni hromatogrami dobijeni za neke od analiziranih uzoraka prikazani su na slikama 2–3. Izabrani su uzorci RA_l i K₂. Za odabrane uzorke prikazani su hromatogrami za I i III fazu uzorkovanja, da bi se dobio pregled promena sastava i sadržaja jonskih nečistoća u zavisnosti od režima rada. Radni i operativni uslovi bili su odgovarajući onima iz tabele 1.



Slika 2. Reprezentativni hromatogram dobijen za uzorak sveže pare RAI I serije sa karbonatnim eluentom. Detektovani pikovi: 2–fluorid, 3–hlorid, 6–nitrat, 7–fosfat, 8–sulfat. Radni uslovi navedeni u tabeli 1.

Figure 2. Representative chromatogram obtained for RAI (I series) with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Detection peaks: 2–fluoride, 3–chloride, 6–nitrate, 7–phosphate, 8–sulfate. The operating conditions are presented in Table 1.



Slika 3. Reprezentativni hromatogram dobijen za uzorak K2 iz III serije sa karbonatnim eluentom. Detektovani pikovi: 1–fluorid, 2–hlorid, 5–nitrat, 6–fosfat, 8–sulfat. Radni uslovi navedeni u tabeli 1.

Figure 3. Representative chromatogram obtained for sample K2 (III series) with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Detection peaks: 1–fluoride, 2–chloride, 5–nitrate, 6–phosphate, 8–sulfate. The operating conditions are presented in Table 1.

Na ovim slikama se vidi da su pikovi F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} razdvojeni u roku od 12 min i uspešno kvantifikovani pomoću odgovarajućih kalibracionih krivih.

Pik PO_4^{3-} bio je blizu nivoa pozadinskog šuma i stoga je predstavljen ispod MDL. Porast pikova SO_4^{2-} detektovan je u uzorcima UI, PK, ZP u fazama posle kretanja bloka. Tako mala povećanja možda bi se mogla pripisati uticaju separacije pare u odeljku kondenzatora elektrane. Ono što je karakteristično za sve hromatogramme, dakle i kod uzoraka kao i kod standarda dolazi do preklapanja i koeluiranja nepoznatog pika blizu retencionog vremena hlorida (sistemski pik koji je ovde pojačan zbog korišćenja velike petlje), što ometa kvantifikaciju hlorida. Zato su uzorci sve tri serije propušteni ponovo, ali sa hidroksidnim eluentom, gde su takvi problemi izostali, pa su F^- i Cl^- mogli uspešno da se detektuju i kvantifikuju.

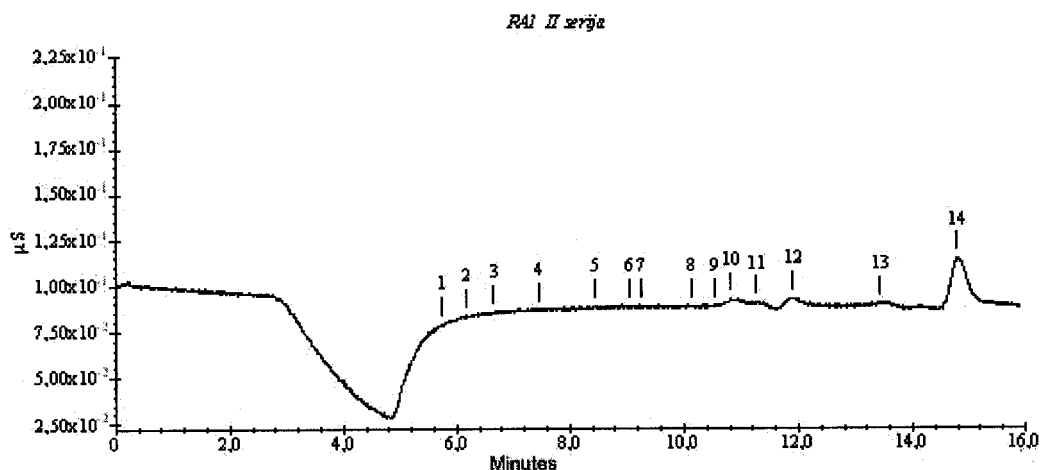
Kao što je već istaknuto određivanje fluorida, a posebno hlorida nije bilo zadovoljavajuće kada je za razdvajanje anjona korišćen $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ kao mobilna faza. Međutim određivanje hlorida je jako bitno u uzorcima iz sistema voda–para, jer je povećano prisu-

tvo hlorid–jona prvi indikator nastanka korozije. Zato su svi uzorci, iz sve tri serije, ponovo analizirani na sadržaj fluorida i hlorida primenom postupka direktnog injektiranja velike zapremine uzorka sa NaOH kao mobilnom fazom. Primenjeni su radni uslovi opisani u tabeli 1. Ukupna analiza po jednom uzorku je trajala oko 15 minuta (fluorid izlazi na 10, a hlorid na oko 14 minuta), s obzirom da nije čekan izlazak nitrata, fosfata i sulfata, jer smo njih prethodno odredili primenom karbonatnog eluenta. Primenom ovog postupka nije bilo nikakvih smetnji tako da su ova dva anjona mogla precizno da se razdvoje na koloni AS14 sa osetljivošću od 10 μS pune skale i uspešno detektuju detektorom supresivne konduktivnosti.

Uzorci su injektirani direktno bez ikakve prethodne obrade i analizirani su po serijama.

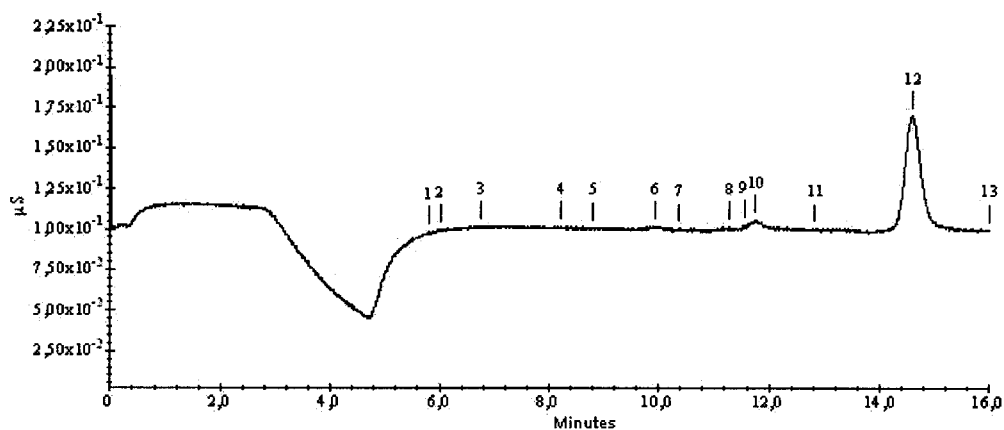
Za uzorke RA_i i K_i III serije prikazani su reprezentativni hromatogrami koji su dobijeni propuštanjem elunta NaOH kroz kolonu AS14, u koju je prethodno ubačen uzorak, slike 4–5.

Sažet prikaz rezultata koncentracija ispitivanih anjona za sve uzorke iz sistema voda–para, u fazama rada I i III, dat je u tabelama 7–8.



Slika 4. Reprezentativan hromatogram za uzorak RAI I serije dobijen sa eluentom NaOH. Detektovani pikovi: 8-fluorid (10,13), 14-hlorid (14,78). Radni uslovi navedeni u tabeli 1.

Figure 4. Representative chromatogram obtained for sample RAI (I series) with NaOH. Detection peaks: 8-fluoride, 14-chloride. The operating conditions are presented in Table 1.



Slika 5. Reprezentativan hromatogram za uzorak K₁ III serije sa NaOH eluentom. Detektovani pikovi: 6-fluorid (9,93), 12-hlorid (14,57). Radni uslovi navedeni u tabeli 1.

Figure 5. Representative chromatogram obtained for sample K₁ (III series) with NaOH eluent. Detection peaks: 6-fluoride, 12-chloride. The operating conditions are presented in Table 1.

Tabela 7. Određivanje jonskih vrsta (sistem voda–para) (I SE-RIJA, novembar 2003.) [3]

Table 7. Determination of ion species (water–steam system) (I SERIES) [3]

Merna mesta	Sadržaj jona u vodi (ppb)				
	ANJONI				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
NR	1,06	7,24	< MDL	0,60	0,18
UI	0,78	4,22	1,59	< MDL	45,29
ZP					
RA _L	0,88	5,45	0,17	1,86	0,34
RA _D	2,55	9,94	4,67	< MDL	181,24
RC	0,67	4,84	< MDL	< MDL	13,74
RB _L	1,08	7,49	0,22	0,85	1,51
RB _D	0,64	6,00	3,42	0,30	1,50
K1	1,26	6,60	< MDL	< MDL	1,23
K2	0,72	8,11	3,17	0,13	2,34
PK	0,67	7,07	4,32	< MDL	17,18

Tabela 8. Određivanje jonskih vrsta (sistem voda–para) (III SERIJA, novembar 2003.) [3]

Table 8. Determination of ion species (water–steam system) (III SERIES) [3]

Merna mesta	Sadržaj jona u vodi (ppb)				
	ANJONI				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
NR	1,21	348,7	1,54	< MDL	68,37
UI	0,84	33,69	1,59	< MDL	45,29
ZP	0,94	20,76	2,45	< MDL	9,92
RA _L	0,67	26,97	1,93	< MDL	8,48
RA _D	0,83	33,01	1,07	1,31	13,82
RC	0,87	22,69	0,4	< MDL	21,07
RB _L	1,4	33,17	1,23	4,24	15,57
RB _D	1,05	16,71	2,69	< MDL	23,08
K1	1,19	591,8	0,04	0,16	161,3
K2	0,83	417,7	0,28	< MDL	87,99
PK	4,80	16,52	1,73	< MDL	33,43

Zaključna razmatranja

Na osnovu dobijenih rezultata i detaljnih ispitivanja i razrađivanja postupka može se zaključiti da se postupak direktnog injektiranja velike zapremine uzorka sa NaOH kao eluentom, uspešno može primeniti za analizu tragova anjona, a posebno fluorid- i hlorid-jona. Separacija i određivanje hlorida se odvija bez interferirajućih efekata drugih jona, a takođe nema pojave koeluirajućih efekata, kao što je bio slučaj kod određivanja pomoću eluenta karbonat/bikarbonat.

Promena sadržaja ispitivanih jona u zavisnosti od mesta uzorkovanja i uslova rada u sistemu voda-para

Nakon sveobuhvatne analize anjonskih vrsta u uzorcima iz sistema voda-para uzorkovanih u tri serije koje su obuhvatile različite vremenske periode (novembar, januar i mart) i različite faze rada (normalni režim i dva kretanja bloka), kompletni rezultati o sastavu i koncentracijama ispitivanih jona dobijenih u I i III seriji prikazani su u tabelama 7–8. Rezultati II serije bili su slični onima dobijenim u III seriji, pa će u nastavku biti prikazani samo rezultati I i III serije, da bi dobili uvid u stanje vodenoparnog ciklusa u zavisnosti od režima rada.

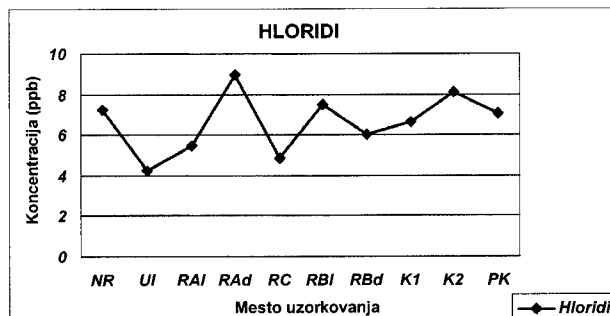
Na osnovu ovih rezultata, može se prikazati zavisnost promena sadržaja jonskih nečistoća u funkciji mesta uzorkovanja (fizičko stanje, pritisak, temperatura) i radnih uslova (normalni režim ili kretanje bloka). Na taj način, dobija se kompletna slika o trenutnom stanju u sistemu voda-para u momentu uzorkovanja, što može biti ključan faktor u praćenju i sprečavanju nastanka korozije, jer se uvidom u sastav vode i pare može na vreme reagovati i zaustaviti proces da bi se kvalitet vode vratio u propisane vrednosti.

Od svih ispitivanih anjona (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-}) raspodela jonskih vrsta u sistemu voda-para TENT-a B prikazana je na primeru Cl^- i SO_4^{2-} -jona, koji su i najbitniji sa aspekta nastanka korozije. Grafički je prikazana raspodela koncentracija jona u zavisnosti od kontrolnog mesta (mesto uzorkovanja sa karakterističnim vrednostima temperature, pritiska i visinske kote) i u funkciji radnih uslova (I i III serija), slike 6 do 9.

Iz priloženih dijagrama za hlorid-jon (slike 6 i 7), može se zaključiti sledeće:

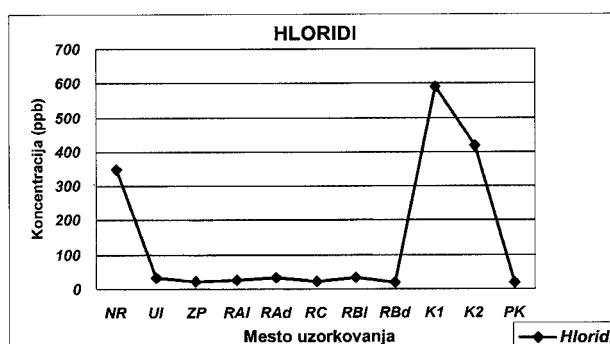
- U fazi normalnog režima rada (I serija) koncentracije hlorid-jona bile su ispod dozvoljene vrednosti od 10 $\mu g/l$. Najveći sadržaj ovog jona zabeležen je u uzorku sveže pare (RAAd).
- U fazi kretanja bloka (III serija) su bile povećane količine hlorida u svim uzorcima iznad propisane vrednosti. Međutim, za većinu uzoraka (uzorci pare, kotlovska vode, pomoćni kondenzat) vrednosti su se kretale do 30 $\mu g/l$, dok je u uzorcima kondenzata i napojne vode, vrednost sadržaja hlorida iznosila između 300–600 $\mu g/l$.

Iz priloženih dijagrama za sulfat-jone (slike 8 i 9), može se zaključiti sledeće:



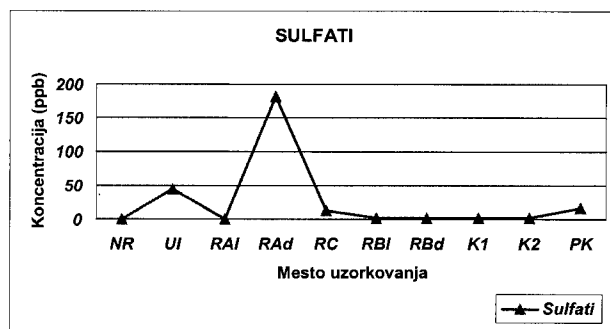
Slika 6. Promena Cl^- -jona u zavisnosti od mesta uzorkovanja pri normalnom režimu rada (I serija, novembar 2003.) [3]

Figure 6. Change of source of the Cl^- ion as a function of sample location under normal conditions



Slika 7. Promena Cl^- -jona u zavisnosti od mesta uzorkovanja pri kretanju bloka (III serija, mart 2004.) [3]

Figure 7. Change of source of the Cl^- ion as a function of the sample location at the moment of power plant start-up

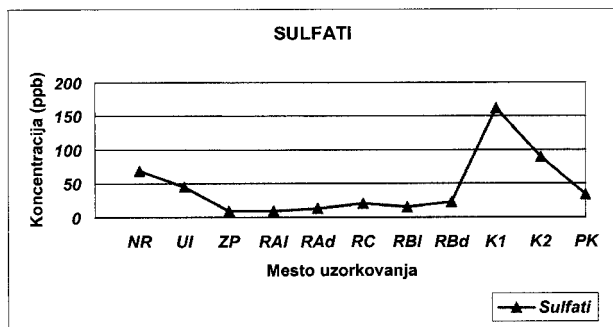


Slika 8. Promena SO_4^{2-} -jona u zavisnosti od mesta uzorkovanja, pri normalnom režimu rada (I serija, novembar 2003.) [3]

Figure 8. Change of source of the SO_4^{2-} ion as a function of the sample location under normal conditions

- U fazi normalnog režima rada (I serija) koncentracije sulfat-jona bile su u granicama dozvoljenih vrednosti. Izuzetak predstavljaju uzorci UI i RAAd, gde je primećen porast koncentracije i do 180 $\mu g/l$.

- U fazi kretanja bloka (III serija) su bile povećane količine sulfata u svim uzorcima. Međutim, za većinu uzoraka, pre svega za uzorke pare vrednosti su bile ispod 30 $\mu g/l$, dok je u uzorcima kondenzata i napojne vo-



Slika 9 Promena SO_4^{2-} -jona u zavisnosti od mesta uzorkovanja, pri kretanju bloka (III serija, mart 2004.) [3]

Figure 9. Change of source of the SO_4^{2-} ion as a function of the sample location at the moment of power plant start-up

de, vrednost sadržaja sulfata bila veća i dostigla svoj maksimum od oko 160 $\mu\text{g/l}$ u uzorku kondenzata.

ZAKLJUČAK

Sva istraživanja i dobijeni rezultati ukazali su da se metode i utvrđeni postupci jonske hromatografije mogu efikasno primeniti za analizu i praćenje anjonskih vrsta

na kontrolnim pozicijama u celokupnom kružnom ciklusu voda-para u termoenergetskim objektima.

Celokupan rad bio je fokusiran na razvoj postupaka za analizu tragova anjona u ultra čistim vodama.

Na osnovu kompleksne analize predloženi postupci se preporučuju kao kompletna metoda za analizu jonskih vrsta u ciklusu voda-para i mogu biti ugrađeni u moderan sistem savremene analitičke kontrole u laboratorijama i službama hemije u termoelektranama EPS-a.

LITERATURA

- [1] E. Kaiser, J. Riviello, M. Rey, J. Statler, S. Heberling, J. Chromatog. A, **739** (1996) 71–79.
- [2] Dionex Application Note 113, Dionex Corp., Sunnyvale, CA, USA.
- [3] D. Čičkarić, Analiza tragova jonskih vrsta u sistemu voda-para u termoenergetskim objektima, Magistarski rad, TMF, Beograd, 2004.
- [4] Z. Lu, Y. Liu, V. Barreto, C. Pohl, N. Avdalovic, R. Joyce, B. Newton, J. Chromatog. A **956** (2002) 129–138.
- [5] Y. Liu, E. Kaiser, N. Avdalović, Microchemical Journal **62**, (1999), 164–173.
- [6] D.R. Douglas, R. Saari-Nordhaus, P. Despres, J.M. Anderson, Journal of Chromatography A, **956** (2002) 47–51.
- [7] E. Santoyo, S.P. Verma, F. Sandoval, A. Aparicio, R. Garcia, J. Chromatog. A, **949** (2002) 281–289.

SUMMARY

ANALYSIS OF TRACE ANIONS IN THE WATER-STEAM CYCLE IN POWER PLANTS

(Scientific paper)

Dragana Z. Čičkarić¹, Jagoda Čučković², Ljubinka V. Rajaković¹

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

²Termoelektrana "Nikola Tesla" B, Obrenovac

This study offers some insight into the significance of water quality control in thermal power plants. In order to maintain high reliability indices in thermal plants and to realize the expected lifetime of these plants, high water quality should be accomplished. Also, the working tools of the analyst in thermal power plants and the types of problems, which help in solving daily tasks, are discussed. The difficulties the analyst might face are indicated. This review considers the implementation of standard control and diagnostic parameters crucial for water quality in all segments of a water-steam system.

The subject of this paper was to analyse anion traces in the water-steam cycle, using a modern, highly sensitive instrumental method: the method of ion chromatography (IC). Thus, the possibility of monitoring ionic species that can cause corrosion processes in the water-steam system is examined.

Key words: Anion traces • Control and monitoring • Water-steam cycle • Suppressed ion chromatography •

Ključne reči: Tragovi anjona • Kontrola i praćenje • Sistem voda-para • Supresivna jonska hromatografija •