

440

BE 10

Zespół Automatyki Elektronicznej

Nazwa ONB/ZNB

Główny wykonawca

dr inż. Hubert Leśkiewicz

Wykonawcy:

dr inż. Andrzej Kobosko

ANALIZATOR ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Opracowanie koncepcji analizatora
w zakresie ważniejszych zanieczyszczeń

(Tytuł pracy, numer i tytuł etapu)

Zleceniodawca

Prace statutowe PIAP

Kier. ZAE doc. dr inż.
J. KorytkowskiDyr PIONU dr inż.
J. Jabłkowski

Pracę zakończono dnia 30. 06 1995 r

Nr arch. 7216

Nr zlecenia S 1544

Analiza deskryptorowa

ANALIZATORY: ZASTOSOWANIA + OCHRONA ŚRODOWISKA +
+ ZANIECZYSZCZENIA + GOSPODARKA WODNO=ŚCIEKOWA
SYSTEMY KONTROLI: ZAŁOŻENIA + DETEKTORY STEŻENIA GAZÓW +
+ KONTROLA + ŚRODOWISKO AGRESYWNE

Abstrakt

Opisano w skrócie metody analizy wody i ścieków oraz metody wykrywania określonych związków chemicznych w ściekach. Opisano rozwiązania 3-ch analizatorów wody. Załączono charakterystyki czujnika gazów firmy Figaro Engineering Inc. Przedstawiono koncepcję analizatora wody i ścieków przemysłowych z wykorzystaniem czujnika półprzewodnikowego.

Tytuły poprzednich sprawozdań

Nie było poprzednich sprawozdań

Rozdzielnik

Egz. 1. ... Archiwum PIAP

Egz. 2. ... ZAE-1 PIAP

Egz. 3. ... ZAE-4 PIAP

ANALIZATOR
ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Opracowanie koncepcji analizatora
w zakresie ważniejszych zanieczyszczeń

SPIS TREŚCI

	Strona
1. Wprowadzenie	3
2. Wykrywanie związków organicznych	3
3. Metody analizy wody i ścieków	4
4. Analizatory wody i ścieków	6
5. Koncepcja analizatora z czujnikiem półprzewodnikowym	7
6. Rys. 1. Układ wodno-powietrzny analizatora ścieków przemysłowych	9
7. Rys. 2. Charakterystyki czujnika półprzewodnikowego typ TGS 812 firmy Figaro Engineering Inc.	10
8. Literatura	11

1. Wprowadzenie

Wobec rosnącej ilości zanieczyszczeń ścieków przemysłowych i zbiorników wodnych przez różne substancje trujące, jak również częste awaryjne pojawianie się tych substancji w ściekach zachodzi konieczność szybkiego ich wykrywania w trybie alarmowym. Rosnąca degradacja środowiska stawia ciągle nowe wymagania dla aparatury kontrolno-pomiarowej do badania wody i ścieków. Racjonalna gospodarka zasobami wody wymaga stałej kontroli zarówno ilości, jak i jakości tych wód.

Jakość wód w zbiornikach otwartych ulega wahaniom w zależności od zjawisk meteorologicznych oraz od ilości i jakości dopływających zanieczyszczeń. Jeszcze większym wahanom ulega skład oraz ilość ścieków wytwarzanych w zakładach przemysłowych i miastach. Kontrola takich ścieków jest niezbędna ze względu na ochronę wód powierzchniowych przed nadmiernym ich zanieczyszczeniem.

Istnieje bardzo poważny problem wykrywania przekroczenia wartości - Największych Dopuszczalnych Stężeń "NDS" (odpowiednik amerykańskiego "TLV" - Treshold Limit Values) substancji szkodliwych w ściekach, ciekach i otwartych zbiornikach. Problem ten jest szczególnie ważny, gdy substancje szkodliwe pojawiają się nagle w postaci dużych ładunków zrzutów przemysłowych, awarii urządzeń oczyszczających, nielegalnego zrzutu, lub też zanieczyszczeń przyływających do nas przez rzeki graniczne.

Stosowane w Polsce metody wykrywania i monitorowania tych zanieczyszczeń są wolne i niedoskonałe, co jest przyczyną, że zauważony ładunek zanieczyszczeń w chwili przekazania informacji znajduje się zwykle bardzo daleko od swojego źródła. Zrzuty nielegalne na przykład występują najczęściej nocą. Badania składu wody w dużych odstępach czasu nie mogą być podstawą do oceny rzeczywistego zanieczyszczenia wody. Poza tym ze względu na wysoką cenę aparatury pomiarowej, punktów kontrolnych jest bardzo mało.

Z powodu stosowanych dotychczas długo trwających analitycznych metod pomiarowych, jak również wspomnianych wysokich kosztów związanych z nimi, problem monitorowania zanieczyszczeń wód i ścieków jest praktycznie do tej pory otwarty. Natomiast nowoczesne metody i systemy pomiarowe oraz ich automatyzacja pozwalają na wykonywanie pomiarów ciągłych oraz umożliwiają wykrywanie wielu substancji zanieczyszczających wody w ilościach śladowych.

Zgodnie z charakterystyką zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych, jak również w ściekach bytowo-gospodarczych trzy czwarte zanieczyszczeń ma charakter organiczny, stąd problem wykrywania i oznaczania związków organicznych w wodzie i ściekach jest sprawą podstawową. Z tego względu w opracowaniu analizatora ścieków zwrócono głównie uwagę na powyższe substancje zanieczyszczające. Należy jednak pamiętać, że proponowany czujnik półprzewodnikowy wykrywa również inne trujące związki chemiczne, które w opracowaniu niniejszym się nie wyszczególnia, aczkolwiek były podane na etapie zgłoszenia tematu.

2. Wykrywanie związków organicznych

Dla określenia jakości wody fachowcy tej branży posługują się pewną ilością specjalistycznych parametrów. Do ważniejszych z nich należą parametry określające zawartość związków organicznych w wodzie.

- Jednym z nich jest biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), określa on niezbędną ilość tlenu do utlenienia związków organicznych w wodzie w procesach biochemicznych. Procesy biochemicznego rozkładu związków organicznych, tj. przekształcenia ich w proste, stabilne związki nieorganiczne trwają ok. 20 dni, najintensywniej przez pierwsze 5 dni. Wyniki badań BZT pozwalają ocenić stopień biodegradacji badanej wody.

- Drugim parametrem jest chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), oznacza on niezbędną ilość tlenu do utlenienia związków organicznych i nieorganicznych.

- Trzeci parametr ważny to zawartość związków organicznych w wodzie i ściekach. Oznaczenie zawartości związków organicznych pozwala określić również zawartość węgla organicznego w wodzie, między którym a biochemicznym i chemicznym zapotrzebowaniem na tlen jest ścisła zależność. Tradycyjnie zawartość węgla organicznego oznacza się po spaleniu związków organicznych do dwutlenku węgla, a następnie oznacza się ją różnymi metodami, jak: miareczkową, konduktometryczną, kulometryczną itd. Są to metody zwykle długo trwające i zasadniczo nie nadają się do stosowania w laboratoriach wodno-ściekowych.

Ostatnio zawartość węgla organicznego oznacza się również przy pomocy specjalnych aparatów, opartych na metodach spektrofotometrii w podczerwieni i chromatografii gazowej.

Z innych wielkości wpływających na jakość wody można wymienić takie parametry, jak: zmętnienie wody, wielkości elektrochemiczne (pH, przewodność elektryczna, potencjał redox) oraz parametry specyficzne - określające ilość węglowodorów, fenoli itp.

Zasadniczo trzy podane wyżej parametry pozwalają oznaczyć nadmierną koncentrację substancji szkodliwych w wodzie. Powyższe parametry są mierzone za pomocą wysoko specjalistycznych analizatorów wody.

W ciągu ostatnich lat nastąpił olbrzymi postęp w dziedzinie analitycznych badań jakości wody i ścieków, zwłaszcza w zakresie wykrywania i oznaczania zawartości węgla organicznego. Obecnie pomiar ten jest całkowicie automatyczny i może być prowadzony w sposób sekwencyjny lub ciągły. Pomiar taki jest chętnie stosowany w laboratoriach i zakładach przemysłowych do wykrywania śladów produktów organicznych w ściekach wodnych. Należy jednak pamiętać, że pomiar taki może być obarczony pewnym błędem w przypadku obecności śladów rozpuszczalników organicznych bardzo lotnych oraz związków zawierających chlor.

3. Metody analizy wody i ścieków

Ogólnie metody pomiaru parametrów charakteryzujących jakość wody można podzielić na trzy grupy:

- metody elektrochemiczne,
- metody spektroskopowe,
- metody chromatograficzne.

3.1. *Metody elektrochemiczne* bazują na pomiarze wielkości elektrycznych, zależnych od stężenia oznaczanej substancji. Najważniejsze metody tej grupy są następujące:

- Metody potencjometryczne oparte na pomiarze potencjału elektrody pomiarowej w stosunku do potencjału elektrody odniesienia (referencyjnej). Różnica potencjałów między tymi elektrodami jest funkcją oznaczanego jonu. Na tej zasadzie pracują między innymi pH-metry.

- Metody prądowe oparte na pomiarze natężenia prądu elektrycznego płynącego przez roztwór między dwoma elektrodami w funkcji różnicy potencjałów między tymi elektrodami. Na tej zasadzie jest wykonywany pomiar rozpuszczonego w wodzie tlenu.

- Metody konduktometryczne oparte na pomiarze przewodności elektrycznej roztworu.
- Metody elektrolityczne polegające na osadzaniu się oznaczanego pierwiastka lub składnika w wyniku elektrolizy.

3.2. *Metody spektroskopowe* bazują na wykorzystaniu promieniowania elektromagnetycznego absorbowanego lub emitowanego przez badaną próbkę. Promieniowanie padające na próbkę może być zaabsorbowane, odbite lub rozproszone, ale może również spowodować emisję nowego promieniowania.

Zależnie od wyżej podanych efektów oraz od długości fali promieniowania są różne metody spektroskopowe, jak:

- nefelometria,
- turbidymetria,
- spektrofotometria Ramana,
- spektrofotometria absorpcji atomowej
- i inne.

3.3. *Metody chromatograficzne* bazują na rozdzieleniu związków (składników) występujących w wodzie i oznaczeniu poszczególnych związków lub pierwiastków. Rozdzielone fazy mogą być stałe, ciekłe lub gazowe.

Podane wyżej metody są szeroko opisane w książce J. Dojlidy pt. "Instrumentalne metody badania wody i ścieków".

3.4. *Metody pośrednie*

Jak wiadomo, jednym z najważniejszych wskaźników jakości wody i ścieków jest zawartość rozpuszczonego tlenu w wodzie, który ma istotne znaczenie dla życia biologicznego rozwijającego się w wodzie. Jedną z metod oznaczania zawartości rozpuszczonego tlenu w wodzie polega na wydmuchaniu (ekstrakcji) z wody rozpuszczonego tlenu i oznaczeniu jego zawartości w fazie gazowej.

W metodzie tej wykorzystano prawo Henry - Daltona, które mówi, że stężenie tlenu w gazie, który "przeszedł" przez wodę jest proporcjonalne do jego stężenia w wodzie. Jako gazu służącego do ekstrakcji tlenu z wody stosuje się najczęściej wodór, azot lub freon. Następnie tlen zawarty w gazie można oznaczyć np. metodą paramagnetyczną, polegającą na zachowaniu się gazów w polu magnetycznym. W tym przypadku wykorzystuje się wyjątkowo duże własności paramagnetyczne tlenu.

Innym przykładem wykorzystania prawa Henry - Daltona jest aparat do wykrywania i pomiaru zawartości metanu (CH_4) rozpuszczonego w wodzie. Zgodnie z prawem Henry'ego istnieje równowaga ustalona między stężeniem metanu w wodzie (ściekach) i ciśnieniem cząstkowym metanu w fazie gazowej nad powierzchnią wody.

Działanie przyrządu jest oparte na katalitycznym utlenianiu metanu nad powierzchnią wody na podgrzewanym włóknie platynowym, które jest jednocześnie jedną gałęzią mostka Wheatstona. Ciepło wytwarzane przez utlenianie metanu zwiększa rezystancję włókna, powodując niezrównoważenie mostka. Niezrównoważenie mostka jest mierzone przez miliamperomierz, który może być wywzorcowany w jednostkach procentowej zawartości metanu w wodzie, albo w procentach dolnej granicy wybuchowości (lower explosive limit).

Prawo Henry - Daltona stosuje się również do innych gazów i związków chemicznych, co wykorzystuje się w wielu innych przypadkach, jak również w rozwiązaniu różnych przyrządów kontrolnych do wykrywania substancji szkodliwych w wodzie i ściekach

4. Analizatory wody i ścieków

4.1. *Analizator firmy Hewlett - Packard*

Analizator jest przewidziany do oznaczania zawartości węgla, wodoru i azotu (CHN), składa się z następujących podzespołów:

- urządzenia do oczyszczania gazu,
- wagi elektromagnetycznej,
- komory redukcyjnej
- komory do spalania próbki,
- kolumny chromatograficznej,
- detektora przewodnictwa cieplnego,
- rejestratora

Przed pomiarami analizator trzeba wywzorcować przez oznaczenie: C, H i N próbkami wzorcowymi. Skład substancji wzorcowych powinien być zbliżony do spodziewanego składu badanej próbki. W przypadku badania wody i ścieków, jako wzorca można użyć glukozę.

Zawartość substancji organicznych w próbkach powinna wynosić ok. 0,1 mg. W przypadku mniejszej ilości substancji organicznych wymagane jest zagęszczanie próbek.

Rejestrator drukuje impulsy, których wysokość i szerokość dla poszczególnych pierwiastków (CHN) porównuje się odpowiednio z impulsami związków wzorcowych.

4.2. *Analizator firmy Perkin - Elmer*

Zasada działania jest zbliżona do zasady analizatora Hewlett - Packarda.

Analizator składa się z:

- urządzenia do oczyszczania gazów,
- przepływomierza,
- komory redukcyjnej,
- komory spalania,
- kolumny chromatograficznej,
- detektora przewodnictwa ciepła,
- termostatu.

Badana próbka w ilości 1...3 mg jest wprowadzana do komory spalania, gdzie w temperaturze 950°C, w obecności katalizatorów następuje spalanie związków organicznych do CO₂, H₂O i tlenków azotu. Produkty spalania są przesłane do komory redukcyjnej, gdzie w temperaturze 650°C ...750°C jest przeprowadzona redukcja tlenków azotu i pozbycie się resztek tlenu. Następnie gazy przechodzą do detektora, działającego na zasadzie pomiaru przewodnictwa cieplnego. Układ pomiarowy jest termostatowany w temp. 75°C. Cały cykl pomiarowy jest zautomatyzowany od chwili wprowadzenia próbki do komory spalania.

Analogicznie, jak w przypadku analizatora Hewlett - Packarda, analizator jest kalibrowany przez oznaczenie zawartości: C,H i N przy pomocy związków wzorcowych. Wyniki pomiarów otrzymuje się podobnie w postaci impulsów, których amplitudę i szerokość porównuje się z impulsami związków wzorcowych.

4.3. Analizator Technicon

Analizator ten działa na zasadzie spektrometrii w świetle widzialnym. Z tego względu może być wykorzystany tylko do oznaczania substancji, które mogą być zabarwione. Przez aparat w sposób ciągły przepływają próbki badanej wody oraz odczynniki. Próbki automatycznie są mieszane z odczynnikiem w ściśle określonych proporcjach. Intensywność zabarwienia jest mierzona w sposób ciągły za pomocą kolorymetru, a wyniki zapisane na rejestratorze.

Badana woda przepływa przez system rurek, w których próbki są przedzielane pęcherzykami powietrza, polepszając w ten sposób równomierny przepływ próbek, jak również przyspieszając wymieszanie próbek z odczynnikiem.

Analizator Technicon znajduje bardzo dobre zastosowanie w badaniach wody i ścieków. Do zalet jego można zaliczyć dużą wydajność, tj. dużą liczbę oznaczeń w jednostce czasu, dużą dokładność oznaczeń oraz możliwość prowadzenia pomiarów w sposób ciągły. Analizator umożliwia przeprowadzanie pomiarów prawie wszystkich substancji występujących w wodzie lub w ściekach, oznaczane metodami: kolorymetryczną, turbidymetryczną, fluorymetryczną, jak również przy użyciu selektywnych elektrod membranowych.

Z uwagi na możliwość przeprowadzania analizy dużej liczby próbek, analizator chętnie jest stosowany w laboratoriach kontrolnych, jak również do ciągłej kontroli procesu oczyszczania ścieków.

5. Koncepcja analizatora z czujnikiem krzemowym

Pomysł opracowania przyrządu do wykrywania związków organicznych w wodzie i ściekach powstał po przebadaniu czujników krzemowych i po zapoznaniu się z działaniem "sztucznego pijaka", którego zasada pracy oparta jest na prawie Henry - Daltona.

Założeniem podjęcia tematu jest opracowanie prostego analizatora, który będzie mógł prowadzić pomiary w sposób ciągły, bez obsługi, a wyniki pomiarów i wszelkie przekroczenia wartości dopuszczalnych będzie przekazywał na odległość.

Podstawą działania, jak wspomniano na wstępie jest ekstrakcja produktów organicznych z wody lub ścieków, porywanych przez pęcherzyki czystego powietrza, a następnie pomiar jego stężenia z wykorzystaniem czujnika krzemowego. Schemat ideowy koncepcji takiego analizatora przedstawiono na rys. 1.

Kontrolowana woda lub ścieki są próbkowane przez pompę o stałej wydajności i doprowadzone do zbiornika termostatu i następnie do izolowanego termicznie zbiornika ekstrakcyjnego. Jednocześnie w pobliżu dna zbiornika wypełnionego kontrolowanym medium o stałej temperaturze pompowane jest czyste powietrze o stałym, regulowanym strumieniu.

Pęcherzyki rozproszonego czystego powietrza wydmuchują obecne w wodzie cząsteczki związków organicznych. Przy stałej temperaturze i stałym strumieniu pompowanego powietrza występuje określona koncentracja związków organicznych w stanie gazowym - wyciągniętych przez pęcherzyki powietrza nad powierzchnię wody w kolumnie pionowej. Zgodnie z prawem Henry - Daltona ta koncentracja związków organicznych w kolumnie pionowej zależy od ich natury i ilości w kontrolowanej wodzie (ściekach).

W kolumnie pionowej mieszanina powietrza i związków organicznych jest zgrubnie oczyszczona przez odfiltrowanie ewentualnych zawiesin. W górnej części kolumny, jak pokazano na rysunku będzie mocowany półprzewodnikowy czujnik gazów toksycznych firmy Figaro lub VIS, który będzie mierzył stężenie związków organicznych w przefiltrowanym powietrzu. W efekcie sygnał z czujnika będzie zależał od natury i koncentracji związków organicznych w wodzie (ściekach). Przyrząd ten, jak każdy inny będzie wymagał wzorcowania, przez porównanie wyników z roztworami wodnymi produktów wzorcowych.

Jeśli rodzaj związków organicznych jest ustalony i gdy koncentracje są małe, tzn. poniżej 30 ppm, wówczas sygnał wyjściowy z czujnika w funkcji koncentracji gazu powinien być praktycznie liniowy. Liniowość ta ma istotne znaczenie na możliwości pomiarowe analizatora i właściwe wybieranie progów alarmowych. Charakterystyki czujnika TGS 812 firmy Figaro Engineering Inc. przedstawiono na rys. 2. Z charakterystyk widać, że rezystancja czujnika znacznie maleje w funkcji koncentracji gazów toksycznych w powietrzu.

Podstawowe charakterystyki czujników półprzewodnikowych wykazują dużą zależność od ilości cząstek gazów w powietrzu i dużą zależność od rodzaju gazu. Na przykład w przypadku metanolu próg wykrywania wynosi ok. 1 cząsteczki na milion (1 mg/l). Latwo są wykrywane gazy w ilościach kilkudziesięciu cząstek na milion. W przypadku związków organicznych zawierających chlor, próg wykrywania znajduje się znacznie poniżej ich homologów bez chloru. Z drugiej strony producenci czujników półprzewodnikowych przestrzegają, aby nie "zatruci" czujników, tj. unikać nasycenia ich zbyt dużą koncentracją gazów toksycznych w powietrzu. Każde nasycenie czujnika powoduje pogorszenie jego czułości.

Z wyżej przedstawionych względów w analizatorze przewiduje się drugi obwód dla powietrza czystego, prowadzącego bezpośrednio do kolumny pionowej, który ma za zadanie zmniejszenie koncentracji gazów w kolumnie i uniknięcie pracy czujnika w nasyceniu. Ponadto można przewidzieć w analizatorze automatyczne czyszczenie czujnika przez czyste powietrze w przypadku przekroczenia koncentracji alarmowych lub pewnych wartości koncentracji granicznych, przy których czujnik pracowałby w nasyceniu.

Należy również przewidzieć filtrowanie ścieków pobieranych do analizatora, jak również automatyczne czyszczenie układu wodnego (zbiornika termostatu i zbiornika ekstrakcyjnego). Istnieje bowiem obawa, że wskutek obecności dużej ilości alg i różnych mikroorganizmów w ściekach kontrolowanych, system wodny może ulegać zatykaniu.

Poza automatyką awaryjną, tj. automatyczne czyszczenie czujnika w przypadku jego "zatrucia" dużą koncentracją gazów toksycznych oraz automatyczne czyszczenie systemu wodnego, w analizatorze przewiduje się:

- regulację temperatury ścieków kontrolowanych,
- pomiar strumienia ścieków kontrolowanych,
- pomiar strumienia powietrza, ustawianego ręcznie,

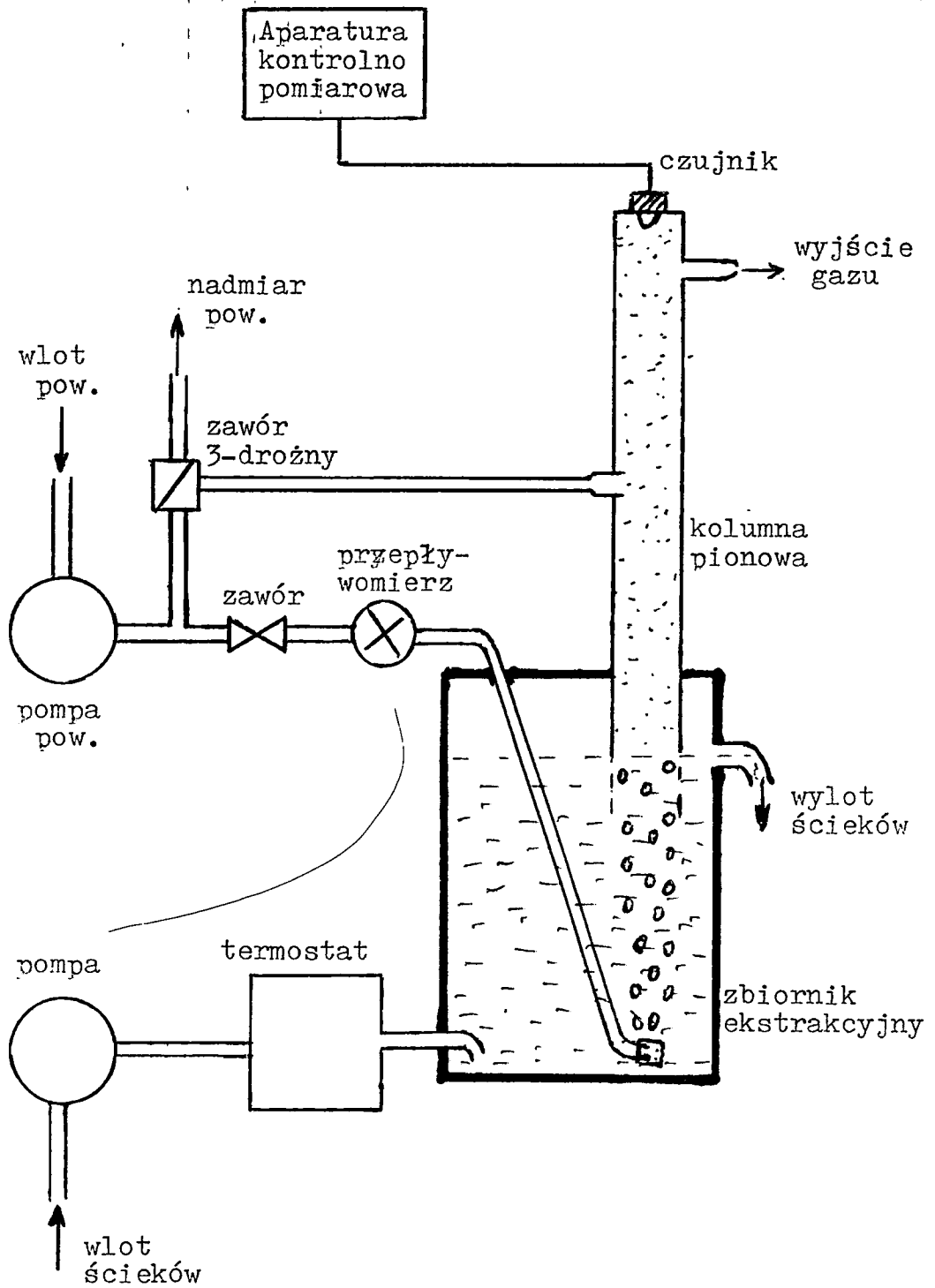
- możliwość zmniejszania koncentracji gazów w kolumnie pionowej, przez doprowadzenie dodatkowym obwodem czystego powietrza bezpośrednio do kolumny.

W układzie kontrolno-pomiarowym przewiduje się:

- możliwość regulacji wzmocnienia sygnału pomiarowego,
- możliwość ustawiania progów alarmowych zanieczyszczeń,
- możliwość ustawiania wartości koncentracji granicznej pracy czujnika,
- sygnał standardowy na wyjściu układu elektronicznego,
- rejestrator,
- akustyczny i optyczny sygnalizator przekroczenia wartości dopuszczalnych.

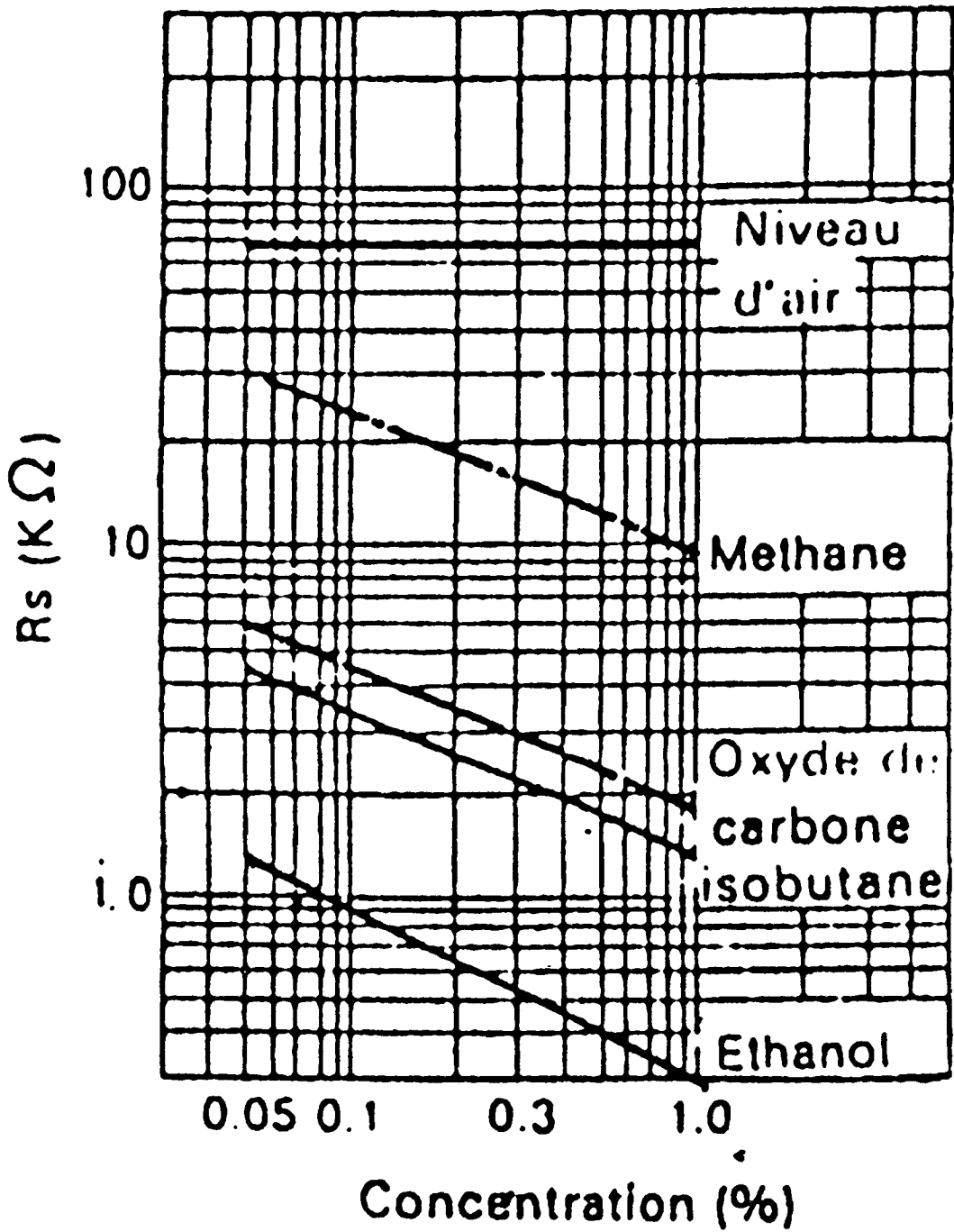
Analizator będzie się charakteryzował prostotą budowy, odpornością na zakłócenia, możliwością pracy autonomicznej, jak również będzie mógł pracować w systemie komputerowym, połączony z centralną dyspozytornią

11



Rys. 1. Układ wodno - powietrzny ścieków przemysłowych

812



Rys. 2. Charakterystyki czujnika półprzewodnikowego typ TGS 812 firmy Figaro Engineering Inc.

LITERATURA:

1. Bartkiewicz J.: *Ćwiczenia laboratoryjne z technologii ścieków*. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej 1990.
2. Dojlido J.: *Instrumentalne metody badania wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1980.
3. Dojlido J., Kloze J.: *Aparatura kontrolno-pomiarowa i zarys automatyzacji w gospodarce wodno-ściekowej*. PWSZ 1970.
4. Praca zbiorowa: *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, 13-th edition 1971.
5. Praca zbiorowa: *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. APHA, 18-th edition 1992.
6. Environmental Monitoring and Support Laboratory: *Methods for chemical analysis of water and wastes*. Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, 1983.
7. Environmental Monitoring and Support Laboratory: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*. Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, 1988.