



Oznaczenie suchej masy osadów ściekowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego i podczerwonego. Jakość wody, oznaczanie zawiesin metodą filtracji.



Praktyczna aplikacja wag i wagosuszarek w procesie technologicznym i laboratorium oczyszczalni ścieków.

¹⁾ dr Sławomir Janas, ²⁾ Izabela Dasiewicz-Szparaga

¹⁾ Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji, Radwag Wagi Elektroniczne, Polska, e-mail: radom@radwag.pl; <http://radwag.com>

²⁾ Laboratorium Badawcze Wodociągów Miejskich w Radomiu

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono metodę pomiaru suchej masy osadów ściekowych z wykorzystaniem wagosuszarek produkcji Radwag Wagi Elektroniczne. Analiza dotyczyła osadów ściekowych pobranych z systemu technologicznego Oczyszczalni Ścieków w Radomiu. W badaniach zastosowano wagosuszarke MA 50.X2 (promieniowanie IR) oraz PMV 50 PLUS (promieniowanie mikrofalowe). Dla promieniowania podczerwonego czas analizy był ściśle zależny od masy analizowanej próbki oraz struktury osadu ściekowego. Uzyskano zawartość masy suchej osadu w zakresie od 97.10 % (osad po suszarni suszony promieniowaniem IR) do 1.16% (osad nadmierny). Średni czas analizy zawierał się w zakresie od ok. 3 minut do 11 minut i był zależny wielkości próbki analitycznej i metody suszenia. Najkrótszy czas badania uzyskano dla metody promieniowania mikrofalowego – wagosuszarke PMV 50 PLUS podczas badania osadu z komory defosfatacji.

Przeprowadzono walidację metody wykorzystującej wagosuszarke porównując uzyskane wyniki z wynikami uzyskanymi metodą suszenia konwekcyjnego. Uzyskano zgodność wyników z maksymalnym odchyleniem 0.08 % co pozwala na adaptację metody wagosuszarkowej w miejsce metody znormalizowanej. Zawartość zawiesin ogólnych w ściekach przemysłowych wyznaczono metodą ciśnieniowej filtracji membranowej przez sączki z włókna szklanego. Masę sączka przed analizą i po filtracji wyznaczano za pomocą wagi XA 82/220.4Y PLUS. Alternatywnie pokazano możliwość optymalizacji pomiarów masy sączka poprzez zastosowanie mikrowagi MYA 2.4Y.F.A PLUS.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, sucha masa, oczyszczalnia ścieków, pomiar, wagosuszarke, jakość wody, filtracja, wagi analityczne, mikrowagi.



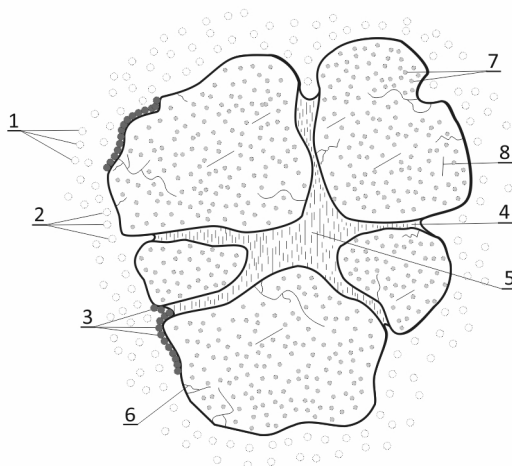
Spis treści

1. Wstęp	3
2. Metody suszenia.....	7
3. Wagosuszarki serii MA X2.A - promieniowanie podczerwone.....	9
4. Wagosuszarki mikrofalowe PMV 50 PLUS	14
4.1. Przygotowanie próbki do badań	16
4.2. Parametry metody mikrofalowej	18
5. Badania suchej masy osadów ściekowych.....	19
5.1. Badanie suchej masy osadu po suszeniu w suszarni	19
5.2. Badanie suchej masy osadu nadmiernego	20
5.3. Badanie suchej masy - osad przefermentowany po odwirowaniu.....	22
5.4. Badanie suchej masy, komora defosfatacji – walidacja metod pomiarowych	24
5.4.1. Analiza wyników	25
6. Jakość wody - oznaczanie zawiesin, metoda z zastosowaniem filtracji przez saczki z włókna szklanego.....	26
7. Podsumowanie	30
8. Wykaz rysunków.....	31
9. Wykaz tabel	31

1. Wstęp

Dynamiczne zmiany klimatyczne oraz globalny wzrost urbanizacji powodują że czysta woda staje się coraz cenniejszym surowcem. Według obecnego stanu wiedzy woda słodka stanowi tylko 2.5 % zasobów wodnych Ziemi, a około 2 mld ludzi na świecie nie ma dostępu do czystej wody. Szacuje się że w roku 2050 zapotrzebowanie na wodę wzrośnie o ok. 50 %. Niestety stan wód ciągle pogarsza się ze względu na rozwój przemysłu. Największe zużycie wody rejestruje się w przemyśle spożywczym, chemicznym i elektromaszynowym. Można oszacować że dzienne osobiste zużycie wody wynosi ok. 150 litrów z czego około 148 litrów trafia do kanalizacji. Wprowadzie dla wielu procesów i produktów określono ślad wodny, ale ograniczenie ilości zużywanej wody wymaga zmiany technologii i mentalności wielu ludzi, co nie jest łatwym procesem. Jedną z największych biologicznych oczyszczalni ścieków znajdująca się w miejscowości Achères koło Paryża przetwarza dziennie ok. 1,450 mln m³ ścieków. Dla porównania największa polska oczyszczalnia ścieków przetwarza dziennie około 500 tys. m³ ścieków. To jednoznacznie wskazuje że racjonalna gospodarka wodna powinna zawierać również szczegółowe wymagania dla procesów przetwarzania ścieków komunalnych, jaki realizuje każda oczyszczalnia ścieków.

Należy tu zauważyć że oczyszczalnia ścieków jest de facto przedsiębiorstwem przemysłowym, które produkt wejściowy jakim są ścieki przetwarza do produktu wyjściowego jakim jest czysta woda, sucha masa osadów ściekowych, nawóz organiczny, nawóz mineralno-organiczny, środek wspomagający uprawę roślin, materiał glebotwórczy, biogaz. Lokalizację wody w osadzie ściekowym poglądowo pokazano na rysunku 1. Należy jednak zauważyć że rodzaj wody oraz jej ilość jest zależna od rodzaju analizowanego osadu, a co za tym idzie wynika ze struktury urbanistyczno-przemysłowej jaka istnieje na danym terenie.



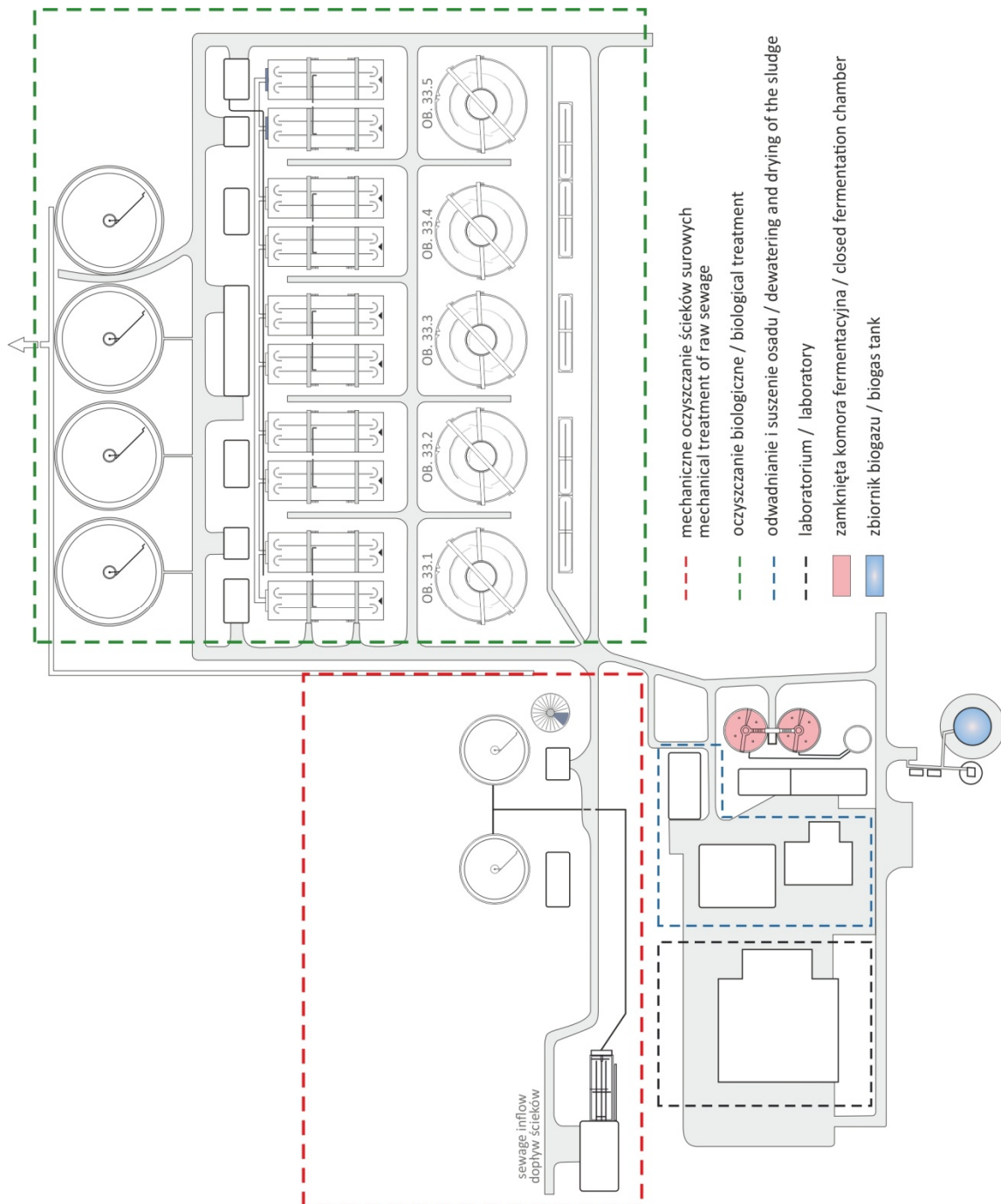
Rysunek 1. Rodzaje wody w osadach ściekowych.

Źródło: Modelowanie procesu kompostowania, punkty krytyczne w kontekście wsparcia Technologią EM.
mgr inż. Agronomii spec. Mikrobiologia Rolna Rafał Nasindrowicz

Legenda

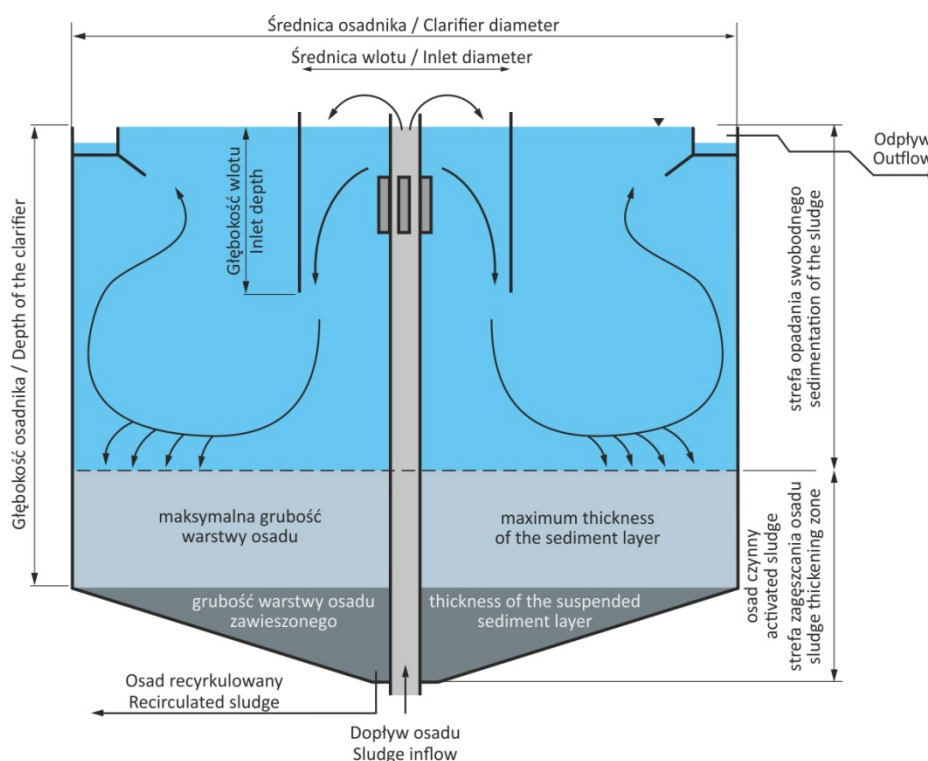
1 - woda wolna	5 - woda kapilarna
2 - woda adhezyjna	6 - woda mikro kapilarna
3 - woda adsorpcyjna	7 - płyny komórkowe
4 - woda między kapilarna	8 - woda wewnątrzkomórkowa

Gospodarka osadowa w oczyszczalni ścieków polega na procesach fizycznych, chemicznych i biologicznych, które zmniejszają objętości osadów, stabilizują osady eliminując możliwość ich zagniwania i powstawania uciążliwych dla otoczenia zapachów, zmniejszeniu do minimum zagrożenia spowodowanego obecnością organizmów patogennych, zachowując wartości nawozowe osadów i zapewniając możliwość ich dalszego wykorzystania. Uproszczony schemat funkcjonalny oczyszczalni ścieków Wodociągów Miejskich w Radomiu przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Uproszczony schemat oczyszczalni ścieków w Lesiowie k/Radomia

Zazwyczaj ścieki oczyszczane są w dwóch etapach. Pierwszy etap to oczyszczanie mechaniczne z wykorzystaniem krat i sit o różnym przekroju gdzie usuwane są frakcje grube oraz piaskowników i osadników wstępnych. Drugi etap to oczyszczanie biologiczne, które składa się z kilku poziomów przebiegających w zróżnicowanych warunkach tlenowych. Idea oczyszczania ścieków metodą biologiczną polega na hodowli mikroorganizmów w postaci kłaczkowatej zawiesiny, zwanej **osadem czynnym**. W wyniku wielu powiązanych ze sobą procesów fizykochemicznych (sedymentacja wtórna) i biochemicznych (defosfatacja, denitryfikacja), zanieczyszczenia są „wychwytywane” przez zawieszinę osadu czynnego, a mikroorganizmy osadu czynnego wykorzystują te zanieczyszczenia w tlenowych procesach przemiany materii jako źródła energii lub substancje budulcowe. Produktami tych przemian są dwutlenek węgla, woda, siarczany, azotany i przyrastająca biomasa organizmów tzw. osad nadmierny. Reakcje takie zachodzą w tzw. osadniku wtórnym, którego widok pokazano na rysunku 3.



Rysunek 3. Osadnik wtórny – schemat funkcjonalny

Osad nadmierny musi być usuwany z osadnika wtórnego ponieważ zbyt duża gęstość osadu uniemożliwia skuteczne napowietrzanie komory osadu czynnego i prawidłową sedymentację osadu. Poprzez usuwanie osadu nadmiernego uzyskuje się równowagę w komorze oczyszczania ścieków. Należy zauważyć że istotne jest usunięcie odpowiedniej ilości osadu nadmiernego, toteż informacja o jego ilości (sucha masa) jest kluczowa do sterowania procesami zachodzącymi w osadniku wtórnym. Ilość osadu nadmiernego do usunięcia z osadnika wtórnego można określić metodą stałego wieku osadu, wykorzystując równanie 1.

$$WO = \frac{X \cdot (V_k + V_s)}{X_n \cdot Q_n + X_e \cdot Q} \quad (1)$$

Legenda

X – stężenie (sucha masa) osadu w komorze osadu czynnego (mg/L)

X_n – stężenie (sucha masa) osadu, pobór z dna leja osadnika (mg/L)

X_e – stężenie (sucha masa) osadu, pobór w odpływie z osadnika (mg/L)

Q_n – ilość osadu nadmiernego odprowadzanego z układu (m³/d)

Q – dopływ ścieków (m³/d)

Podczas oceny jakości procesu technologicznego zachodzącego w komorze osadu czynnego wykorzystuje się także informację o jego stężeniu. Celem wyznaczenia tej wartości należy wyznaczyć stężenie biomasy i zawiesiny w postaci gsmo/m³ lub ChZT/m³, równanie 2.

$$X = X_B + X_1 + X_{MIN} \quad (2)$$

Legenda

X_B – stężenie (sucha masa) biomasy osadu czynnego (g smom³; ChZT /m³)

X_1 – biologicznie nierozkładalne zawiesiny organiczne (g smom³; ChZT /m³)

X_{MIN} – zawiesiny mineralne pochodzące z oczyszczanych ścieków (g smom³)

Innym parametrem istotnym z punktu widzenia zarządzania procesem technologicznym w komorze osadu czynnego jest indeks osadu czynnego Mohlmana, który charakteryzuje zdolność zawiesin do sedymentacji. Jest to stosunek objętości osadu czynnego po 30 minutach zagęszczania w cylindrze 1 dm³, do masy osadu przed zagęszczaniem (równanie 3). Próbkę osadu umieszcza się w tzw. leju Imhoffa, gdzie odczytuje się jej objętość po czasie sedymentacji, a następnie wyznacza się suchą masę osadu po sączeniu próbki przez filtr i jego suszeniu w temperaturze 105°C. Alternatywnie suchą masę można wyznaczyć wykorzystując metodę suszenia mikrofalowego – czas analizy wynosi wówczas około 3 minut.

$$IO = \frac{V_{Os}}{G_{Os}} \quad (3)$$

Legenda

V_{Os} - objętość próbki osadu po zagęszczeniu (cm³)

G_{Os} – sucha masa osadu (g)

Zawartość suchej masy osadów ściekowych wyznacza się metodą według PN-EN 12880 „Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczenie suchej pozostałości i zawartości wody” (Characterization of sludges – Determination of dry residue and water content) susząc próbkę w temperaturze 105°C, a zawartość substancji mineralnych metodą wagową po prażeniu próbki w temperaturze 550°C.

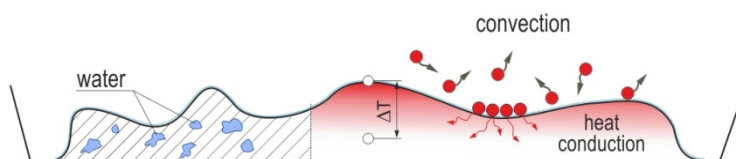
Alternatywną metodą wyznaczania masy suchej jest metoda termo grawimetryczna wykorzystująca promieniowanie podczerwone oraz promieniowanie mikrofalowe. Te metody są zaimplementowane w wagosuszarkach serii MA X2 PLUS oraz PMV 50 PLUS firmy Radwag Wagi Elektroniczne. Zasada działania oraz metoda pomiarowa dla tych systemów została przedstawiona poniżej.

Należy zauważyć że informacja odnośnie suchej masy osadu jest także cechą jakościową w procesach odwadniania osadów, która pozwala w późniejszym etapie uzyskać znaczne oszczędności podczas spalania, składowania i logistyki (objętość materiału). Z tego powodu określanie suchej masy osadów ściekowych powinno być dokładne, a zastosowana metoda w miarę prosta i uniwersalna – tak jak w przypadku wagosuszarek serii MA.X2 PLUS oraz PMV 50 PLUS.

2. Metody suszenia

Ogrzewanie materiałów może być realizowane poprzez przewodnictwo, konwekcję lub promieniowanie. Zarówno przewodnictwo jak i konwekcja wymaga medium (ciecz, ciało stałe, powietrze) do transferu ciepła. W przypadku przewodnictwa jest to bezpośredni kontakt między ciałami o różnych temperaturach, np. kontakt próbki z szalką wagosuszarki (o ile istnieje gradient temperatury między tymi obiektami). Przewodnictwo można także rozpatrywać w kontekście przenoszenia ciepła w głąb próbki, mówimy wówczas o transmisji ciepła. Jest to istotny czynnik dla procesów w których grubość próbki jest znaczna np. technologiczne suszenie owoców i warzyw.

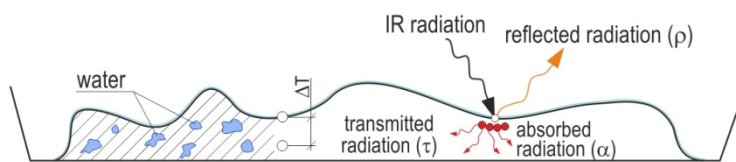
Konwekcyjny ruch ciepła to oddziaływanie ciepłych cząstek powietrza z wierzchnią warstwą analizowanej próbki (rys. 4). W tym przypadku wierzchnia warstwa próbki ma istotnie różną temperaturę od jej warstw głębiej położonych, a proces transmisji ciepła jest decydujący dla czasu i dokładności prowadzonej analizy.



Rysunek 4. Konwekcyjne ogrzewanie próbki

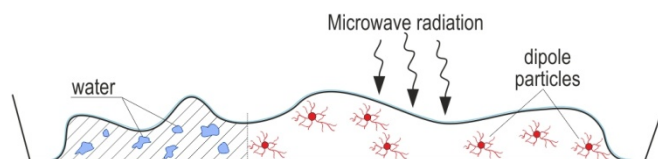
Promieniowanie podczerwone jest falą elektromagnetyczną, która nie wymaga medium do przenoszenia ciepła. Przenoszenie ciepła następuje w momencie gdy emitowane promieniowanie uderza w inne ciało i jest absorbowane. Przyjęto ogólny podział promieniowania ze względu na długość fali promieniowania na fale krótkie ($0.78 \div 1.4\mu\text{m}$), fale średnie ($1.4 \div 3\mu\text{m}$), oraz fale długie ($3 \div 1000\mu\text{m}$).

Należy tu zauważyć że emitowane promieniowanie może być pochłaniane, odbijane lub transmitowane (rys. 5.), więc skuteczność suszenia jest także zależna od struktury analizowanej próbki ($100\% = \rho + \alpha + \tau$).



Rysunek 5. Zjawiska fizyczne dla promieniowania IR

Promieniowanie mikrofalowe jest także falą elektromagnetyczną, która nie wymaga pośrednich ośrodków dla wygenerowania wzrostu temperatury analizowanej próbki. Wzrost temperatury osadu uzyskuje się w wyniku absorpcji promieniowania mikrofalowego przez związki polarne (głównie woda) jakie znajdują się w osadzie. Reorientacja dipoli związków polarnych prowadzi do tarcia molekularnego, co powoduje szybki wzrost temperatury w całej objętości osadu (rys. 6).

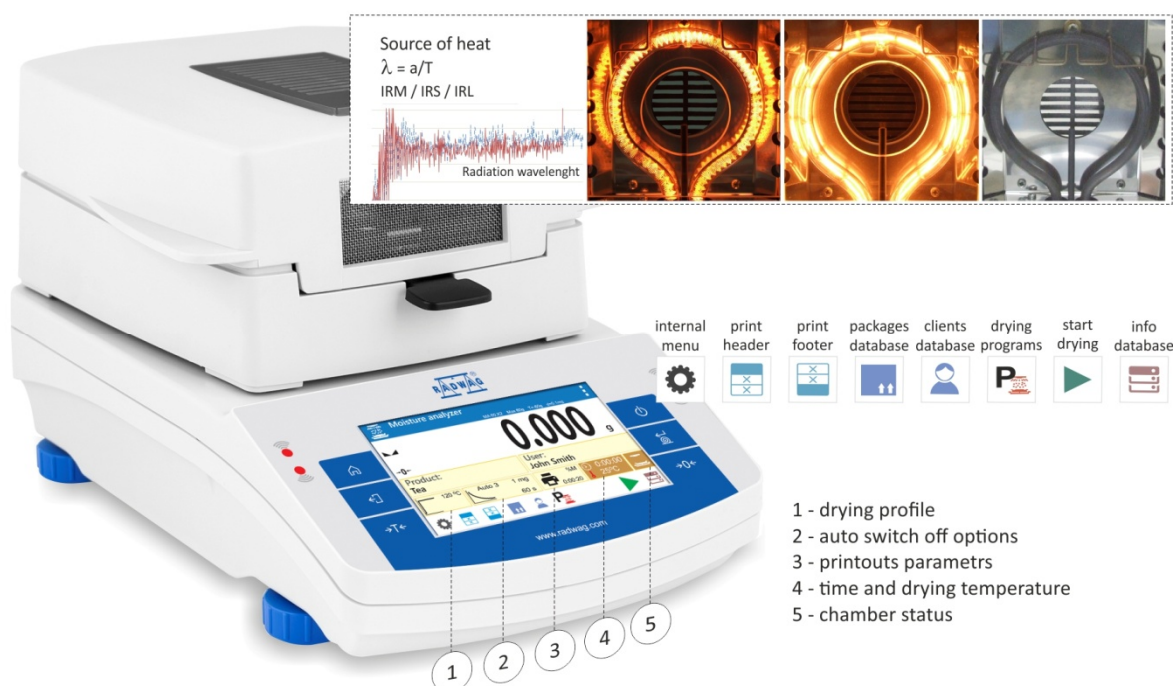


Rysunek 6. Zjawiska fizyczne dla promieniowania mikrofalowego

Dodatkowo ciepło może być generowane przez ukierunkowany ruch jonów (o ile znajdują się one w materiale), które przemieszczają się zgodnie z kierunkiem zmian pola elektrycznego. Podczas tego ruchu jony zderzają się z innymi cząstkami co generuje energię cieplną, która rozprzestrzenia się w strukturze materiału. Taka technika ogrzewania osadu jest efektywna i wydajna a czas analizy dość krótki ok. 3 – 4 minut. Skuteczność takiego procesu jest zależna od struktury osadu oraz jego składu chemicznego.

3. Wagosuszarki serii MA X2.A - promieniowanie podczerwone

Wagosuszarka jest urządzeniem uniwersalnym, które może być zastosowane w wielu analizach, badaniach zawartości wody, masy suchej czy też rejestracji zmian masy próbki w czasie jej kontrolowanego ogrzewania. Konstrukcję wagosuszarki tworzy precyzyjny układ pomiarowy oraz komora suszenia w której może być zainstalowane jest źródło o różnej długości fali promieniowania IR (IRM – medium, IRS – short, IRL – long). Widok wagosuszarki przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. wagosuszarka MA 50X2.A PLUS – schemat funkcjonalny

Idea pracy wagosuszarki polega na ciągłym rejestrowaniu masy osadu w czasie jego ogrzewania (rys. 8). Zakończenie procesu suszenia zazwyczaj odbywa się z uwzględnieniem warunku stabilności masy końcowej osadu, który określa zmienność masy suszonego osadu w czasie. Przyjmuje się że produkt suchy to taki, którego zmienność masy (Δm) w czasie (t) np. 60 sekund (Auto 3) jest mniejsza niż 1 mg. Ze względu na możliwość badania próbek o różnej konsystencji, pobranych z różnych miejsc oczyszczalni ścieków warunek stabilności może być inaczej zdefiniowany, tak żeby uzyskany wynik zawartości masy suchej (wilgotności) był zbliżony z wynikami jakie uzyskano innymi metodami (tzw. metody odniesienia, EN 12880).

Główne cechy wagosuszarek

Funkcja	Zysk
automatyczne otwieranie komory suszenia	Możesz szybko i pewnie otwierać i zamykać komorę suszenia nawet wtedy, gdy masz zajęte obie dłonie
definiowane czujniki podczerwieni	Zapis danych, drukowanie, zerowanie i inne operacje możesz wywoływać zdalnie co zwiększa ergonomię pracy i metody suszenia
intuicyjne przyciski metod suszenia	Masz szybki dostęp do głównych parametrów metody suszenia takich jak temperatura, profil suszenia, warunek definiujący zakończenie analizy. Możesz szybko i pewnie zmieniać te parametry. Pola informacyjne też mogą być dynamicznie zmienne.
baza produktów, programów suszenia, zrealizowanych procedur suszenia	Możesz projektować własne procedury suszenia dla wielu produktów. Wybierz produkt i rozpocznij suszenie, raport będzie automatycznie zachowany w pamięci wagosuszarki.
kontrola masy próbki	Masa próbki analitycznej może być kontrolowana w czasie jej naważania. Dzięki tej opcji zawsze będziesz analizować taką samą ilość substancji, co jest ważnym elementem każdej metody.
raporty / wydruki / GMP / GLP	Dokumentowanie wyników analizy jest podstawą każdego systemu zarządzania jakością. Każdy pomiar jaki wykonujesz jest zapisywany automatycznie do bazy danych wagosuszarki. Z tych informacji możesz tworzyć wydruki i raporty jakich potrzebujesz.
export / import informacji	Raporty, dane z procesu suszenia możesz exportować do urzędzeń i aplikacji zewnętrznych – to jeden z elementów bezpieczeństwa twoich danych.
personalizacja przycisków i informacji	Wagosuszarka to urządzenie mobilne z którego może korzystać wielu użytkowników. Każdy z nich może zdefiniować własny interfejs dla przycisków i informacji oraz indywidualny kod dostępu.

Wagosuszarki głównie są wykorzystywane do oznaczeń zawartości wody / masy suchej gdzie istota pomiaru polega na określeniu różnicy mas próbki przed i po suszeniu. Jest to tzw. ważenie różnicowe, które nie wymaga przeprowadzenia dokładnej adiustacji przetwornika masy. Z tego powodu większość wagosuszarek nie posiada wbudowanych wewnętrznych urządzeń adiustacyjnych, choć w ofercie Radwagu takie modele są także dostępne (tabela 1). Pełną ofertę oraz specyfikację techniczną wagosuszarek zawiera strona www.radwag.com.

Tabela 1. Wagosuszarki serii MA.X2.A PLUS z układem tzw. kalibracji wewnętrznej.

Nazwa		Obciążenie Max	Pomiar masy	Max temp. suszenia	Pomiar masy suchej	
MA 50/1.X2.IC.A.WH	MA 50/1.X2.A.WH	50 g	0.1 mg	250°C lampa halogenowa (IRS)	0.0001 %	
MA 210/1.X2.IC.A.WH	MA 210/1.X2.A.WH	210 g				
MA 50.X2.IC.A.WH	MA 50.X2.A.WH	50 g	1 mg		160°C promiennik IR (IRM)	0.001 %
MA 110.X2.IC.A.WH	MA 110.X2.A.WH	110 g				
MA 210.X2.IC.A.WH	MA 210.X2.A.WH	210 g				
MA 50/1.X2.IC.A	MA 50/1.X2.A	50 g	0.1 mg	160°C promiennik IR (IRM)		0.0001 %
MA 210/1.X2.IC.A	MA 210/1.X2.A	210 g				
MA 50.X2.IC.A	MA 50.X2.A	50 g	1 mg		160°C stalowa grzałka (IRL)	0.001 %
MA 110.X2.IC.A	MA 110.X2.A	110 g				
MA 210.X2.IC.A	MA 210.X2.A	210 g				
MA 50/1.X2.IC.NS	MA 50/1.X2.NS	50 g	0.1 mg	160°C stalowa grzałka (IRL)		0.0001 %
MA 210/1.X2.IC.A.NS	MA 210/1.X2.A.NS	210 g				
MA 50.X2.IC.A.NS	MA 50.X2.A.NS	50 g	1 mg		160°C stalowa grzałka (IRL)	0.001 %
MA 110.X2.IC.A.NS	MA 110.X2.A.NS	110 g				
MA 210.X2.IC.A.NS	MA 210.X2.A.NS	210 g				

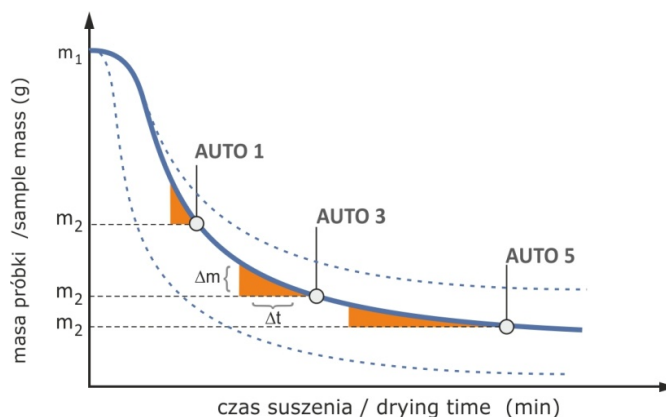
*IC – wbudowana adiustacja wewnętrzna

*A – automatycznie otwierana komora suszenia

Wykazanie zbieżności wyników zawartości masy suchej uzyskanych metodą znormalizowaną (EN) oraz tej wykorzystanej w wagosuszarce powinno być częścią procesu walidacji – kwalifikacja operacyjna (OQ). Podczas tego procesu dokonuje się zazwyczaj modyfikacji parametrów suszenia metody wagosuszarkowej celem uzyskania jak najlepszej zbieżności wyników zawartości masy suchej. Uzyskanie zadowalających wyników jest zależne od jednorodności analizowanej próbki oraz dwóch głównych parametrów metody wagosuszarkowej:

- temperatury suszenia
- warunku definiującego zakończenie analizy – stabilność suchej masy osadu

Temperatura suszenia w wielu przypadkach zawiera się w granicach 100°C ÷ 120°C a jej zwiększanie może być przyczyną spalania drobnych frakcji już suchego osadu. Zasadę działania i zalecenia dla warunku definiującego zakończenie analizy pokazano na rysunku 8 i w tabeli 2.



Rysunek 8. Krzywa suszenia – warunek stabilności masy osadu suchego

Ogólne zalecenia regulacji parametrów dotyczących zakończenia procesu suszenia w powiązaniu ze strukturą osadu pokazano poniżej.

Tabela 2. Kryterium zakończenia suszenia zależnie od struktury osadu

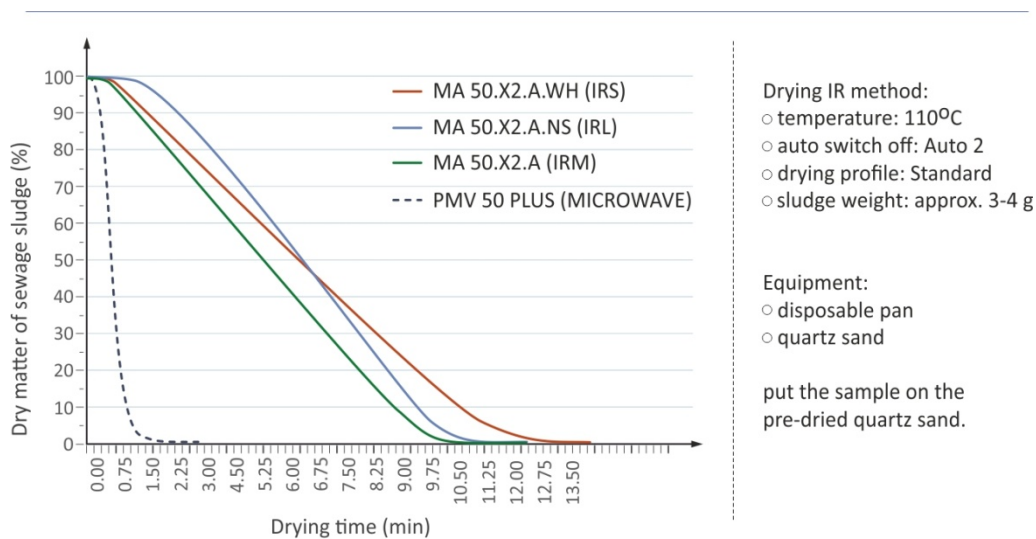
Nazwa	Δm (mg)	t (sek.)	Struktura próbki
Auto 1	1	10	Płynna, półpłynne
Auto 2		25	Płynna, półpłynne
Auto 3		60	Stała, granulki
Auto 4		90	Stała, granulki
Auto 5		120	x
Czasowe	x	x	dla celów badawczych – własna metoda
Ręczne	x	x	
Definiowane ($\Delta m/\Delta t$)	min 0.1 mg ÷ 100 g	max 120	Optymalizacja metody – badania własne
Definiowane ($\Delta h/\Delta t$)	min 0.0001% - 100 %	60	

W wagosuszarkach może być zainstalowane źródło ciepła o różnej długości fali szczytowej promieniowania podczerwonego, odpowiednio IRL (~7.2 μm), IRM (~3.3 μm) oraz IRS (~2.7 μm). W rzeczywistości do próbki dociera dość szerokie spektrum promieniowania podczerwonego, głównie w efekcie płynnego sterowania pracą lampy grzejnej, która ma zapewnić stabilną temperaturę wewnątrz komory suszenia. Wyniki zawartości masy suchej dla osadu pobranego z komory defosfatacji OB.32.1 otrzymane w wyniku suszenia źródłami IRL, IRM, IRS pokazano w tabeli 3. Dla każdego źródła wykonano serię 5 powtórzeń.

Tabela 3. Zawartość masy suchej osadu zależnie od źródła ciepła

OB. 32.1		IRL	IRM	IRS
Masa sucha	$\bar{x}_{(5)}$	0.74 % ± 0.02 %	0.73 % ± 0.04 %	0.74 % ± 0.02 %
Czas analizy	t (min:s)	11:57	11:53	13:48

Wynik zawartości masy suchej osadu zawierał się w zakresie 0.73 ÷ 0.74 %, a precyzja pomiarów wyniosła maksymalnie 0.04 %. Stwierdzono że dokładność analizy jest utrzymana niezależnie od długości fali promieniowania IR jakie emituje wagosuszarka. Najdłuższy czas analizy stwierdzono dla źródła IRS, które jest instalowane w wagosuszarkach oznaczonych symbolem „WH”. Krzywą suszenia przedstawiono na rysunku 9 z uwzględnieniem analizy tej samej próbki metodą mikrofalową (PMV 50 PLUS).



Rysunek 9. Krzywa suszenia dla różnych źródeł promieniowania IR oraz metody mikrofalowej

Zdecydowanie najkrótszy czas badania osadu uzyskano metodą suszenia mikrofalowego, PMV 50 PLUS. W tym procesie próbka w ilości ok. 1.5 g była umieszczana na filtrze z włókna szklanego. Efektywność suszenia mikrofalami wynika z tego że w tym procesie uzyskuje się wzrost tylko temperatury próbki ingerując bezpośrednio w jej strukturę. Wilgoć desorbowana z próbki do powietrza jest szybko usuwana poprzez wymuszoną wentylację co dodatkowo przyśpiesza proces suszenia.

Suszenie promieniowaniem podczerwonym (IR) wymaga uzyskania temperatury suszenia ok. 105°C w całej komorze suszenia, niezależnie od ilości analizowanego osadu. Ciepło jest pochłaniane zatem nie tylko przez próbkę ale także przez elementy konstrukcyjne komory suszenia.

4. Wagosuszarki mikrofalowe PMV 50 PLUS

Wagosuszarka PMV 50 PLUS firmy Radwag jest najnowszym rozwiązaniem wykorzystującym promieniowanie mikrofalowe do badań zawartości wody oraz masy suchej. Podobnie jak w innych metodach pomiar polega na określeniu różnicy masy produktu wilgotnego oraz produktu suchego. Jest to wystarczające do wyliczenia zawartości wody (równanie 4) oraz zawartości masy suchej osadu (równanie 5).

$$\%M = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (4)$$

$$\%D = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Legenda

$\%M$ - zawartość wody (%)

m_1 – masa osadu wilgotnego (g)

m_2 – masa osadu suchego (g)

W tej metodzie próbka jest umieszczana na filtrze lub między filtrami z włókna szklanego. Promieniowanie mikrofalowe powodując ruch cząstek wody jaka znajduje się w strukturze osadu nagrzewa objętościowo próbkę. Dzięki temu analiza jest 3 – 4 krotnie krótsza niż w przypadku wagosuszek wykorzystujących promieniowanie IR. Widok wagosuszarki mikrofalowej PMV 50 PLUS pokazano poniżej.



Rysunek 10. Wagosuszarka mikrofalowa PMV 50 PLUS – krzywa suszenia osadu ściekowego

Główne cechy wagosuszarek

Funkcja	Zysk
Krótki czas analizy	Czas analizy to zaledwie kilka minut, możesz szybko i pewnie ocenić dużą ilość próbek, oszczędzasz czas, wzrasta wydajność pracy
baza produktów, programów suszenia, zrealizowanych procedur suszenia	Możesz projektować własne procedury suszenia dla wielu produktów. Wybierz produkt i rozpocznij suszenie, raport będzie automatycznie zachowany w pamięci wagosuszarki.
definiowane czujniki podczerwieni	Zapis danych, drukowanie, zerowanie i inne operacje możesz wywoływać zdalnie co zwiększa ergonomię pracy i metody suszenia
intuicyjne przyciski metod suszenia	Masz szybki dostęp do głównych parametrów metody suszenia takich jak temperatura, profil suszenia, warunek definiujący zakończenie analizy. Możesz szybko i pewnie zmieniać te parametry. Pola informacyjne też mogą być dynamicznie zmienne.
kontrola masy próbki	Masa próbki analitycznej może być kontrolowana w czasie jej naważania. Dzięki tej opcji zawsze będziesz analizować taką sama ilość substancji, co jest ważnym elementem każdej metody.
analiza statystyczna dla pomiarów suchej masy wybranego produktu	Możesz oceniać zmienność masy suchej (zawartości wody) dla tego samego produktu w długim okresie czasu – stabilność produkcji, parametrów osadu (próbki)
wizualizacja procesu suszenia w postaci krzywej suszenia	Krzywa suszenia osadu to możliwość obserwacji procesu suszenia ($\Delta m/\Delta t$) oraz wpływu temperatury suszenia na stabilność masy osadu.
raporty / wydruki / GMP / GLP	Dokumentowanie wyników analizy jest podstawą każdego systemu zarządzania jakością. Każdy pomiar jaki wykonujesz jest zapisywany automatycznie do bazy danych wagosuszarki. Z tych informacji możesz tworzyć wydruki i raporty jakich potrzebujesz.
export / import informacji	Raporty, dane z procesu suszenia możesz exportować do urządzeń i aplikacji zewnętrznych – to jeden z elementów bezpieczeństwa twoich danych.
personalizacja przycisków i informacji	Wagosuszarka to urządzenie mobilne z którego może korzystać wielu użytkowników. Każdy z nich może zdefiniować własny interfejs dla przycisków i informacji oraz indywidualny kod dostępu.

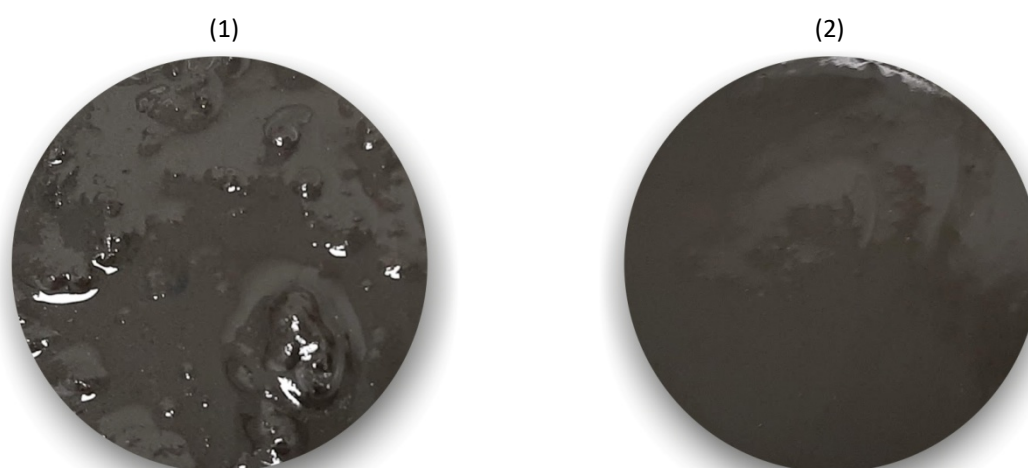
4.1. Przygotowanie próbki do badań

Osad ściekowy jest de facto zawiesiną wielu składników organicznych i mineralnych w wodzie. Jest niejednorodny co wymusza odpowiednią metodykę pobierania próbek do analiz laboratoryjnych. Zjawiska sedymentacji osadu zachodzą dość szybko, toteż próbka laboratoryjna musi być dobrze wymieszana, tak żeby kolejne próbki analityczne pozwalały precyzyjnie wyznaczyć zawartość masy suchej. Widok procesu sedymentacji pokazano na zdjęciach poniżej. Zawartość masy suchej takich próbek wynosi ok. $0.7 \div 1.4$ %, co jest zależne od parametrów procesu technologicznego.



Rysunek 11. Sedymentacja osadu ściekowego

Próbki o konsystencji półpłynnej wymagają mieszania ponieważ gęstsze frakcje przemieszczają się do dolnej części próbki. Zawartość masy suchej powierzchniowych warstw takich próbek może być znacząco inna gdy nie zapewni się jednorodności w całej ich strukturze. Dla próbek o takiej strukturze zawartość masy suchej wynosi ok. 6 – 7 %.



Rysunek 12. (1) - osad przefermentowany, (2) – osad przefermentowany po wymieszaniu

Próbki o konsystencji stałej (po suszeniu w suszarni) tworzą twarde kawałki o niskiej zawartości wody około kilku procent. Efektywne suszenie wymaga rozdrobnienia próbki metodą mechaniczną do postaci drobnych cząstek, tak jak pokazano na zdjęciach poniżej. Ze względu na niską zawartość wody, taka próbka powinna być suszona metodą promieniowania IR – wagosuszarka MA 50.X2.A. Zawartość masy suchej próbek po suszarni wynosi ok. 96 % ÷ 97 %, ale jest to uzależnione od temperatury i czasu suszenia oraz zastosowanej technologii i aspektów ekonomicznych.



Rysunek 13. (1) - osad po suszeniu, (2) – rozdrobnienie

Osad po prasie tłokowej jest odwodniony do poziomu około 20 % suchej masy i w takim stanie może być suszony metodą promieniowania IR lub metodą mikrofalową. Konsystencja próbki nie pozwala na jej aplikację bardzo cienką warstwą, ale należy dążyć do przygotowania próbki o niewielkiej grubości. W przypadku metody IR rozmieszcza się taką warstwę na całej powierzchni szalki, a dla metody mikrofalowej niewielką ilość próbki należy rozłożyć w centralnym punkcie filtra.

Osad przefermentowany po prasie tłokowej



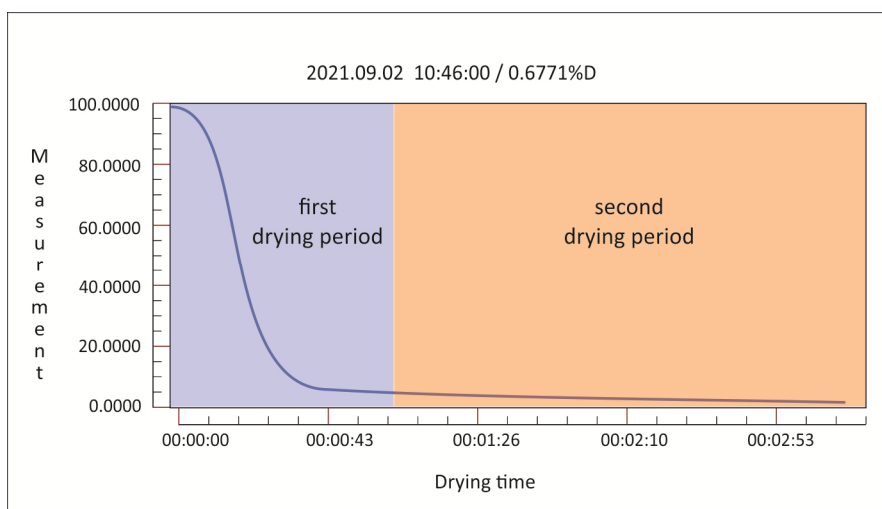
Prasa tłokowa Bucher HPS 7507



Rysunek 14. Osad po prasie tłokowej

4.2. Parametry metody mikrofalowej

Skuteczność suszenia metodą mikrofalową jest zależna od ilości emitowanych mikrofal, maksymalnej temperatury próbki w czasie analizy oraz uwodnienia osadu ściekowego. Wartość dwóch pierwszych czynników ustala się w menu wagosuszarki PMV 50 PLUS a uwodnienie osadu jest cechą charakterystyką osadu zależną od miejsca jego pobrania. Moc emitowanych mikrofal ustala się na poziomie 100 %, co zapewnia szybkość analizy w pierwszym okresie suszenia. W tym okresie z próbki usuwane jest ok. 90 % całej zawartości wody. W drugim okresie suszenia moc emitowanych mikrofal jest automatycznie ograniczana odpowiednio do ilości wody pozostałej do usunięcia. Krzywa suszenia osadu po fermentacji zarchiwizowana w bazie raportów suszenia wagosuszarki została pokazana na rysunku 15.



Rysunek 15. Krzywa suszenia - baza raportów suszenia wagosuszarki PMV 50 PLUS

Temperatura próbki powinna być mieć taką wartość przy której nie rejestruje się zmian jej kolorystyki w efekcie jej powierzchniowego spalania. Należy zauważyć że woda znajdująca się w osadach ściekowych dość dobrze uwodnionych (zawartość masy suchej ok. 1 ÷ 10 %) jest szybko usuwana, więc nie ma niebezpieczeństwa tzw. „przegrzania” próbki. W przypadku próbek osadu o zawartości masy suchej ok. 20 – 30 % nieco trudniej jest uzyskać próbkę całkowicie suchą ponieważ woda jest inaczej związana strukturalnie. Ograniczeniem jest gęsta konsystencja osadu, która ogranicza proces parowania – ciepło jest kumulowane wewnątrz gęstej struktury próbki.

Zakończenie procesu suszenia czyli detekcja zmian masy osadu w czasie ($\Delta m/\Delta t$) zazwyczaj ma wartość Auto 1 lub Auto 2, dla próbek o znacznym stopniu uwodnienia. Można przyjąć zasadę, że im większa zawartość wody tym mniejsza wartość parametru Auto.

5. Badania suchej masy osadów ściekowych

5.1. Badanie suchej masy osadu po suszeniu w suszarni

Przygotowanie próbki	Rozdrobnić mechaniczne (patrz rys. 13)
Urządzenie	wagosuszarka MA 50 X2.A
Wyposażenie	szalki jednorazowe aluminiowe
Parametry suszenia	temperatura 90°C, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard
Zawartość masy suchej	98,32 % (EN 12880, 105°C / 2 godz.)



Rysunek 16. Próbkę 98 %D – wagosuszarka MA 50 X2.A

Tabela 4. Osad po suszarni – zawartość masy suchej

No.	Masa próbki (g)	Zawartość masy suchej (%)	Czas analizy (min:s)
1	2,51	96,636	03:20
2	2,86	96,814	04:55
3	2,32	97,975	02:48
4	2,82	96,991	03:57
5	2,45	96,977	03:40
6	2,86	97,446	01:56
7	2,48	97,058	03:38
8	2,56	97,143	03:06
9	2,96	96,925	04:47
10	2,98	97,012	03:48
$\bar{x} \pm St.dev.$		97,10 ± 0,37	03:35

Komentarz

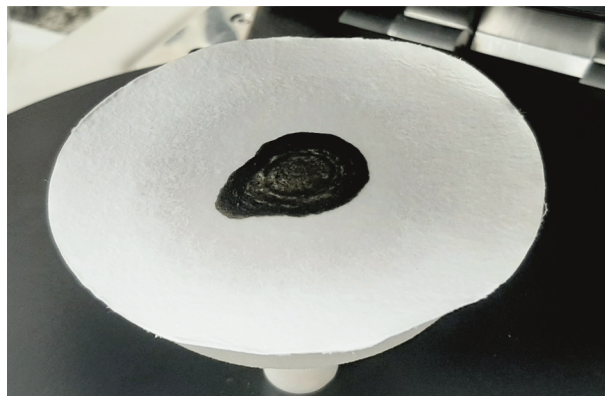
Próbki osadu o niskiej zawartości wody (ok. 2 %) są zazwyczaj higroskopijne. Sorpcji wody sprzyja drobnoziarnista struktura próbki, z drugiej strony drobne frakcje mogą ulegać spalaniu, gdy temperatura suszenia jest zbyt wysoka. Różnica w zawartości masy suchej między metodą znormalizowaną (EN 12880) i wagosuszarkową wynosi 1,32 %, nie jest to wartość istotna z technologicznego punktu widzenia.

5.2. Badanie suchej masy osadu nadmiernego

Miejsce poboru próbki	OB. 40
Przygotowanie próbki	wymieszać (patrz rys. 12)
Urządzenie	wagosuszarka MA 50 X2.A, PMV 50 PLUS
Wyposażenie	szalki jednorazowe aluminiowe, piasek, filtry z włókna szklanego
Parametry suszenia	
MA 50 X2.A	temp: 110°C, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka suszona na piasku kwarcowym.
PMV 50 PLUS	temp: 90°C, moc 100%, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka suszona na filtrze.



Rysunek 17. Osad ok. 1.3 ÷ 1.5 %D
Wagosuszarka MA 50 X2.A



Rysunek 18. Osad ok. 1.3 ÷ 1.5 %D
Wagosuszarka PMV 50 PLUS

KOMENTARZ

Piasek kwarcowy jest materiałem niehigroskopijnym, który dobrze wchłania próbki osadu o konsystencji ciekłej. Po osiągnięciu temperatury suszenia uzyskuje się efekt objętościowego nagrzewania próbki osadu, poprzez co usuwanie wody z osadu jest znacznie szybsze niż w przypadku gdy osad jest umieszczony bezpośrednio na szalce wagosuszarki. Taka metoda suszenia jest wydajna zwłaszcza gdy masa suszonego osadu jest znaczna np. ok. 5 g. W takim przypadku ilość piasku kwarcowego powinna wynosić ok. 25 g.

W przypadku wagosuszarki PMV 50 PLUS masa suszonego osadu wynosi ok. 1 g, więc ciekła część próbki jest pochłaniana przez strukturę filtra. Zwiększenie masy próbki do ok. 3 – 5 g wymaga umieszczenia próbki na co najmniej dwóch filtrach. W takim przypadku czas analizy będzie znacznie dłuższy – większa ilość wody do usunięcia.

Wyniki z badania przedstawiono w tabeli 5 i tabeli 6.

Tabela 5. Sucha masa osadu nadmiernego – metoda promieniowania IR (MA 50 X2.A)

	Masa próbki	Zawartość masy suchej MA 50.X2.A	Czas analizy
No.	(g)	(%)	(min:s)
1	3,50	1,317	12:14
2	2,08	1,107	08:32
3	1,55	1,294	19:47
4	2,50	1,051	10:29
5	2,06	1,022	09:02
6	1,94	1,137	09:03
7	1,66	1,146	07:24
8	1,54	1,221	10:12
$\bar{x} \pm St.dev.$		1,16 ± 0,11	10:50

Tabela 6. Sucha masa osadu nadmiernego – metoda promieniowania mikrofalowego (PMV 50 PLUS)

	Masa próbki	Zawartość masy suchej PMV 50 PLUS	Czas analizy
No.	(g)	(%)	(min:s)
1	0,84	1,3009	04:28
2	1,52	1,3544	06:46
3	1,68	1,4115	07:34
4	1,21	1,5531	04:45
5	1,12	1,5146	04:10
6	1,50	1,4654	05:28
7	1,15	1,6399	04:26
8	1,47	1,5812	04:59
$\bar{x} \pm St.dev.$		1,50 ± 0,10	05:19

Komentarz

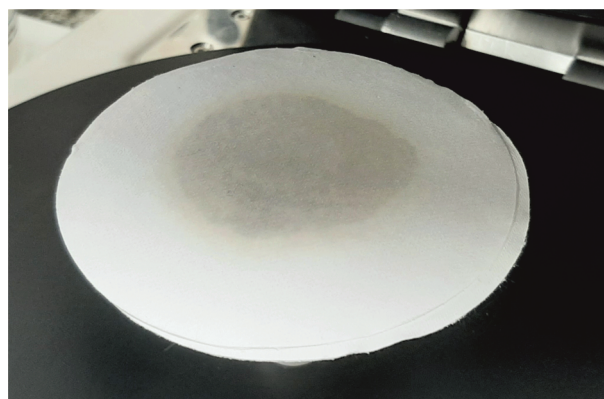
Precyzja suszenia metodą promieniowania IR (MA 50 X2.A) oraz metodą mikrofalową (PMV 50 PLUS) wynosi maksymalnie 0,11 %, natomiast różnica w dokładności zawartości masy suchej jaka zachodzi między metodami wynosi 0,34 %. Należy zauważyć że próbka osadu o takiej konsystencji jest zawiesiną cząstek stałych w wodzie, więc na wynik analizy istotny wpływ ma jednorodność próbki oraz zastosowana metoda ogrzewania próbki. Przy tak dobrej precyzji pomiarów różnicę w wynikach zawartości masy suchej można przyjąć jako błąd systematyczny związany z metodą.

5.3. Badanie suchej masy - osad przefermentowany po odwirowaniu

Miejsce poboru próbki	wirówka Flottweg
Przygotowanie próbki	wymieszać (patrz rys. 12)
Urządzenie	wagosuszarka MA 50 X2.A, PMV 50 PLUS
	Parametry suszenia
MA 50 X2.A	temp: 105°C, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka bezpośrednio na szalce
PMV 50 PLUS	temp: 90°C, moc 100%, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka suszona między dwoma filtrami (2F)
Zawartość masy suchej	5.96 % (EN 12880)



Rysunek 19. Osad ok. 6 %D
Wagosuszarka MA 50 X2.A



Rysunek 20. Osad ok. 6 %D
Wagosuszarka PMV 50 PLUS

KOMENTARZ

Osad o konsystencji półpłynnej należy cienką warstwą rozsmarować na szalce wagosuszarki MA 50.X2.A. Należy pamiętać że woda dość szybko zostanie usunięta ze struktury próbki i na szalce pozostanie tylko masa sucha osadu. Dla próbek o większych masach np. 5 g i więcej możliwe jest zjawisko zasklepania się próbki – utworzy się cienka skorupa na jej powierzchni. Wówczas woda z głębszych warstw osadu nie zostanie usunięta i wynik analizy będzie obarczony błędem. Inne niebezpieczeństwo to możliwość spalania wysuszonych wierzchnich warstw próbki, gdy temperatura suszenia będzie zbyt wysoka.

Umieszczenie i suszenie próbki półpłynnej między filtrami (PMV 50 PLUS) jest koniecznością ze względu na to że próbki o takiej konsystencji nie można rozprowadzić (rozsmarować) na pojedynczym filtrze. Podczas tej czynności woda z próbki analitycznej wnika w strukturę filtra a część substancji stałej jest „usuwana” podczas rozcierania próbki na filtrze celem uzyskania cienkiej warstwy. Taka metodyka jest możliwa do aplikacji, ale generuje znacznie większe rozrzuty w serii pomiarów. Dzięki umieszczeniu próbki między filtrami (z lekkim dociskiem) nie zaburza się stosunku woda / masa sucha w próbce analitycznej a precyzja analizy jest zależna od jednorodności próbki. Wyniki z badania masy suchej osadu przedstawiono w tabeli 7 i tabeli 8.

Tabela 7. Sucha masa osadu po odwirowaniu – metoda promieniowania IR (MA 50 X2.A)

	Masa próbki	Zawartość masy suchej MA 50.X2.A	Czas analizy
No.	(g)	(%)	(min:s)
1	2,12	5,852	09:54
2	2,04	6,029	08:44
3	2,00	5,962	07:49
4	2,02	5,938	07:47
5	1,55	5,688	06:35
6	2,14	5,893	09:40
$\bar{x} \pm St.dev$		5,89 ± 0,12	08:24

Tabela 8. Sucha masa osadu po odwirowaniu – metoda promieniowania mikrofalowego (PMV 50 PLUS)

	Masa próbki	Zawartość masy suchej PMV 50 PLUS	Czas analizy
No.	(g)	(%)	(min:s)
1	1,60	6,4002	04:52
2	0,95	6,3655	03:11
3	0,87	6,3038	03:40
4	0,88	6,4843	02:49
5	1,02	6,3890	03:17
6	1,07	6,4056	03:58
$\bar{x} \pm St.dev$		6,39 ± 0,09	03:37

KOMENTARZ

Zawartość masy suchej osadu po odwirowaniu wynosi około 6 %. Porównywanie wyników zawartości masy suchej z kilku metod badawczych powinno zawsze uwzględniać specyfikę metody oraz pewne ograniczenia jakie z tego wynikają. Metoda znormalizowana EN 12880 uznawana jest jako metoda odwoławcza, jednakże dość długa a potencjalne obszary generujące błędy to suszenie (dokładność temperatury suszenia) i stabilizacja próbek po suszeniu (możliwość sorpcji wilgoci przez suchą pozostałość). Wyniki uzyskane z metod IR oraz mikrofalowej są zbieżne z wynikiem referencyjnym, choć istnieją jeszcze możliwości optymalizacji tych metod. Uzyskana precyzja pomiarów (0,09 %) w metodzie mikrofalowej PMV 50 PLUS pozwala na uwzględnienie błędu systematycznego tej metody ok. 0,4 % jako stałej poprawki do wyniku analizy.

5.4. Badanie suchej masy, komora defosfatacji – walidacja metod pomiarowych

Miejsce poboru próbek	komora defosfatacji OB. 32.1 ÷ 32.5
Przygotowanie próbki	wymieszać (patrz rys. 12)
Urządzenie	wagosuszarka MA 50 X2.A, PMV 50 PLUS
	Parametry suszenia
MA 50 X2.A	temp: 105°C, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka bezpośrednio na szalce
PMV 50 PLUS	temp: 90°C, moc 100%, zakończenie analizy Auto 2, profil Standard, próbka suszona między dwoma filtrami (2F)
Czujnik Solitax	pomiar mętności i zawartości zawieszonych cząstek stałych (TSS), metoda wykorzystująca absorpcję i rozproszenie podczerwieni, pomiar automatyczny w komorze defosfatacji.
PN-EN 12880	temperatura suszenia 105°C, czas analizy ok. 24 h. Badania laboratoryjne.

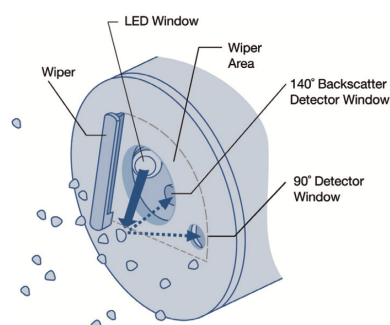
Tabela 9. Zawartość masy suchej osadu w komorze defosfatacji

	OB.32.1	OB.32.2	OB.32.3	OB.32.4	OB.32.5
	Sucha masa (%) lub (mg/L)				
Czujnik Solitax *)	6900 mg/L	5300 mg/L	4300 mg/L	5100 mg/L	11100 mg/L
	0,69 %	0,53 %	0,43 %	0,51 %	1,11 %
PN-EN 12880	8360 mg/L	8260 mg/L	7150 mg/L	7740 mg/L	11560 mg/L
	0,84 %	0,83 %	0,72 %	0,77 %	1,16 %
MA 50 X2.A	0,79 % ± 0,02 %	0,79 % ± 0,03 %	0,71 % ± 0,01 %	0,79 % ± 0,06 %	1,13 % ± 0,09 %
Czas analizy	14:05	15:11	15:40	13:45	13:21
PMV 50 PLUS	0,88 % ± 0,01 %	0,91 % ± 0,02 %	0,74 % ± 0,06 %	0,84 % ± 0,03 %	1,13 % ± 0,04 %
Czas analizy	03:00	03:13	02:55	03:12	02:57

*) - czujnik Solitax ts-line sc z dwuwieżkową optyką i dodatkowym detektorem światła rozproszonego.

Zasada działania:

Wiązka światła przechodząc przez zawiesinę osadu ulega rozproszeniu. Pomiar intensywności światła rozproszonego pozwala na oznaczenie stężenia substancji rozpraszającej światło, rozmiarów i masy cząstek stałych.



5.4.1. Analiza wyników

Wszystkie wyniki w tabeli 10 dla celów porównawczych przedstawiono jako procent zawartości masy suchej. Należy zauważyć że ocena dotyczy wyników dla czterech różnych metod pomiarowych, więc możliwe są pewne różnice wynikające z metodyki prowadzenia pomiarów. Jako referencyjny punkt odniesienia przyjęto wynik zawartości masy suchej jaki uzyskano susząc próbkę osadu według metodyki podanej w PN-EN 12880. Zestawienie odchyleń wyników zawartości masy suchej względem tej metody pokazano w tabeli 10.

Tabela 10. Odchylenia w pomiarach zawartości masy suchej osadu

	Sucha masa (%)				
	OB.32.1	OB.32.2	OB.32.3	OB.32.4	OB.32.5
PN-EN 12880	0,84	0,83	0,72	0,77	1,16
	Błąd pomiaru (%)				
Czujnik Solitax	- 0,16	- 0,30	- 0,29	- 0,26	- 0,05
MA 50 X2.A	- 0,05	- 0,04	- 0,01	0,02	- 0,03
PMV 50 PLUS	0,04	0,08	0,02	0,07	- 0,03

Najmniejsze błędy w pomiarach masy suchej uzyskano susząc próbkę metodą promieniowania podczerwonego – wagosuszarka MA 50.X2.A oraz promieniowaniem mikrofalowym – wagosuszarka PMV 50 PLUS. Maksymalny błąd pomiaru nie przekroczył 0,08 %, więc metoda z wykorzystaniem wagosuszarek może być zastosowana alternatywnie w miejsce metody znormalizowanej PN-EN 12880.

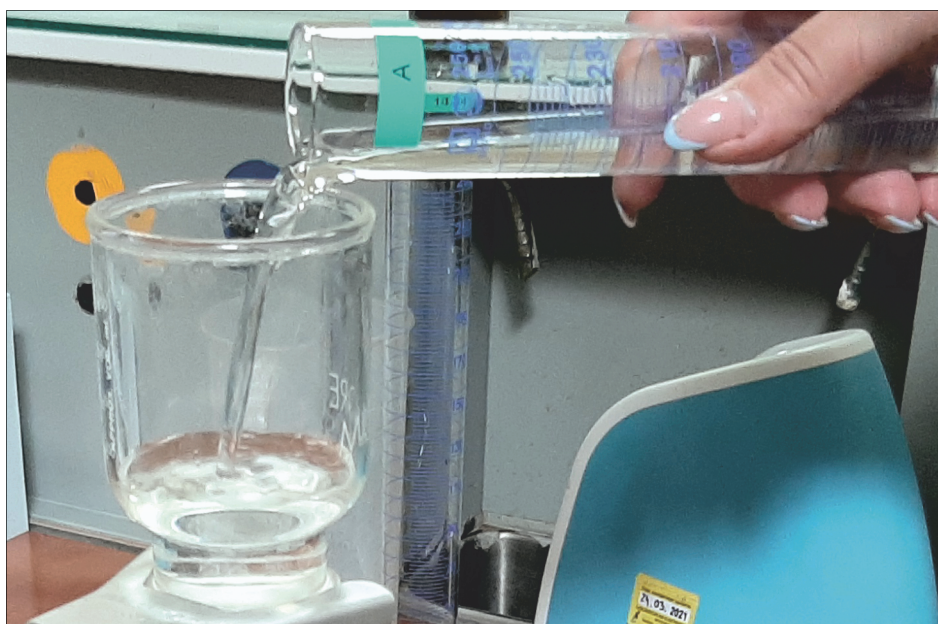
Dokładność pomiaru zawieszonych cząstek stałych (TSS) czujników Solitax wynosi ok. 5% mierzonej wartości czyli ok. 0,04 %. Zarejestrowane odchylenia są znacznie większe zwłaszcza dla komór OB. 32.1 ÷ OB. 32.4. To wskazuje na potencjalną konieczność kalibracji czujników. Z drugiej strony należy zauważyć że pomiar czujnikiem Solitax odbywa się w warunkach dynamicznych jakie panują w komorze defosfatacji. Tylko wskazania czujnika Solitax zainstalowanego w komorze nr 5 można uznać za poprawne – najlepsza zbieżność zawartości masy suchej względem metody znormalizowanej.

6. Jakość wody - oznaczanie zawiesin, metoda z zastosowaniem filtracji przez saczki z włókna szklanego

W ściekach przemysłowych występują zawiesiny o różnym stopniu rozproszenia a ich skład chemiczny zależy od typu produkcji oraz systemu uzdatniania ścieków. Oznaczanie zawiesin w ściekach ma istotne znaczenie dla oceny skuteczności pracy wewnętrznego systemu oczyszczania ścieków jaki działa w strukturze przedsiębiorstwa oraz uciążliwości procesu technologicznego dla środowiska. Uwzględniając powyższe zależności dział badawczy każdej oczyszczalni ścieków przeprowadza okresowo kontrolę jakości ścieków przemysłowych jakie są odprowadzane do sieci kanalizacyjnej lub pobiera próbki które są dostarczane przez dostawców do zlewni przez wozy ascenizacyjne. Limit zawiesiny ogólnej w ściekach może być ustalany poprzez akty normatywne lub poprzez porozumienie - umowę jaką zawiera oczyszczalnia ścieków z dostawcą (zakład przemysłowy). Przykładowe limity zawiesiny ogólnej w oczyszczalni ścieków wynoszą:

- ścieki z kanalizacji sanitarnej 330 mg/L,
- ścieki komunalne 700 mg/L,
- ścieki przemysłowe 1200 mg/L,
- ścieki galwaniczne 700 mg/L,
- ścieki przemysłu garbarskiego 8000 mg/L,

Procedura badawcza dla oznaczania zawiesin w ściekach jest podana w normie PN-EN 872 - Jakość wody, oznaczania zawiesin – metoda z zastosowaniem filtracji przez saczki z włókna szklanego. Próbkę ścieków filtruje się przez sącdek z włókna szklanego przy zastosowaniu aparatury do filtracji ciśnieniowej lub próżniowej (rys. 21).



Rysunek 21. System ciśnieniowy do filtracji zawiesin

Masa czystego sączka użytego do filtracji jest określona przed filtracją oraz po przeprowadzeniu filtracji i procesie jego suszenia ($T = 105^{\circ}\text{C}$, $t > 1$ godz.). W pomiarach masy należy zastosować wagę umożliwiającą pomiar z dokładnością co najmniej 0.1 mg. Praktycznie więc ważenie należy dokonać wagą, której działka elementarna (d) wynosi 0.01 mg lub 0.001 mg. Zawartość zawiesin wylicza się według zależności (6).

$$\rho = 1000 \cdot \frac{(b-a)}{V} \quad (6)$$

Legenda

ρ – zawartość zawiesin (mg/L)

b – masa sączka po filtracji (mg)

a – masa sączka przed filtracją (mg)

V – objętość próbki (ml). Jeżeli próbkę ważono uznać 1g za równoważny 1ml.

6.1. Wymagania metrologiczne dla procesu ważenia sączka według PN-EN 872, pkt 5.2.1.

Ubytek masy sączka w próbie ślepej powinien wynosić co najwyżej 0.017 mg/cm² (dla sączków o średnicy 47 mm), co odpowiada ubytkowi masy co najwyżej 0.3 mg

Komentarz:

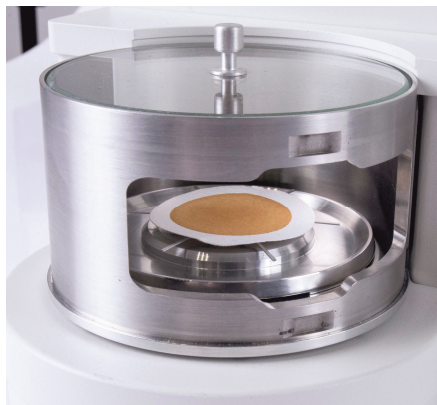
wagi z działką elementarna $d=0.1$ mg nie spełniają tego wymagania, ponieważ głównym składnikiem błędu przy pomiarze małych mas jest precyzja pomiaru. Precyzja pomiaru jest najczęściej wyrażana poprzez odchylenie standardowe lub rozstęp (Max–Min). Wartość odchylenia standardowego dla wagi z $d=0.1$ mg wynosi ok. 0.1 mg, co daje ok. 0.3 mg, gdy ta wartość będzie wyrażona poprzez rozstęp czyli różnicę Max – Min. Pomiar masy sączka jest pomiarem różnicowym więc dla oceny przydatności wagi należy uwzględnić różnicę Max – Min.

Problem ten nie istnieje dla wagi z działką elementarną mniejszą niż $d=0.1$ mg. Precyzja tych wag wynosi odpowiednio:

- XA 82/220.4Y PLUS St.dev. = 0.006 mg → Max – Min ok. 0.018 mg
- MYA 2.4Y.F.A PLUS St.dev. = 0.0006 mg → Max – Min ok. 0.0018 mg

Zastosowanie w/w wag w pomiarach masy sączka przedstawiono w dalszej części opracowania.

Mikrowaga MYA 2.4Y.F.A – umożliwia odczyt pomiaru masy sącza z „dokładnością” 0.001 mg. Sączek jest umieszczany w specjalnej komorze zapewniającej idealne warunki dla pomiaru masy. Automatycznie otwierana komora ważenia zapewnia szybkość i stabilność pomiarów oraz wyeliminowanie ruchu powietrza jako czynnika zakłócającego pomiar masy. Sterowanie otwieraniem / zamykaniem komory ważenia odbywa się poprzez czujniki podczerwieni. Widok procesu ważenia pokazano na rysunku 22.



Rysunek 22. Mikrowaga MYA 2.4Y.F.A

Waga analityczna XA 82/220.4Y oferuje pomiar masy z „dokładnością” 0.01 mg do obciążenia 82 g a powyżej tego zakresu następuje automatyczne przełączenie zakresu do pomiaru masy z „dokładnością” 0.1 mg. Duża komora ważenia zapewnia uniwersalność i możliwość zastosowania wagi dla wielu różnych procesów w których masy próbek nie przekraczają 220 g. Dokładność pomiaru w całym zakresie wagi jest zapewniona przez automatyczną adiustację. Jest to proces autonomiczny sterowany zmianami temperatury oraz upływem czasu. Sączek może być ważony bezpośrednio na szalce wagi lub po umieszczeniu go w szalce Petriego, tak jak pokazano na rysunku 23.



Rysunek 23. XA 82/220.4Y PLUS

Wynik badania zawiesin jakie uzyskano w warunkach laboratoryjnych pokazano w tabeli 11.

Tabela 11. Zawartość zawiesin – wyniki laboratoryjne.

Lp.	Nr sączka	Masa sączka przed filtracją *)	Nr próby / stężenie wzorca	Objętość, Masa	Masa sączka po filtracji *)	Sucha pozostałość 0.005 ÷ 0.050	Zawartość zawiesin
		(g)		(ml) / (g)	(g)	(g)	(mg/l)
590	26	37.6695	605	25 ml	37.6785	0.0090	360
591	27	40.4518	612	150 ml	40.4573	0.0055	37
592	28	28.7066	614	10.12 g	28.7128	0.0062	610
593	29	37.3140	610	500 ml	37.3199	0.0059	12
594	30	37.9762	611	25 ml	37.9829	0.0067	270
595	31	37.4468	615	25 ml	37.4880	0.0412	1600
596	32	37.5222	474 AT	1.9956 g	37.5433	0.0211	1100
597	33	40.5040	617	200 ml	40.5102	0.0062	31
598	34	37.3627	617	200 ml	37.3693	0.0066	33
599	35	43.4299	623	1500 ml	43.4351	0.0052	3.5 < 10**)
600	36	40.8088	624	1500 ml	40.8145	0.0057	3.8 < 10**)
601	37	40.3762	625	1500 ml	40.3837	0.0075	5.0 < 10**)
602	38	41.0147	626	1500 ml	41.0201	0.0054	3.6 < 10**)
603	39	36.5999	622	100 ml	36.6083	0.0084	84
604	40	40.5153	617	25 ml	40.5237	0.0084	340
605	41	34.8515	628	9.9974 g	34.8598	0.0083	830

*) – masa sączka z szalką Petriego.

***) – wynik poniżej zakresu akredytacji laboratorium

W tabeli 11 podano wyniki oznaczenia zawiesin pochodzących z różnych źródeł, stąd też znaczne zróżnicowanie w wynikach. Praktycznie limity zawiesiny ogólnej będą w znacznej mierze zależne od infrastruktury przemysłowej jaką obsługuje oczyszczalnia ścieków. Istotne znaczenie mają także wewnętrzne systemy oczyszczalnia ścieków jakie posiadają niektóre zakłady przemysłowe.

7. Podsumowanie

Zastosowanie wag i wagosuszarek w procesach technologicznych i kontrolnych jakie są realizowane w oczyszczalniach ścieków powinno uwzględniać rzeczywiste potrzeby tych obszarów. Najlepszym rozwiązaniem jest taki system wagowy, który jest ergonomiczny oraz zapewnia szybkość analizy, dokładność i precyzję pomiaru. Takie aplikacje znajdują się w ofercie firmy Radwag, ale jak pokazuje wieloletnia praktyka najlepsze efekty osiąga się łącząc wiedzę o zasadach działania systemów wagowych z wiedzą praktyczną.

W kontekście procesów suszenia zastosowane mogą być wagosuszarki z promiennikiem podczerwieni (IR) – jest to seria wagosuszarek MA.R lub MA.X2. W tym przypadku metodyka pomiarów jest znana, ale nadal możliwa jest jej optymalizacja przy wsparciu producenta. Alternatywnie w procesach określania suchej masy można wykorzystać wagosuszarki z promieniowaniem mikrofalowym, co daje wyraźnie krótszy czas analizy. Ten aspekt może być kluczowy dla wielu technologów, gdy ocenia się efektywność działania koagulantów i flokulantów w procesach zagęszczania osadu i sedymentacji. Niezależnie od przyjętego rozwiązania zawsze wymagana jest walidacja metody suszenia, która potwierdza poprawność działania wagosuszarki oraz to że przyjęta metoda suszenia daje wyniki zbieżne z wynikami jakie można uzyskać susząc osad metodą znormalizowaną.

Pomiar masy wydaje się dość prostym i intuicyjnym procesem, zwłaszcza gdy nie ma istotnych wymagań co do dokładności ważenia. Niestety sucha masa osadu / zawiesiny po suszeniu jest dość mała, ledwie kilka miligram, tak więc ilość ta musi być dokładnie wyznaczona. Doceniając istotność tych zagadnień Radwag oferuje dedykowane rozwiązania mikrowag serii MYA dla ważenia sączków / filtrów o różnych rozmiarach oraz wag serii XA.4Y dla innych procesów, gdzie wymagany jest większy udźwig wagi.

8. Wykaz rysunków

Rysunek 1. Rodzaje wody w osadach ściekowych.....	3
Rysunek 2. Uproszczony schemat oczyszczalni ścieków.....	4
Rysunek 3. Osadnik wtórny – schemat funkcjonalny.....	5
Rysunek 4. Konwekcyjne ogrzewanie próbki.....	7
Rysunek 5. Zjawiska fizyczne dla promieniowania IR.....	8
Rysunek 6. Zjawiska fizyczne dla promieniowania mikrofalowego.....	8
Rysunek 7. wagosuszarka MA 50X2.A PLUS – schemat funkcjonalny.....	9
Rysunek 8. Krzywa suszenia – warunek stabilności masy osadu suchego.....	12
Rysunek 9. Krzywa suszenia dla różnych źródeł promieniowania IR oraz metody mikrofalowej.....	13
Rysunek 10. Wagosuszarka mikrofalowa PMV 50 PLUS – krzywa suszenia osadu ściekowego.....	14
Rysunek 11. Sedymentacja osadu ściekowego.....	16
Rysunek 12. Osad przefermentowany: (2) – po wymieszaniu.....	16
Rysunek 13. Osad po suszeniu: (2) – rozdrobnienie.....	17
Rysunek 14. Osad po prasie tłokowej.....	17
Rysunek 15. Krzywa suszenia - baza raportów suszenia wagosuszarki PMV 50 PLUS.....	18
Rysunek 16. Próbka 98 %D – wagosuszarka MA 50 X2.A.....	19
Rysunek 17. Osad ok. 1.3 ÷ 1.5 %D.....	20
Rysunek 18. Osad ok. 1.3 ÷ 1.5 %D.....	20
Rysunek 19. Osad ok. 6 %D.....	22
Rysunek 20. Osad ok. 6 %D.....	22
Rysunek 21. System ciśnieniowy do filtracji zawiesin.....	26
Rysunek 22. Mikrowaga MYA 2.4Y.F.A.....	28
Rysunek 23. XA 82/220.4Y PLUS.....	28

9. Wykaz tabel

Tabela 1. Wagosuszarki serii MA.X2 PLUS z układem tzw. kalibracji wewnętrznej.....	11
Tabela 2. Kryterium zakończenia suszenia zależnie od struktury osadu.....	12
Tabela 3. Zawartość masy suchej osadu zależnie od źródła ciepła.....	13
Tabela 4. Osad po suszarni – zawartość masy suchej.....	19
Tabela 5. Sucha masa osadu nadmiernego – metoda promieniowania IR (MA 50 X2.A).....	21
Tabela 6. Sucha masa osadu nadmiernego – metoda promieniowania mikrofalowego (PMV 50 PLUS).....	21
Tabela 7. Sucha masa osadu po odwirowaniu – metoda promieniowania IR (MA 50 X2.A).....	23
Tabela 8. Sucha masa osadu po odwirowaniu – metoda promieniowania mikrofalowego (PMV 50 PLUS) ..	23
Tabela 9. Zawartość masy suchej osadu w komorze defosfatacji.....	24
Tabela 10. Odchylenia w pomiarach zawartości masy suchej osadu.....	25
Tabela 11. Zawartość zawiesin – wyniki laboratoryjne.....	29



CMBC - Laboratorium Badawcze
e-mail: radom@radwag.pl



Laboratorium Badawcze Wodociągów Miejskich w Radomiu
Dział Sekcji Ścieków
e-mail: woda@woda.radom.pl