

## Nehézfém-mérő monitor szennyvíz és felszíni vizek szennyeződésének kimutatására ipari kibocsátás monitorozására

Cserfalvi Tamás, Mezei Pál, Fenyvesi Éva

### Tartalom

<a href="#">ÁLTALÁNOS ISMERTETŐ.....</a>	<a href="#">2</a>
<a href="#">PROBLÉMA ÉS MEGOLDÁSA.....</a>	<a href="#">3</a>
<a href="#">A KÉSZÜLÉK LEÍRÁSA.....</a>	<a href="#">4</a>
<a href="#">A KÉSZÜLÉK MŰKÖDÉSI ELVE.....</a>	<a href="#">5</a>
<a href="#">A KÉSZÜLÉK ALKALMAZÁSA.....</a>	<a href="#">7</a>

A MOKKA projektben értékeljük az Aqua Concorde saját fejlesztésű toxikus fém (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb és Cr)-monitorát, az ELCAD monitort, mint korai figyelmeztető rendszert. Az eredetileg szennyvizek monitorozására fejlesztett készülék mérési paramétereit alapján alkalmas arra, hogy a csatornabefolyások közelében telepítve a felszíni vizek elszennyeződésére figyelmeztessen. A toxikus fémek, melyekre érzékeny: Zn, Cd, Cu, Ni, Pb és Cr tipikus szennyezőanyagok az ipari kibocsátásokban, ezek monitorozása a korai figyelmeztető rendszerek alapvető feladata. A mérési gyakoriság beállítása a várható veszély nagyságától függő mértékben lehet akár 10 perc, célszerűen 1-2 óra. Az eredményeket egy központi adatgyűjtő állomáson folyamatosan értékelve meghozhatók a szükséges intézkedések (kimagasló szennyeződés esetén a csatornabefolyás lezárása).

Tudjuk, hogy Magyarországon a szennyvizek jelentős része legfeljebb mechanikai tisztításon esik át, gyakorlatilag kezeletlenül kerül vissza a felszíni vizekbe. A megfelelően kihelyezett ELCAD monitorok adatai alapján megakadályozhatók az ellenőrzés lazaságát (mintavétel a laboratóriumi mérések számára kizárólag munkaidőben) kihasználó ipari kibocsátások okozta környezeti károk.

## ÁLTALÁNOS ISMERTETŐ

Az **elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású ködfénykisülés** (ELCAD) spektrometriát, a forradalmian új, detektálási módszert 1992-ben fedezték fel, a zsíros emulzióval és szilárd, lebegőanyagokkal jelentősen terhelt, kevert ipari és háztartási szennyvizek nehézfém tartalmának folyamatos, helyszíni mérésére, monitorálására. A cél egy olyan szennyvíz nehézfém tartalmat mérő monitor kifejlesztése volt, amely képes észlelni a közüzemi hálózatba történő, nehézfémekkel terhelt ipari vizek koncentrált, illegális leeresztését. Tehát korai figyelmeztető rendszerként alkalmazható ipari kibocsátások monitorozására.

Az ELCAD Szennyvíz Fém Monitor egy prototípusát (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb és teljes Cr mérőcsatornákkal kiépítve; 0,1-10-100 mg/l mérési tartománnyal) a Fővárosi Csatornázási Művek ZRt. Észak-pesti szennyvízkezelő telepén helyezték üzembe. Ez a telep naponta 80 000 m<sup>3</sup>, átlagosan 500 mg/l COD és 300 mg/l lebegőanyag tartalmú, kevert, ipari és háztartási szennyvizet fogad. *A készülék 1994 július-1996 augusztus között folyamatosan mérte, monitorálta a telepre bejövő gyűjtőcsatorna nehézfém tartalmát. Ez idő alatt, a nehézfémekkel terhelt ipari szennyvizek közüzemi csatornahálózatba történő, illegális leeresztéseiből eredő nehézfém-szennyezési csúcsokat észlelt a monitor. Ezek a szennyezések főleg éjszaka és a hétvégeken történtek. Ugyanakkor, a szokásos, napi szennyvíz összetétel mérések szerint, a bejövő szennyvíz nehézfém-koncentrációja az előírt, megengedett határértéknél kisebb volt. A monitor mérései alapján, az illegális szennyezések 1/2-2 óra időtartamúak, megjelenésük teljesen véletlenszerű (egy évben 2-5 alkalommal fordul elő).*

A monitor óránként 2 elemzést végez, működési költsége 1 US \$ naponta.

Ez a **világ első, közüzemi szennyvízi fémmonitora**, piacon versenytársa nincs, mivel nincs olyan egyéb mérési módszer, ami erre a célra, egy ilyen zsíros emulziójú mintában alkalmazható lenne.

Az ELCAD Szennyvíz Fémmonitor 3.2 prototípusának paraméterei:

*Elv:*

A szabadalmaztatott, elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású ködfénykisülésen (Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge=ELCAD) alapuló, atomemissziós, optikai mérés.

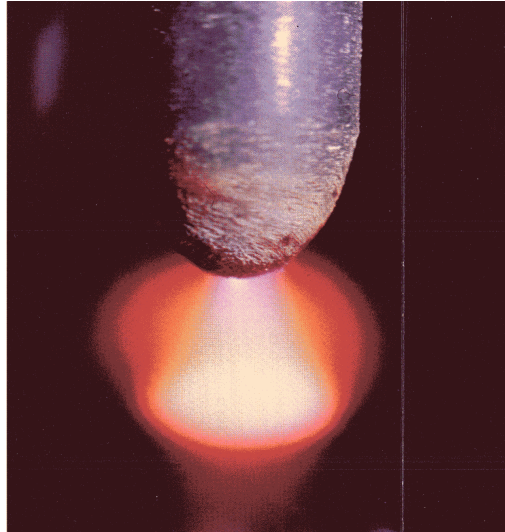
*Különleges előnyök:*

- Nincs külön mintaporlasztás, a katódporlasztás jelensége továbbítja a vizsgálandó ionokat az oldatból a kis teljesítményű, egyenáramú kisülés gerjesztési tartományába.
- Nincs szükség különleges reagensekre, nem kell nemesgáz atmoszférát használni, elegendő csak technikai minőségű HCl és a karbonátok, hidroxidok, szulfidok feloldása érdekében felületaktív anyagokat adagolása.
- A mintaoldat nagy mennyiségű, szilárd lebegőanyagot, sőt olajat, zsíremulziót is tartalmazhat, csak azokat a komponenseket méri, amelyek pH=1,5-1,7 esetén feloldódnak (ebbe az összes feloldott komplex beletartozik).
- Kis elektromos teljesítmény felvétel (60 W).

- Óránként 4-5 mérés lehetséges, mintaoldat fogyasztás: 10ml/perc.
- Üzemeltetési költség kicsi: 1 US \$/nap

*Alkalmazási terület:*

Nehézfém tartalom meghatározása közüzemi szennyvizekben (csatornahálózatban és a kezelő telepeken) és ipari vizekben, **korai figyelmeztető rendszer** ipari kibocsátások monitorozására a szennyvíz befolyások közelében felszíni vizekben.



1. ábra Fénykép az égő plazmáról

## **PROBLÉMA ÉS MEGOLDÁSA**

Az egyik legártalmasabb környezetszennyezés az, hogy a galvanizáló, bőrkikészítő és egyéb kémiai üzemek, gyógyszergyárak a toxikus fémekkel (Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb stb.) terhelt, összegyűjtött, ipari vizeket illegálisan a közüzemi csatornahálózatba engedik le. Emiatt a szennyvíztelepeken a biológiai tisztítást, valamint a szennyvíziszap másodlagos (mezőgazdasági célú) felhasználását lehetetlenné teszik. Ehelyett ezt a szennyvíziszapot a veszélyes hulladéktárolóba kell szállítani, ez pedig igen tetemes költség. Mivel ez az igen mérgező, nehézfém-tartalmú szennyvíz az élő vizekbe (folyókba, tavakba) kerül, ezért igen nagy veszélyt jelent az emberre és az egész élővilágra. A szennyvíztelepeken, amelyek gyűjtőterületén a fent említett üzemek találhatóak, a kémiai analitikai ellenőrző mérések szerint az iszap toxikus nehézfém-koncentrációja időnként jelentősen nagyobb, mint a megengedett határérték, míg ugyanakkor a telepre bejövő szennyvíz toxikus, nehézfém-tartalma a határérték alatti. Ennek igen egyszerű a magyarázata: a telepeken lévő laboratóriumok munkaideje általában 8-17 óra közötti, míg az **illegális leengedések alkalmoszerűen, de főleg éjszaka, hétvégeken, ünnepnapokon, fél-egy óra időtartam alatt zajlanak le**, tehát akkor, amikor ellenőrzés nincs. Ilyen illegális leeresztés évente 1-10 alkalommal történik.

Ez a szennyezés tehát az eddigi hagyományos szennyvíztelepi laboratóriumi módszerekkel nem felderíthető. E célra nem alkalmas a 24-48 órás, automatikus mintavételezéssel kiegészített, többelemes laboratóriumi mérőrendszer sem, mivel ez nem képes a napi legalább 50, havi minimum 1500 minta kezelésére, ami egy

folytonos megfigyeléshez szükséges. Az ilyen szennyezés felderítéséhez egy folytonos üzemű, analitikai mérőrendszer, monitor szükséges, amely a zsíros emulziójú, fekáliás, nagy lebegő anyagtartalmú, kevert ipari és háztartási szennyvízben képes mérni a nehézfémek koncentrációját a 100-1000 mg/L tartományban. Mivel a háztartási szennyvizek pH értéke 7-8, ezért a nehézfémek lebegő szilárd anyagként, hidroxidok, szulfidok, karbonátok, részleges komplexek és szilárd, szerves részecskékhez kötött formában vannak jelen.

A jól ismert és széleskörűen használt, vízminőségi monitor-módszerek, mint az elektrokémiai szenzorok, kolorimetriás cellák csak zsírmentes oldatokban működőképesek, amelyek a fémeket ionos formában tartalmazzák. Ahhoz, hogy a szennyvizekben ezeket az eljárásokat megbízhatóan, 1-5 egymást követő mérésekre használni lehessen, bonyolult, igen időigényes mintaelőkészítésre, mintafeltárássra van szükség.

Egy nagyon célirányos alap kutatás segítségével lehetett kidolgozni azt az új analitikai eljárást, módszert, amely valóban alkalmas a szennyvizek nehézfém koncentrációjának folyamatos, mérésére, azaz monitorként ilyen célra használható, egy ilyen erősen szennyezett mintában, mint a kevert ipari és háztartási szennyvíz, a lehető legkisebb mintakezelés mellett. Egy olyan monitorra van szükség, amely egyaránt képes detektálni a kevéssel a határérték feletti, valamint a határértéknél 2-50-szer nagyobb szennyezési csúcsokat is. **Ez a széles mérési tartomány teszi lehetővé alkalmazását korai figyelmeztető rendszerként.**

Mindezek alapján, az új analitikai módszer alapvető jellemzői a következők:

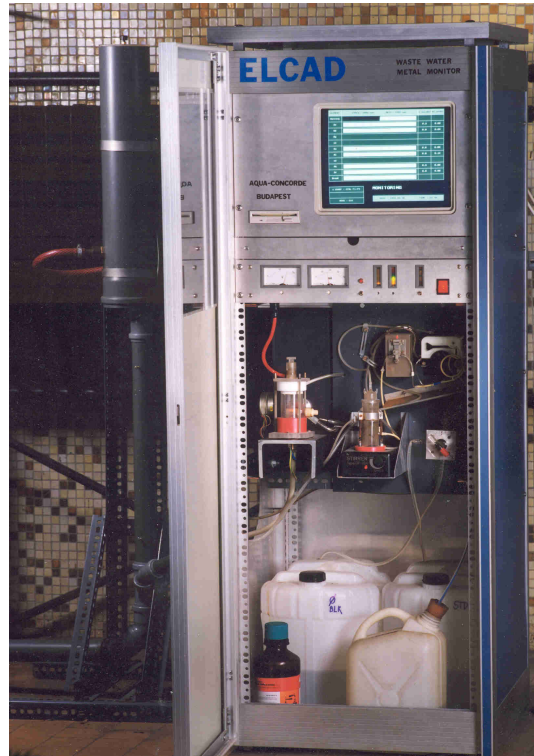
- **Nincs a mintával érintkező érzékelő(szenzor)felület vagy optikai ablak**
- **Mintafeltárással nélkül méri az összes, az oldatban ionos vagy komplex formában jelenlévő fémeket**
- **Mérési tartomány közelítőleg: 0,1-10-100 mg/L ( $\pm 100$ - $\pm 20$ %)**
- **Többelemes mérés speciális reagens nélkül**
- **0,1-0,2 mm-nél finomabb szűrőt nem igényel**
- **Az eltömődés kikerülése érdekében, nagy belső átfolyási keresztmetszetű mérőcella szükséges**
- **Zsíros emulzióval terhelt mintában is működik**
- **Alacsony elektromos teljesítményfelvétel**
- **Óránként legalább 2 mérést végez el**

## **A KÉSZÜLÉK LEÍRÁSA**

Az ELCAD plazma által kibocsátott színek egy kis felbontóképességű, 0,1-0,2 nm spektrális sáv szélességű, 0,1 mm belépő részű, rövid fókuszu, rácsozott spektrométerrel mérhető. Ez a, színekvonalakat egymás után pásztázó spektrométer saját készítésű, mivel a piacon ilyen felbontású, és a készülékhez illően megfelelően kis méretű spektrométer nem volt elérhető. Mivel a kisülési plazma által kibocsátott intenzitások alacsonyak, a 200-450 nm hullámhossz tartományban, **detektorként, ultraibolya tartományban működő fotoelektron-sokszorozót** használunk, mert ennek érzékenysége ebben a hullámhossz tartományban  $10^3$ -szor nagyobb, mint a félvezető diódasoroké. A monitort **két perisztaltikus pumpával** szereltük fel, az egyik a 10 ml/perc mintaáramlást biztosítja, a másik pedig a mintaáramhoz folyamatosan technikai HCl savat adagol 20 térfogatszázalék arányban.

A savadagolást egy **elektródanélküli, vezetőképesség mérőcella** és egy **proporcionális-integrális vezérlőegység** szabályozza úgy, hogy a savadagoló pumpa sebességét a megfelelő értékre állítja. A kívánt pH=1,5-1,7 értéknél, az oldat vezetőképességét elsősorban az oldatbeli  $H_3O^+$  ionoknak tulajdonítható. A zsíros emulziójú szennyvizekben, a hagyományos, üveg pH-elektrodnál sokkal megbízhatóbban működik ez az induktív mérőcella.

Az **ELCAD kisülési cella** az egy 4 ml térfogatú üvegedény, amelynek az alján található a mintabevezetés, a mintaelvezetés túlfolyásos rendszerű, az edény tetején. Ez egy 2 cm<sup>2</sup> vízfelületet biztosít, amely felett helyezkedik el a W-anód. Ennek a vízfelülettől való távolsága 2-8 mm tartományban állítható. A víz, egy Pt-elektrod segítségével földelt. Az egész elrendezést egy kvarcablakos üvegbúra fedi le, úgy, hogy a kvarcablak a spektrométer optikai tengelyén van. A kvarcablakon való vízgőz lecsapódásának elkerülése érdekében, a cellán levegőt áramoltatunk keresztül. A teljes mérőcella egy vízszintesen és függőlegesen is állítható szerkezeten helyezkedik el, így a plazmaforrást a spektrométer optikai tengelyéhez pontosan illeszteni lehet. A mérés vezérlését és az adatkezelést egy **fedélzeti személyi számítógép (PC)** végzi, amely segítségével, a felhasználó kiválaszthatja a mérni kívánt fémeket és a mérési intervallumot. A mérés egy előre beállított időintervallum szerint ismételt.



2. ábra Fénykép a készülékről

Figyelembe kell venni, azonban, hogy a 10KV-os szikrával begyűjtött plazma kb. 2 perc múlva éri el az állandósult állapotát, és azt, hogy egy vonal intenzitásának méréséhez 5 perc szükséges.

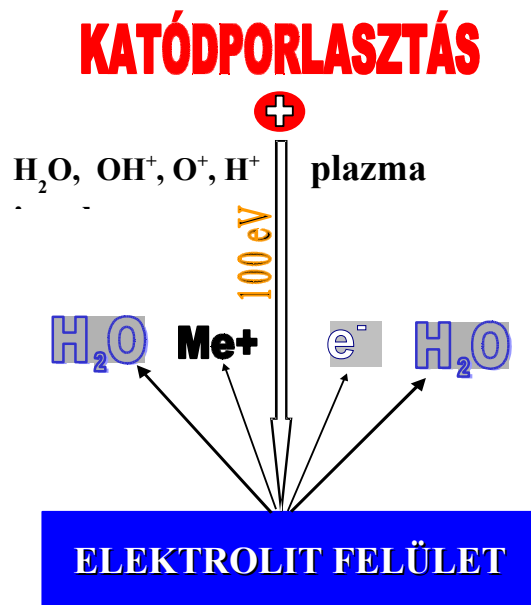
Kívánság szerint, a mért adatok az idő függvényében ábrázolhatóak. A monitor összes része, beleértve a PC-t is, egy 1,7 m magas, 19" szekrényben foglal helyet.

## **A KÉSZÜLÉK MŰKÖDÉSI ELVE**

A ködfény-kisülés során fellép a katódporlás jelensége. Ennek során, 50-500 eV energiájú pozitív ionok csapódnak a katódra (amelyik elektromosan vezető), szétrombolván annak felületi szerkezetét és másrészt pedig elektronokat, atomokat, ionokat, molekulákat és molekula-klasztereket léptetnek ki a katódfelületből (3. ábra). A katódra csapódó, nagy energiájú pozitív ionokat egy ködfény-kisüléssel állíthatjuk elő, amely egy anód és az elektromosan vezető minta, mint katód között hozunk létre, egy kiválasztott gázatmoszférában, az elektrodákra kapcsolt kellő nagyfeszültség segítségével. Az elektromosan vezető minták felületi rétegeinek vizsgálatára széleskörűen alkalmazott ködfénykisüléses, optikai spektrometria is a katódporlás jelenségén alapul. Itt általában, a használt nemesgáz nyomása 0,1-0,3

KPa(1-3 mbar), ez a nyomás, azonban a folyadékok analízisére nem használható. Az elektrokémiában jól ismert az elektrolitoldat, mint katód és egy Pt-anód között létrehozott, egyenáramú kisülés, ahol folyadék felforrását elkerülendő, a nyomás 1-3KPa (10-20 mbar). Ezekben a kísérletekben csak az elektrolitoldatban végbemenő, erős oxidációs folyamatokat tanulmányozták, a kibocsátott színeképet analitikai célból nem vizsgálták.

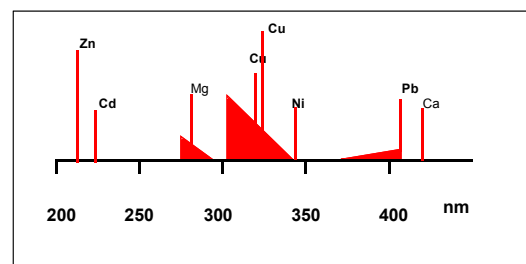
Mivel az elektrolitoldatban a feloldott komponensek átlagos mátrix kötési energiája jóval kisebb, mint a szilárd fázisban, ezért a porlasztási energiát be lehet állítani egy, a környező levegő nyomásának megfelelő alacsony szintre. Ez egyúttal megakadályozza, hogy a vízminta felforrjon.



3. ábra Működési séma

Az **ELCAD plazma** vizsgálatai azt mutatták, hogy a fent említettek következményeként, az összes feloldott komponens (beleértve a komplexeket is) elporlik, míg a lebegő, szilárdanyagok nem. Az elporlasztott komponensek csaknem az atomi szintig lebomlanak, a fémionok pedig a kisülésbeli lassú elektronokkal ütközve, semlegesítődnek, majd a kisülés negatív fényében a gyors elektronokkal ütközve gerjesztődnek. Néhány, viszonylag stabil molekuláris komponens, mint az OH, N<sub>2</sub> szintén gerjesztődik és molekulásávok emittál. A plazma által kibocsátott optikai színeképet igen egyszerű, a feloldott fémeknek csak az atomi vonalait valamint a vízmátrixnak és a levegőnek megfelelő háttér molekulásávjait tartalmazza (4. ábra).

Ha a W-anód az oldat felszíne felett 5mm távolságra van, a kisülési áram 100 mA, az elektródákra kapcsolt feszültség 1 KV, akkor az ELCAD plazma az egy 3-5 mm magasságú, kúp alakú kisülés, a kúp alapja az oldat felszínén helyezkedik el, és az anód felé keskenyedik (5. ábra). Ezen különleges kisülési elrendezés következtében, a kisülési plazmában elsősorban a katódporlás termékei vannak jelen, így, mivel a zsíros emulziót és a szilárd lebegő anyagokat a katódporlasztás nem porlasztja, ezért ezek sem a készülék működését, sem a mérést nem zavarják. A kisülés fenntartásához az oldat elektromos vezetőképességének egy adott értéket kell elérnie, ezt legegyszerűbben úgy biztosíthatjuk, hogy a mintaoldathoz technikai minőségű HCl –t, vagy más fajta, erős



4. ábra Egyszerű vonalas spektrum ionvonalak nélkül  
 $T_e = 8000\text{K}$ ,  $T_g = 5000\text{K}$

savat adagolunk. Ennek további előnye az, hogy a szilárd lebegő anyagokból is kioldja a fémeket. Az optimális pH érték kb.  $1,6 \pm 0,1$ . Az ELCAD plazma atmoszférikus nyomáson működik, ezért a  $T_G$  gáz, és  $T_e$  elektronhőmérsékletek csaknem azonosak  $T_G \approx T_e$ , a negatív fényben  $T_G \approx T_e \approx 8000$  K, míg a pozitív oszlopban  $T_G \approx T_e \approx 4500-5000$  K. A mintaoldat a felforrás elkerülése érdekében 10 ml/perc sebességgel áramlik.



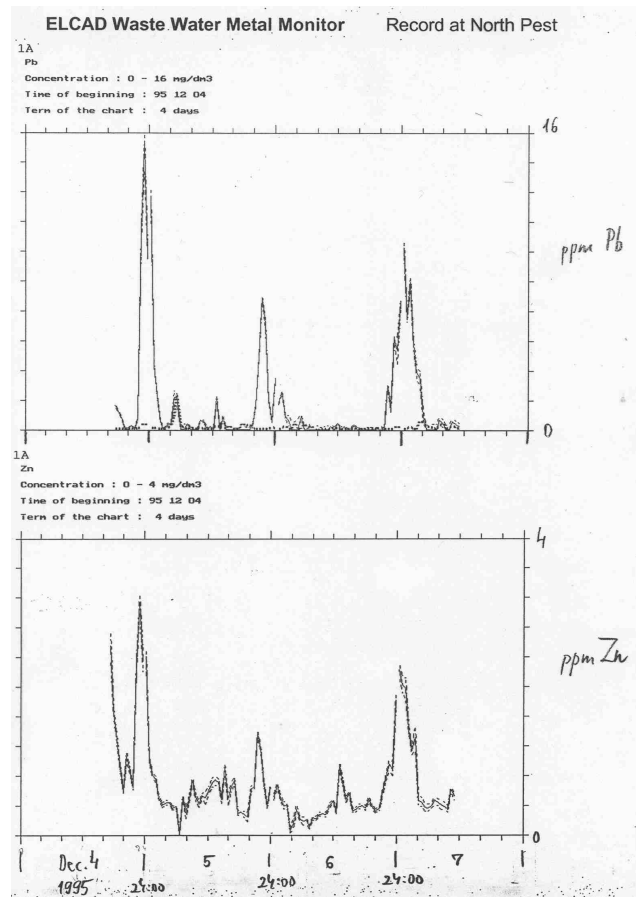
5. ábra Az optikai emissziók forrásai

## A KÉSZÜLÉK ALKALMAZÁSA

A készüléket a Fővárosi Csatornázási Művek ZRt. Észak-pesti szennyvízkezelő telepén helyeztük üzembe. Ez a telep naponta  $80\,000\text{ m}^3$ , átlagosan  $500\text{ mg/l}$  COD és  $300\text{ mg/l}$  lebegőanyag tartalmú, kevert, ipari és háztartási szennyvizet fogad. Gyűjtőterületén növényolajgyár, bőrkikészítő üzem és a Fővárosi Közterület Fenntartó Kft. Szemétegetője található.

A telepre bevezető gyűjtőcsatornában lévő búvárszivattyú,  $50\text{ L/perc}$  áramlási sebességgel, abból közvetlenül veszi ki a szennyvíz mintát. A szivattyú előtt lévő,  $1 \times 1\text{ cm}$ -es fémháló szűri ki a durva, nagyméretű lebegő anyagokat. A búvárszivattyú 1 percre működik, és az általa szolgáltatott, kezeletlen szennyvíz minta egy  $5\text{ L}$  térfogatú, túlfolyós tartályba jut. Ebből, egy  $1 \times 1\text{ mm}$ -es finomszűrőn keresztül egy pumpa továbbítja a szennyvíz mintát az ELCAD Monitorba. A Monitor óránként 2 mérést végez, ami során meghatározza a telepre beáramló szennyvíz Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr tartalmát. A próbaüzem 1994 júliusától 1996 augusztusáig tartott, ez idő alatt a monitor működőképessége  $80\%$ -os volt. A leállásokat főleg a szélsőséges szennyezések által okozott eltömődések okozták, amikor például aszfalt, nehézzolaj került a szennyvízbe, vagy más, a szennyvízbe juttatott kémiai anyagok a szennyvíz nagymértékű habzását idézték elő.

Az összegyűjtött adatok egyértelműen feltájják a különböző **toxikus fém szennyezésekhez tartozó koncentrációcsúcsokat**. Cu:5-6 mg/L, Ni:10 mg/L, Pb:15-30 mg/L, Cr:1300 mg/L. E szennyezési koncentrációcsúcsok időtartama általában 1/2-2 óra, amik leginkább **éjszaka, hétvégeken** és még gyakrabban az évvégéhez közel fordulnak elő (karácsony előtt a gyárak a bezárás előtt kitisztítanak, 6. ábra). Három egymást követő éjjel, 1995 XII. 4.-XII.7. között, néhány óriási Pb és Zn csúcsot észlelt a monitor, amelyek egyrészt a Fővárosi Közterület Fenntartó Kft. Szeméttégető hűtőkörének meghibásodásával, valamint azzal magyarázható, hogy a szilárd háztartási szemét mindig tartalmaz ólomakkumulátort.



6. ábra 4 napos regisztrátum