

ZESTAW DO CIĄGŁEJ REJESTRACJI FOTOINDUKOWANEJ LUMINESCENCJI PŁYNÓW I ZAWIESIN

Z. Prokowski

Zakład Fizyki AR, ul. Papieża Pawła VI / 3, 71-459 Szczecin

e-mail: fizyka@dedal.man.szczecin.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono nowy model zintegrowanej kuwety przepływowej przeznaczonej do badań długościowej fotoindukowanej luminescencji płynów i zawiesin. Konstrukcja kuwety pozwala na zamontowanie jej do typowej sondy pomiarowej. Kuwetę wykorzystano do konstrukcji zestawu przeznaczonego do ciągłej rejestracji natężenia fotoindukowanej luminescencji w zakresie długości fal (400-600) nm zawiesin osadu czynnego. Wyniki badań przeprowadzonych na oczyszczalni ścieków Chociwel wykazały, że występuje wysoce istotna statystyczne zależność liniowa pomiędzy stosunkami: natężenia fotoindukowanej luminescencji oraz wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu do wartości koncentracji suchej masy osadu.

Słowa kluczowe: fotoindukowana luminescencja, osad czynny

WSTĘP

Określanie właściwości płynów i zawiesin w sposób ciągły jest niezbędne w różnych gałęziach przemysłu (np. przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym), a także w innych gałęziach gospodarki, zwłaszcza w gospodarce wodno-ściekowej i ochronie środowiska naturalnego.

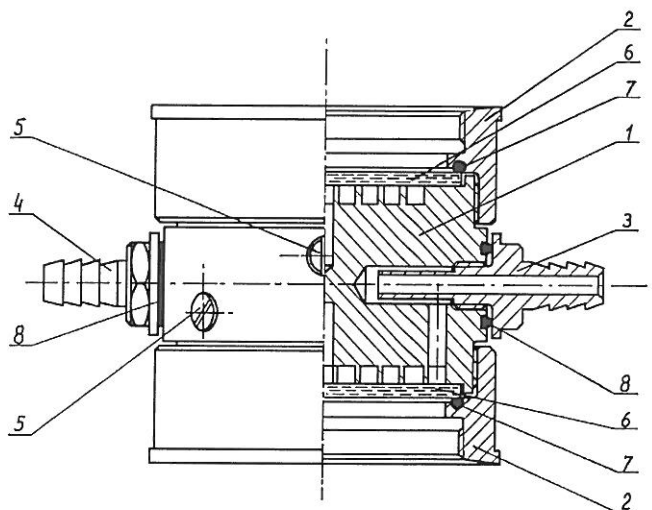
Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań wskazują, że do najbardziej obiecujących metod badania płynów i zawiesin należą metody wykorzystujące zjawisko ich fotoindukowanej luminescencji (FL). Metody te są względnie proste, szybkie, charakteryzują się dużą czułością, a ponadto rezultaty pomiarów mogą dać kompleksową informację o właściwościach badanych materiałów. Badania tego zjawiska znajdują się jednak dopiero w początkowym stadium.

Rozwój luminescencyjnych metod określania parametrów płynów i zawiesin, rozszerzenie zakresu ich zastosowań, wymaga skonstruowania nowego typu urządzeń pomiarowych, które spełniałyby wymagania dotyczące czułości i dokładności pomiarów oraz opracowania odpowiednich metodyk pomiarowych. Decydujący wpływ na czułość i dokładność pomiarów ma tutaj konstrukcja części optycznej aparatury.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie części optycznej urządzenia oraz zbudowanie i przetestowanie zestawu do ciągłej rejestracji natężenia FL płynów i zawiesin, spełniającego wymagania dotyczące czułości i dokładności pomiarów.

KONSTRUKCJA ZESTAWU POMIAROWEGO

Konstrukcję kuwety przepływowej (Rys.1), która stanowi zasadniczą część urządzenia, oparto na rozwiązaniu przedstawionym w pracy Puzyny i Prokowskiego [2].



Rys. 1. Konstrukcja zintegrowanej kuwety przepływowej. Objaśnienia w tekście.

Fig. 1. Construction of integrated flow cell. Description in the text.

Korpus kuwety (1) w kształcie walca wykonany jest z miedzi. Na przeciwległych jego podstawach, w części środkowej, wydrążone są dwie identyczne spirale o polu przekroju w kształcie kwadratu o boku 4 mm. Na

zewnątrz spiral wydrążono również rowki w kształcie okręgu (o przekroju półkola o promieniu 1,5 mm) przeznaczone na umieszczenie tam na uszczelki (7). Spirale przykryte są od zewnątrz szybami (6). Wewnętrzne końce spiral (znajdujące się na osi symetrii walca) połączone są systemem krótkich krzyżujących się kanałów, które stanowią jednocześnie system pułapek świetlnych. Pułapki te nie dopuszczają do przedostawania się światła z części naświetlającej kuwety do jej części detekcyjnej. Wyjścia kanałów na zewnątrz korpusu zamyka zaślepka (5). Zewnętrzne części spiral połączone są z uszczelnionymi uszczelkami (8) króćcami: dolotowym (3) i wylotowym (4), poprzez system kanałów, stanowiących jednocześnie pułapki świetlne. Szyby przytrzymują dwa identyczne pierścienie (2) zaopatrzone w gwinty wewnętrzne. Jeden z gwintów umożliwia umocowanie pierścienia na korpusie kuwety, drugi – na zamocowanie obudowy typowej sondy scyntylacyjnej wyposażonej w fotopowielacz (np. SSU-3-2 – Polon). Takie rozwiązanie konstrukcyjne pozwala na wzbudzenie i rejestrację natężenia luminescencji w jednym bloku funkcjonalnym co upraszcza znacznie budowę zestawów pomiarowych.

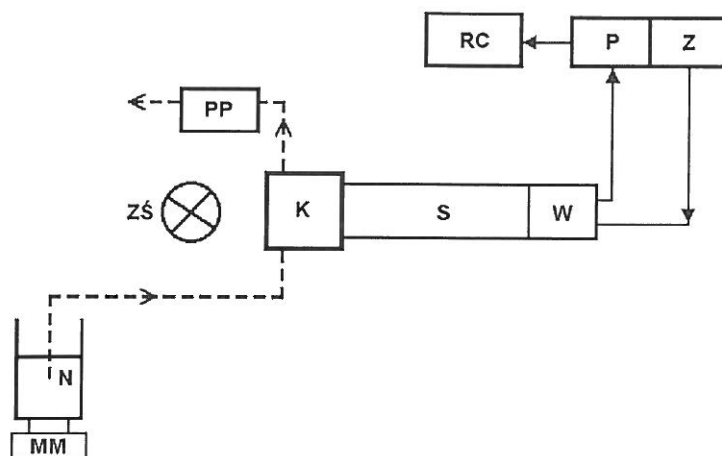
W czasie przeprowadzania badań jedna ze spiral jest oświetlana przez źródło światła, natomiast do pierścienia drugiej przymocowana jest sonda scyntylacyjna, z której usunięto scyntylator odsłaniając tym samym katodę jej fotopowielacza. Badaną zawieszinę poprzez króciec wlotowy doprowadza się do zewnętrznego końca oświetlanej spirali. Naświetlona zawieszina poprzez system wewnętrznych kanałów dopływa do drugiej spirali (umieszczonej przed katodą fotopowielacza) i przez króciec wylotowy opuszcza kuwetę.

Skonstruowany prototyp kuwety wykorzystano do opracowania zestawu do wzbudzenia i rejestracji natężenia FL zawiesziny osadów czynnych z komór napowietrzania biologicznych oczyszczalni ścieków. Schemat blokowy tego zestawu przedstawiono na rysunku 2.

W zestawie tym badaną zawieszinę umieszcza się w pojemniku (N), którego zawartość jest mieszana mieszadłem magnetycznym. Ze zbiornika zawieszina jest przepompowywana pompą perystaltyczną (PP), przez oświetlaną światłem żarowym (ZŚ), kuwetę naświetlającą zablokowaną z kuwetą pomiarową (K), której opis przedstawiono powyżej.

Natężenie FL rejestrowano przy pomocy układu detekcyjno-rejestrującego pracującego w systemie zliczania pojedynczych impulsów. W skład tego układu wchodzi: się z sonda (S) wyposażona w fotopowielacz typu 6097B (EMI), wzmacniacz impulsowy (W) oraz przelicznik (P). Układ ten jest zasilany z zes-

połu zasilaczy niskiego i wysokiego napięcia (Z). Wyniki zliczeń z przelicznika, których ilość jest proporcjonalna do natężenia FL drukowane są na taśmie papierowej przez rejestrator cyfrowy (RC).



Rys. 2. Schemat blokowy urządzenia do rejestracji natężenia fotoindukowanej luminescencji zawiesiny osadu czynnego. MM – mieszadło magnetyczne, N – pojemnik z zawiesiną osadu, ZŚ – źródło światła, K – zintegrowana kuweta przepływowa, PP – pompa perystaltyczna, S – sonda, W – wzmacniacz, Z – zasilacze, P – przelicznik, RC – rejestrator cyfrowy.

Fig. 2. Block diagram of system for the measurements of photoinduced luminescence intensity of sewage sludge suspension. MM – magnetic stirrer, N – container with sewage sludge suspension, ZŚ – light source, K – integrated flow cell, PP – peristaltic pump, S – probe, W – amplifier, Z – voltage power supplies, P – scaler, RC – digital recorder.

MATERIAŁ I METODYKA

Opracowany zestaw pomiarowy testowano badając zmiany natężenia FL ścieków i zawiesiny osadu czynnego w różnych warunkach pomiarowych. Jak już wcześniej stwierdzono [3] obiekty te charakteryzują się bowiem indukowaną światłem luminescencją o niewielkim natężeniu.

Wstępne badania przeprowadzono na zawieszynie mieszaniny ścieków i osadu czynnego pobieranego w dniu 12.03.1999r. z komór napowietrzania biobloków typu: WS-400, Wst-400, PS-600 (Powogaz) biologicznej oczyszczalni ścieków

w Chociwlu. W okresie badań biobloki WS-400 i Wst-400 zasilane były, poprzez studzienkę rozdziału, w przybliżeniu jednakową ilością (po około $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) mieszaniny ścieków browarnianych i komunalnych. Do biobloku PS-600 doprowadzone była porównywalna ilość ścieków komunalnych. Bezpośrednio po pobraniu próbek zawiesiny osadu czynnego przepuszczano je przez sito o średnicy oczek $0,5 \text{ mm}$.

Fotoindukowaną luminescencję zawiesiny osadu wzbudzano przez $0,6 \text{ s}$ światłem białym żarowym o gęstości strumienia fotonów $600 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (PAR). Natężenie opóźnionej luminescencji rejestrowano w zakresie długości fal ($400\div 600$) nm, w przedziale czasu od $0,1 \text{ s}$ do $0,6 \text{ s}$ po wzbudzeniu. Pomiary przeprowadzano w temperaturze poboru prób - 14°C , przy odczynie zawiesiny zbliżonym do neutralnego ($\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$).

Zawartość fosforanów oznaczano metodą spektrofotometryczną z kwasem wanadomolibdenowym [1]. Zawartość azotanów oznaczano potencjometrycznie stosując elektrodą jonoselektywną $\text{ENO}_3\text{-01}$ (Hydromet). Chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczano metodą dwuchromianową [1]. Pęciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczano metodą rozcieńczeń wykorzystując miernik BZT 5222 współpracujący z tlenomierzem N5222 (Tel-Eko). Koncentrację suchej masy w zawieszynie oznaczano metodą suszarkową.

Inaktywacja termiczna zawiesiny osadu czynnego polegała na doprowadzeniu jej do wrzenia, utrzymania tej temperatury przez okres 5 min , a następnie ochłodzeniu do temperatury pomiaru. Współczynnik redukcji (R) danego parametru określano jako stosunek różnicy jego wartości zarejestrowanej dla ścieków i wody opuszczającej bioblok do wartości otrzymanej dla ścieków.

WYNIKI I DYSKUSJA

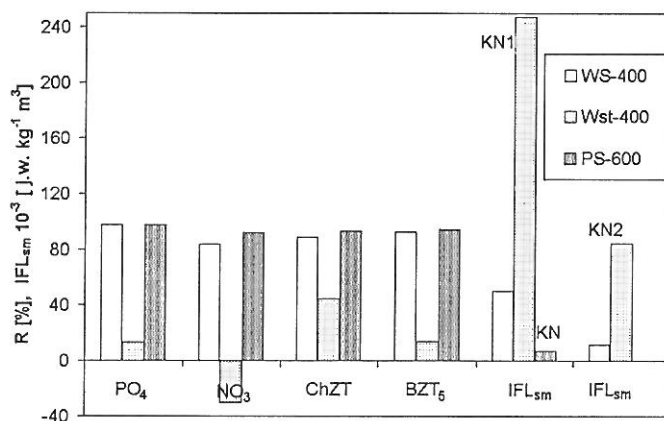
W dniu przeprowadzania pomiarów do biobloków WS-400 i Wst-400 doprowadzane były ścieki o stosunkowo dużych wartościach chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu ($\text{ChZT} = 1,8 \text{ kg m}^{-3}$; $\text{BZT}_5 = 1,0 \text{ kg m}^{-3}$) podczas, gdy wartości te dla ścieków doprowadzanych do biobloku PS-600 były niższe ($\text{ChZT} = 1,1 \text{ kg m}^{-3}$, $\text{BZT}_5 = 1,1 \text{ kg m}^{-3}$).

W tabeli 1 zestawiono wartości koncentracji suchej masy osadu czynnego w komorach napowietrzania poszczególnych biobloków.

Tabela 1. Koncentracja suchej masy osadu czynnego w poszczególnych bioblokach**Table 1.** Dry mass concentration of sewage sludge in individual batch reactor

Bioblok	Koncentracja suchej masy kg m^{-3}
WS-400 komora napowietrzania 1	6,8
WS-400 komora napowietrzania 2	8,0
Wst-400 komora napowietrzania 1	0,8
Wst-400 komora napowietrzania 2	1,9
PS-600 komora napowietrzania	13,5

Na rysunku 3 przedstawiono natomiast wartości współczynników redukcji badanych parametrów ścieków po ich oczyszczeniu oraz wartości natężenia FI rejestrowanej z jednostki suchej masy zawiesiny osadu czynnego dla komór napowietrzania poszczególnych biobloków.



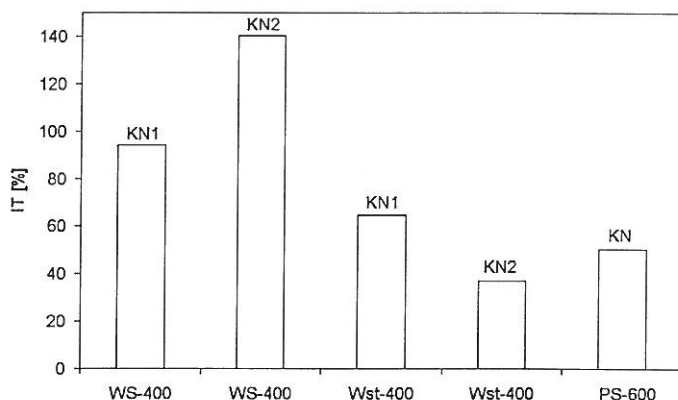
Rys. 3. Zarejestrowane wartości współczynnika redukcji (R) fosforanów (PO₄), azotanów (NO₃) chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) oraz natężenia fotoindukowanej luminescencji w przeliczeniu na jednostkę koncentracji suchej masy (IFL_{sm}) dla zawiesiny osadu czynnego.

Fig. 3. Recorded values of reduction coefficient (R) for phosphate (PO₄), nitrate (NO₃), chemical oxide demand (ChZT), biochemical oxide demand (BZT₅) and ratio photoinduced luminescence intensity to dry mass concentration (IFL_{sm}) for sewage sludge suspension.

Jak można zauważyć największą skutecznością oczyszczania ścieków w dniu przeprowadzania badań charakteryzował się bioblok PS-600, natomiast najmniejszą – bioblok Wst-400. Ponieważ do poszczególnych biobloków doprowadzano w przybliżeniu taką samą ilość ścieków, z danych przedstawionych w tabeli 1 można wnioskować, że obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń w ich komorach napowietrzania było znacznie zróżnicowane. Dane te wskazują, że najbardziej obciążony tym ładunkiem był osad czynny w pierwszej komorze napowietrzania biobloku Wst-400, natomiast najmniej – w komorze napowietrzania biobloku PS-600.

Wyniki badań wykazały również, że głównym źródłem emitowanego światła jest zawiesina osadu czynnego. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach [3] natężenie FL zarówno ścieków, jak i cieczy nadosadowej (po sedimentacji osadu czynnego) nie przekraczało 5 % najniższej jej wartości zarejestrowanej dla zawiesiny osadu czynnego.

Po przeprowadzeniu inaktywacji termicznej zawiesiny osadu, której celem było zabicie żyjących w niej organizmów, względne zmiany natężenia jej FL poszczególnych biobloków zawierały się w granicach $(37 \div 140)$ % wartości zarejestrowanej dla zawiesiny kontrolnej (Rys.4). Można więc przyjąć, że źródłem luminescencji w znacznej części była materia organiczna zawarta w osadzie, a nie występujące w nim organizmy.



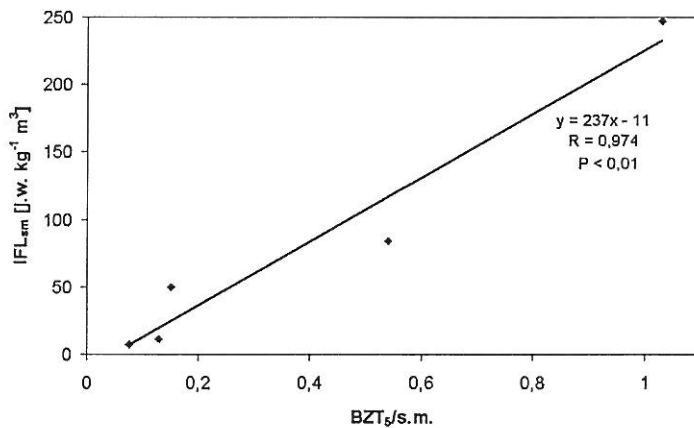
Rys. 4. Względne zmiany natężenia fotoindukowanej luminescencji (IT) zawiesiny osadu czynnego po inaktywacji termicznej.

Fig. 4. Relative changes of photoinduced luminescence intensity (IT) for suspension sewage sludge after thermal inactivation.

Natężenie FL uzależnione było od odczynu zawiesiny. Przy obniżaniu odczynu natężenie to malało, natomiast przy zwiększaniu – wzrastało. Po obniżeniu odczynu do około $\text{pH} = 2$ i po ponownej jego zmianie w kierunku odczynu zasadowego nie rejestrowano już ponownego wzrostu natężenia FL.

Natężenie FL zawiesiny osadu w przeliczeniu na jednostkę koncentracji jej suchej masy było uzależnione od warunków funkcjonowania osadu w komorach napowietrzania. Największą wartość tego natężenia zarejestrowano dla najbardziej obciążonej ładunkiem zanieczyszczeń pierwszej komory napowietrzania biobloku Wst-400 natomiast najmniejszą – dla najmniej obciążonej komory napowietrzania biobloku PS-600 (Rys. 3).

W celu weryfikacji powyższego stwierdzenia określono zależność pomiędzy natężeniem FL rejestrowanym z jednostki suchej masy zawiesiny osadu czynnego, a stosunkiem biochemicznego zapotrzebowania tlenu do koncentracji suchej masy osadu. Stosunek wartości BZT_5 do koncentracji suchej masy osadu można uważać za miarę obciążenia osadu czynnego. Obciążenie osadu czynnego określa się bowiem jako ilość zanieczyszczeń wyrażaną ładunkiem BZT_5 , w dopływających w ciągu doby ściekach, przypadającym na jednostkę suchej masy osadu. Na rysunku 5 przedstawiono prostą regresji dla wyznaczonej zależności.



Rys. 5. Zależność pomiędzy stosunkami: natężenia fotoindukowanej luminescencji (IFL_{sm}) oraz biologicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5) do koncentracji suchej masy (s.m.) w zawieszynie osadu czynnego.

Fig. 5. Relationship between ratio: photoinduced luminescence intensity (IFL_{sm}) and biochemical oxide demand (BZT_5) to dry mass concentration (s.m.) in sewage sludge suspension.

Jak można zauważyć pomiędzy tymi wielkościami występuje wysoce istotna statystycznie zależność liniowa. Można więc przypuszczać, że stosunek natężenia FL do koncentracji suchej masy osadu odzwierciedla jego zdolność do usuwania zanieczyszczeń. Wskazuje to na możliwość wykorzystania zmian parametrów FL zawiesiny osadu czynnego do oceny jego skuteczności w procesach oczyszczania ścieków.

WNIOSKI

1. Skonstruowany zestaw pomiarowy może być wykorzystany do rejestracji natężenia fotoindukowanej luminescencji zawiesiny osadów czynnych.
2. Fotoindukowana luminescencja zawiesiny osadu czynnego jest związana głównie z materią organiczną zawartą w tej zawieszynie.
3. Występuje wysoce istotna statystycznie zależność liniowa pomiędzy stosunkami: natężenia fotoindukowanej luminescencji oraz pięciodniowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu do koncentracji suchej masy osadu czynnego.

PIŚMIENNICTWO

1. **Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kozorowski B.:** Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa, 1976.
2. **Puzyna W., Prokowski Z.:** Uniwersalna kuweta przepływowa do pomiaru ultrasłabych świeceń w płynach. Zesz. Nauk. AR Szczecin 129: 51-58, 1987.
3. **Prokowski Z.:** Opóźniona luminescencja osadu czynnego biologicznej oczyszczalni ścieków. X Międzynarodowa Sesja Naukowa. Aktualne Problemy Inżynierii Rolniczej. Materiały. AR Szczecin, 252-254, 1998.

MEASUREMENT SET FOR CONTINUOUS DETERMINATION
OF PHOTOINDUCED LUMINESCENCE
OF LIQUIDS AND SUSPENSIONS

Z. Prokowski

Department of Physics, Agricultural University, Papieža Pawła VI / 3, 71-459 Szczecin

Summary: New models of integrated flow cell, which can be used in the investigations on weak, long-lived photoinduced luminescence of liquids and suspensions is presented. The construction of flow cell allows attaching it directly to photodetector probe. Flow cell of this kind was applied in sets for continuous determination of photoinduced luminescence intensity in the wavelength range of $(400 \div 600)$ nm of sewage sludge suspension. Results of measurements carried out in wastewater treatment of Chociwel showed that ratio of the photoinduced luminescence intensity to dry mass of sewage sludge concentration was well correlated with ratio biochemical oxide demand to dry mass concentration in sewage sludge suspension.

Key words: photoinduced luminescence, sewage sludge.