

LABORATORUL DE ANALIZE DE COMBUSTIBILI, INVESTIGAȚII ECOLOGICE ȘI DISPERSIA NOXELOR. Tehnici de măsurare și management al calității

Prof. dr. ing. habil. Ioana IONEL
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Absolvent al specializării MET, actualmente cadru didactic la Universitatea „Politehnica” din Timișoara. Coordonează activități de cercetare în domeniul protecției mediului



Prof. dr. ing. Francisc POPESCU
„Politehnica” University – Timișoara

Mechanical Faculty graduate, section Thermal Equipments and Machines in 1999. PhD in the field of Mechanical Engineering from 2004. He has a valuable research activity, materialised in over 85 research contracts, from which 7 are international (at 1 he was head manager), 19 national grants in research and development (at 4 of them he was head manager) and 59 research contracts with third parties (at two of them he was lead manager). He also has a large contribution regarding the publicistic activity with over 62 scientific papers, from which 3 are books for superior education, 17 are in periodicals and equivalent, 6 are in the volumes of foreign scientific manifestations. He is an AGIR member.

Ș. lucr. dr. ing. Dorin LELEA
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Este cadru didactic la Universitatea „Politehnica” din Timișoara. Conduce programe de cercetare în domeniul transferului termic în micro sisteme și este responsabil tehnic în Laboratorului de Analize de Combustibili, Investigații Ecologice și Dispersia Noxelor. Este autor de carte de specialitate în domeniul termotehnicii. Are și o intensă activitate de cercetare fiind bursier Universității din Tokyo, Japonia

REZUMAT. Lucrarea prezintă succint echipamentele și metodele de lucru utilizate în cadrul Laboratorului de Analize de Combustibili, Investigații Ecologice și Dispersia Noxelor (LaCIEDIN) din cadrul Universității Politehnica din Timișoara dar și implicarea noastră în programe de cercetare naționale și internaționale.

Cuvinte cheie: ISO/CEI 17025:2005, calitatea aerului, monitorizare on-line, emisii, imisii.

ABSTRACT. The paper presents shortly the equipments and the work methods used in the Laboratory of Fuel Analyses, Ecological Investigations and Pollutant Dispersion (LaCIEDIN) from University “Politehnica” of Timișoara but also our enrollment in national and international research programs.

Keywords: ISO/CEI 17025:2005, air quality, on-line monitoring, emissions.

1. CUVÂNT ÎNAINTE

Între dezvoltarea durabilă și calitatea aerului există o dependență și corelație directă. Utilizarea durabilă constă în folosirea resurselor naturale într-un mod și o rată care să nu conducă la declinul pe termen lung al acestora, menținând potențialul lor în acord cu necesitățile și aspirațiile generațiilor prezente și viitoare.

Așa cum se vede din figura 1, se deosebesc emisii și imisii poluante. Emisiile se definesc conform Hotărârii nr. 541 din 17 mai 2003 ca și evacuarea în aer a

substanțelor provenite de la instalațiile de ardere, sau provin din evacuarea directă sau indirectă, din surse punctuale sau difuze ale instalației, de substanțe, vibrații, căldura ori de zgomot în aer, apa sau sol. Imisiile, conform Ordinului nr. 592 din 25 iunie 2002, sunt rezultatul transmisiei prin dispersie a substanțelor nocive.

Obiectivul activităților de management al poluanților este de a preveni, a elimina, a limita deteriorarea, precum și de a îmbunătăți calitatea aerului în vederea evitării efectelor negative asupra sănătății omului și mediului în general.

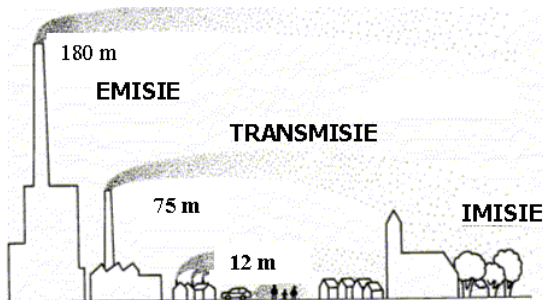


Fig. 1. Evidențierea definirii diferenței dintre noțiunea de emisie și imisie.

Măsurarea și evaluarea calității aerului înconjurător este recomandată (conform Ordinului nr. 592/25.05.2002) și în stațiile de monitorizare a calității aerului care nu fac parte din Rețeaua națională de monitorizare a calității aerului, exploatate de instituții publice sau autoritățile administrației publice locale, de către agenții economici, organizații neguvernamentale sau alte persoane juridice private, în scopul monitorizării impactului poluării atmosferice asupra sănătății populației și mediului. În aceasta categorie se include și Laboratorul de Analize de Combustibili, Investigații Ecologice și Dispersia Nodelor din cadrul UPT. Toate echipamentele utilizate în Laborator sunt etalonate metrologic iar laboratorul se găsește în stadiul final al acreditării RENAR pe referențialul SR EN ISO/CEI 17025:2005, suplimentar atestării CNCISIS.

2. MĂSURAREA EMISIILOR POLUANTE

2.1. Măsurarea concentrației de O_2 , CO_2 , NO_x , SO_2 , H_2S , CO și λ în gazele de ardere și efluenți tehnologici

Gazoanalizoarele TESTO 350 M/XL sunt echipamente performante de determinare a emisiilor gazoase din gazele de ardere, determinarea acestora realizându-se în celule speciale, în urma unor reacții chimice tip Peltier. Gazele analizate sunt SO_2 , CO , C_mH_n , O_2 , NO și NO_2 .

De asemenea, detectează coeficientul excesului de aer λ și determină, prin calcul, concentrația de CO_2 , presiune dinamică și statică, viteza de curgere a gazelor și debitul masic pentru toate speciile de gaze analizate.

Aparatul este format din trei subansamble principale: unitatea de analiză, unitatea de control și sonda de prelevare a gazelor.

Unitatea de analiză conține celulele de reacție, bateria de acumulatori, filtrele pentru reținerea impurităților

solide din gazele de ardere și aer, decantorul pentru condens și conexiuni electro-pneumatice, așa cum reiese din figurile 2 și 3.

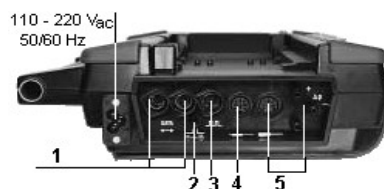


Fig. 2. Unitatea de analiză:

1 – Conexiuni transfer de date; 2 – diluție; 3 – semnal de alarmă; 4 – senzor opțional de temperatură; 5 – conectare sondă.

Gazul aspirat prin sondă este introdus în celule de reacție când pompa de gaz este pornită manual sau automat. Înainte însă gazul de analizat este răcit brusc la 4-8 °C, având loc precipitarea condensatului cu absorbție scăzută de NO_2 și SO_2 . Gazul uscat trece apoi printr-un filtru special, în vederea reținerii particulelor solide. Acest filtru funcționează și ca o capcana pentru apă.

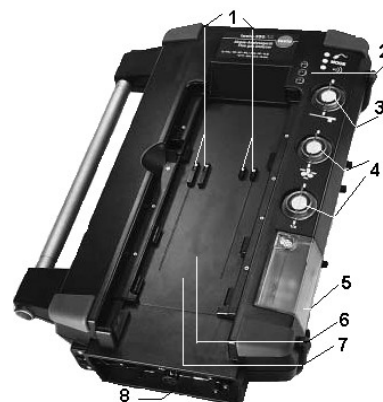


Fig. 3. Unitatea de analiză:

1 – contacte electrice; 2 – leduri de control; 3 – Filtru particule solide; 4 – Filtre reținere particule din aerul aspirat; 5 – colectare condens; 6 - Celule de analiză; 7 – sistem integrat de determinare a vitezei și presiunii gazelor; 8 – conexiunii (vezi și fig. 1).

În urma reacțiilor Peltier se emite un semnal electric preluat și prelucrat în unitatea de control, fiind afișate valorile concentrației emisiilor gazelor analizate. Surplusul de gaz este evacuat continuu.

Pentru măsurători de anvergură (monitorizarea mai multor surse) se pot interconecta până la 8 unități de analiză, echipate identic sau diferit și până la 20 unități separate de achiziție de date (pentru determinări de viteză, temperatură, umiditate, etc.) ca în figura 4, toate conectate la aceeași unitate de control și/sau la un PC.

Unitatea de control (figura 4) este un dispozitiv de măsurare ce poate fi utilizat și independent de unitatea

de analiză, însă **NU** pentru determinarea emisiilor gazeoase. Este echipat cu mufe de intrare la care pot fi conectați (pe lângă unitatea de analiză) senzori de temperatură, umiditate, viteză, turbulență, presiune, curent și tensiune, precum și turație. Pot fi afișate grafic până la 6 canale simultan. Unitatea de control poate fi operată fie cu ajutorul tastaturii fie al unui touch-pen. Pe lângă valorile datelor măsurate mai sunt afișate informații cum ar fi configurarea sistemului și locație. Prin conectarea unui sistem de achiziție de date se pot extinde intrările pentru senzori. Aparatul poate fi echipat cu mai multe sonde de prelevare a gazelor. Acestea diferă în funcție de caracteristicile gazelor prelevate.



Fig. 4. Unitatea de control:

1 – Imprimantă; 2 – touch pen; 3 – bara informații sistem;
4 – display; 5 – bara comenzi directe; 6 – butoane comandă;
7 – tastatură; 8 – intrări sondă Pitot-Prandtl; 9 – intrare senzor temperatură; 10 – conector RS323; 11 – conector date.

O dată cu prelevarea și determinarea concentrației noxelor gazeoase din gazele de ardere, aparatul calculează instantaneu următorii parametri:

– bioxidul de carbon, CO_2 :

$$\text{CO}_2 = \frac{\text{CO}_{2,\text{max}} \cdot (21 - \text{O}_2)}{21} \quad [\%]$$

în care: $\text{CO}_{2,\text{max}}$ este valoarea maximă de CO_2 specifică combustibilului, în %; O_2 – conținutul de oxigen măsurat în gazele de ardere, în %;

– coeficientul excesului de ardere, λ :

$$\lambda = \frac{\text{CO}_{2,\text{max}}}{\text{CO}_2}$$

– oxizi de azot, NO_x :

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$$

– viteza de curgere a gazelor, w [m/s]:

$$w = \frac{575 \cdot \Delta p \cdot (FT + 273,15)}{P_{\text{Abs}}} \cdot \alpha$$

2.2. Măsurarea concentrației de particule în suspensie în gazele de ardere și efluenți tehnologici

Dispozitivul de recoltare este prezentat în figura 6. Ca elemente componente se enumeră sonda de recoltare izocinetică, tubul de prelevare, filtrul și suportul de filtru, pompa de aspirație și contorul de gaze, accesoriile suplimentare (termometru, cronometru, robinete de oprire-reglaj, recipiente, vase spălătoare, perii, etc.

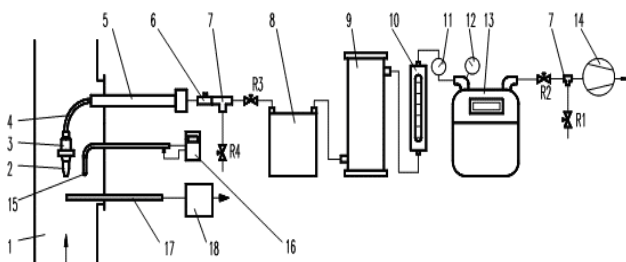


Fig. 6. Schema de montaj STROHLEIN:

1 – canal gaze; 2 – duză calibrată; 3 – carcasa cartușului filtrant;
4 – racord; 5 – manșon de încălzire electrică; 6 – termoelement;
7 – teu; 8 – rezervor de condensat; 9 – turn de uscare cu silicagel;
10 – debitmetru (rotometru); 11 – manometru; 12 – termometru;
13 – contor pompa de vid; 15 – tub Pitot-Prandtl; 16 – micro-manometru electronic; 17 – sondă; 18 – gazoanalizor TESTO-33;
 R_1 - R_4 – robinete.

Gazele de ardere aspirate vor parcurge următorul traseu: după aspirația prin duza calibrată 2 vor trece prin filtrele conținute în cartușul filtrant 3 unde se vor reține particulele solide urmând trecerea gazului prin sonda 5 încălzită electric la 180°C în rezervorul de condensat 8. Pentru protejarea elementelor active ale aparatului, gazul este trecut printr-un turn de uscare 9 cu silicagel. Urmează trecerea gazelor de ardere prin aparatul propriu-zis unde se determină debitul cu debitmetrul 10, depresiunea cu manometrul 11, temperatura cu termometrul 12 și cantitatea de gaze aspirate prin contorul de gaz 13. Volumul de gaz ce urmează a fi aspirat se ajustează prin intermediul robinetului R_1 .

Ansamblul format din duza calibrată și corpul cartușului filtrant este prezentat în figura 7.

Înainte începerii măsurătorilor propriu zise, cartușul filtrant încărcat cu vată de sticlă și filtrul plat din hârtie, sunt supuse la un proces repetat de uscare în etuvă la temperatura de circa 105°C , urmată de o răcire într-un excicator și apoi de o cântărire.

Înainte începerii măsurării concentrație pulberilor în gazele de ardere se vor face următoarele calcule pregătitoare.

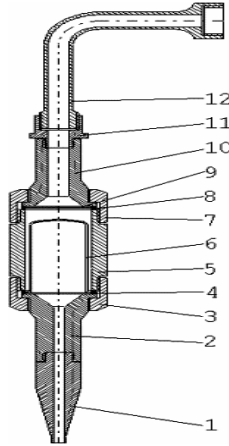


Fig. 7. Ansamblu duză calibrată corp cartuş filtrant:
1 – duza calibrată; 2, 10, 11 – piesă de legătură; 3, 7 – piuliță strângere; 4-8 – garnituri; 5 – corpul cartuşului filtrant; 6 – filtru cu vată; 9 – filru plat; 12 – record.

Viteza curentului în canalul de gaze se determină din relația :

$$w_c = \sqrt{\frac{2 \Delta p_{din}}{\rho_{gtc}}} \quad \left[\frac{m}{s} \right]$$

în care : Δp_{din} este presiunea dinamică, măsurată cu ajutorul tubului Pitot-Prandtl, în Pa; ρ_{gtc} – densitatea gazului umed corespunzătoare compoziției la presiunea și temperatura din canal, în kg/m^3 .

Pentru inițializarea calculelor se determină sau se acceptă analiza elementară a cărbunelui și a combustibilului care asigură suportul de flacără (păcură sau gaz natural), se fac calculele necesare stabilirii bilanțului material al arderii, se stabilește participarea volumică v_i a fiecărui component al gazelor de ardere și în final se calculează:

$$\begin{aligned} \rho_{gt}^0 &= \frac{1}{V_M^0} \left[v_{CO_2} M_{CO_2} + v_{SO_2} M_{SO_2} + v_{O_2} M_{O_2} + \right. \\ &\quad \left. + v_{N_2} M_{N_2} + v_{H_2O} M_{H_2O} \right] = \\ &= \frac{1}{22,414} \left[44 v_{CO_2} + 64 v_{SO_2} + 32 v_{O_2} + \right. \\ &\quad \left. + 28 v_{N_2} + 18 v_{H_2O} \right] \quad \left[\frac{kg}{m^3_{N}} \right] \\ \rho_{gtc} &= \rho_{gt}^0 \frac{T_0}{T_{gc}} \frac{p_g + \Delta p_{st}}{p_0} \quad \left[kg/m^3 \right] \end{aligned}$$

în care: p_b este presiunea barometrică, în Pa; $p_0 = 101325$ Pa; T_{gc} – temperatura absolută a gazelor în canal la intrarea în coșul de fum, în K.

Pentru asigurarea izocinetismului diametrul duzei calibrate se calculează cu relația:

$$d = 15,7 \sqrt{\frac{\dot{V} T_{gc}}{w_c T_s}} \quad [mm]$$

în care : $\dot{V} = 4,1 \left[m^3/h \right]$ este debitul de gaz aspirat; $T_s = 273,15 + t_s$ [K] – temperatura gazelor în sondă.

În continuare se montează duza calibrată cu diametrul ales d_a [mm] și se recalculează debitul de gaz care va trece prin contor :

$$\dot{V}_{cont.calc.} = w \frac{\pi d_a^2}{4} \cdot \frac{p_c}{p_k} \cdot \frac{T_k}{T_c} \cdot 3600 \quad \left[\frac{m^3}{h} \right]$$

în care:

$$p_c = p_b + \Delta p_{st}; \quad p_k = p_b - \Delta p^{st}, \quad \text{în [Pa];}$$

p_b – presiunea barometrică, în [mbar] ;

Δp_k – depresiunea gazului citită pe manometrul contorului, în [Pa];

T_k – temperatura gazului citită pe termometrul contorului, în [K];

$\rho_{H_2O} = 0,894 \text{ kg/m}^3_N$ – densitatea vaporilor de apă în condiții normale.

Recalcularea debitului de gaz care va trece prin contor permite stabilirea valorii procentuale pentru care se reglează rotametrul :

$$X = \frac{\dot{V}_{cont.calc.}}{\dot{V}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Pentru a ține cont de distribuția neuniformă a prafului în secțiunea de curgere măsurătorile se fac conform grilelor standardizate. Distribuția punctelor permite determinarea corectă a concentrației medii a pulberilor pe secțiune.

Disponerea punctelor de măsură se face astfel încât inelele să aibă suprafețe egale. Poziția punctelor se determină conform standardelor. Orificiile de recoltare sunt standardizate EMPA. Pe cât posibil, lungimile de porțiuni rectilinii înainte și după amplasamentul punctului de măsură vor fi cel puțin de 5, respectiv de 3 ori echivalentul diametrului hidraulic al secțiunii de măsură.

La terminarea măsurătorii într-un anumit punct al canalului, se oprește aspirația gazelor, cronometrul și alimentarea cu energie electrică a manșonului sondei și se notează debitul de gaz aspirat și timpul scurs. Se măsoară la locul măsurării sau se colectează cantitatea de apă colectată în rezervorul de condensat și se cântărește silicagelul umezit.

Concentrația prafului în gazele de ardere se stabilește din relația:

$$C_{praf} = \frac{\Delta m_{praf}}{\Delta V_{cont}} \cdot \frac{T_k}{T_0} \cdot \frac{p_{b0}}{p_b \cdot \Delta p_k} \quad \left[\frac{mg}{m^3_N} \right]$$

în care: Δm_{praf} este cantitatea totală de praf colectate pe întreaga durată a probei, în mg; ΔV_{cont} – cantitatea de gaze înregistrate de contor în același interval de timp, în m^3 .

2.3. Măsurarea concentrației de COV în gaze de ardere și efluenți tehnologici

Orice moleculă poate fi transformată într-un ion prin absorbția de energie în cantitate suficient de mare pentru a fi posibilă expulzarea unui electron după un anumit nivel energetic. Numărul moleculelor ionizate este proporțional cu fluxul de energie ce poate realiza ionizarea și cu numărul moleculelor dintr-un anumit volum. Menținând fluxul de energie ionizantă constant, volumul constant, debitul gazului ce străbate acest volum de asemenea constant, numărul moleculelor ce suferă ionizarea va fi proporțional cu concentrația acestora.

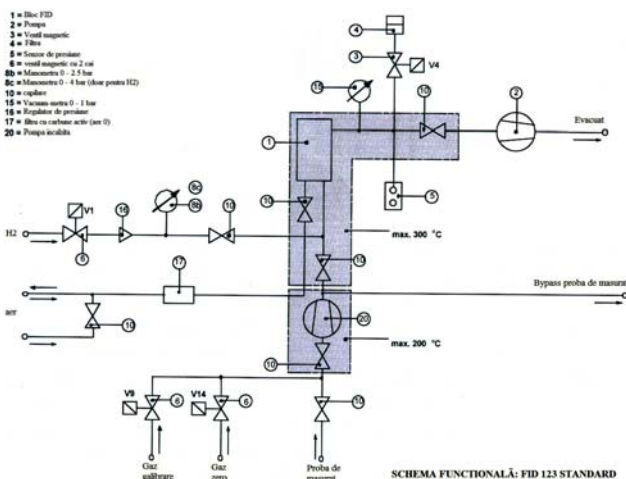


Fig. 9. Schema funcțională a analizorului TESTA FID 123.

Flacăra de hidrogen arde într-o duză metalică ce constituie simultan și electrodul negativ al camerei de ionizare. Anodul este amplasat deasupra flăcării. Între cei doi catodi se aplică o tensiune continuă. Debitul de ioni va genera o cădere de tensiune, care se măsoară. Proba ce trebuie analizată va fi amestecat cu gazul combustibil (H_2) puțin înainte ca acesta să pătrundă în spre duza de ardere, împreună cu aerul necesar arderii, după ce acesta a fost purificat în prealabil.

Evitarea condensării hidrocarburilor se realizează prin încălzirea aparatului și a conductelor ce-l alimentează cu proba de analizat.

3. MĂSURAREA CALITĂȚII AERULUI (IMISII)

3.1. Măsurarea concentrație de SO_2 în imisie

Analizorul HORIBA APSA370 determină concentrația dioxidului de sulf (SO_2) în imisie prin metoda fluorescenței

Fluorescența este un fenomen de fotoluminescență care presupune generarea unui fenomen de absorbție inițial. Moleculele luminescente excitate de anumite stări cuantice (în acest caz de iradierea în domeniul ultraviolet), rămân în această stare cel puțin 10^{-9} sec, după care revin la starea fundamentală, prin emisie luminescentă. Această emisie secundară este proporțională cu moleculele de dioxid de sulf SO_2 din probă și captată, transformată și transmisă ca semnal electric de către tubul fotomultiplicator (PMT) al aparatului. Intensitatea luminoasă (fluorescența) a moleculelor scade după îndepărtarea sursei de excitație, conform relației [1, 2]:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

în care: I este intensitatea la timpul t , după îndepărtarea sursei de excitație, în cd; I_0 – intensitatea constantă aplicată pe parcursul excitației, în cd; t – timpul, în s; τ – intervalul mediu de scădere (timpul necesar ca intensitatea să scadă la $1/e$ din valoarea inițială), în s.

Fenomenul de fluorescență apare atunci când molecula, aflată într-un anumit nivel de energie, posedă cel puțin două stări electronice distincte al căror nivel de rotație-vibrație se intersectează în așa fel încât să existe cel puțin un nivel de rotație-vibrație de aceeași valoare a energiei, în fiecare stare.

Aparatul HORIBA APSA370 folosește principiul spectroscopiei prin absorbție.

Cantitativ, absorbția este exprimată de legea Beer-Lambert:

$$I_\lambda = I_{0\lambda} \cdot e^{-L \cdot \sigma_\lambda \cdot c}$$

în care: $I_{0\lambda}$ este intensitatea inițială emisă de sursa de radiație, în cd; I_λ – intensitatea după ce lumina a trecut prin proba de grosime L , în cd; σ_λ – coeficientul de extincție, în $l/(\text{mol} \cdot \text{m})$; L – lungimea parcursă (grosime), în [m]; c – concentrația, în mol/l.

Coeficientul de extincție este o proprietate caracteristică fiecărei specii și se determină experimental, în laborator.

Se numește *densitate optică* sau *absorbție* a unui strat dintr-o specie dată, mărimea D definită astfel:

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right)_\lambda = L \cdot \sigma_\lambda \cdot c = D$$

Notațiile au fost definite anterior.

Legea Beer-Lambert este valabilă pentru amestecuri diluate de aer-gaz, cu mențiunea că dacă valoarea concentrației este mică, coeficientul de extincție σ_λ este independent de valoarea concentrației.

Un criteriu tehnic al instrumentelor spectroscopice este lungimea de undă folosită. Cei mai mulți poluanți

aeropurtați sunt activați în benzi ale lungimii de undă foarte scurte și bine definite. Astfel, cele mai uzuale lungimi de undă utilizate în măsurarea acestor specii sunt în spectrul *infraroșu și ultraviolet vizibil*. În consecință, lungimile de undă utilizate în cazul fenomenului de fluorescență sunt cuprinse în intervalul (190-320) nm. Lampa analizorului HORIBA APSA370 pentru determinarea imisiilor de dioxid de sulf emite în lungimea de undă de 214 nm.

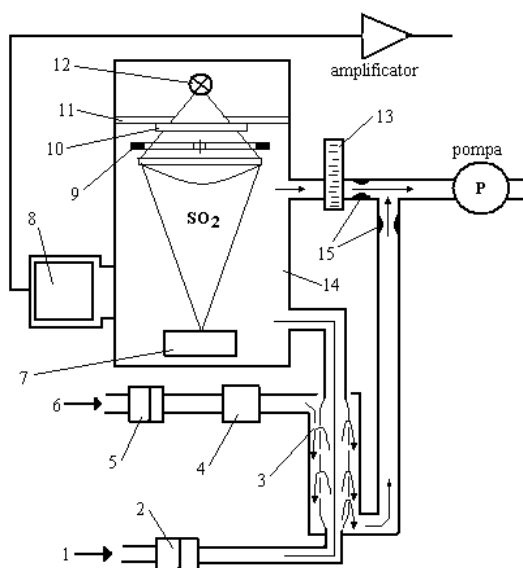


Fig. 10. Schema de principiu a ansamblului celulei de reacție-fotomultiplicator:

1 – proba de analiză; 2 – celula cilindrică teflon; 3 – sistem de înlăturarea a hidrocarburilor; 4 – filtru; 5 – filtru activ cu cărbune; 6 – aer din cameră; 7 – tub fotodetector de referință; 8 – fotomultiplicator (PMT); 9 – modulator mecanic (chopper); 10 – filtru UV; 11 – separator; 12 – lampă UV; 13 – regulator de debit; 14 – celula de reacție; 15 – duze.

Principalele caracteristici ale analizorului de imisii de SO₂ sunt următoarele:

- domeniu: 0 1 ppm cu setare automată;
- concentrație minimă detectabilă: 0.5 ppb;
- reproductibilitate: ± 1.0 % FS;
- zero drift: ± ±2 ppb / săptămână;
- span drift: ±2 % FS / săptămână;
- ieșire semnal: RS232, 0-10V.

3.2. Măsurarea concentrație de CO în imisie

Analizorul APMA-370 determină concentrația de monoxid de carbon CO din aer pe principiul NDIR – non dispersiv infrared – analiză nedispersivă cu absorbție în infraroșu.

Aparatul este de ultimă generație, beneficiind de noua tehnică de modelare în curent încrucișat, conducând la o îmbunătățire a sensibilității și a stabilității la zero a aparatului.

Monoxidul de carbon absoarbe radiația în infraroșu la lungimi de undă de aproximativ 4.7 micrometri, astfel încât prezența și cantitatea de monoxid de carbon prezent în probă poate fi determinată prin cantitatea de lumină în infraroșu absorbită la trecerea probei prin celula de reacție.

Analizorul APMA-370 cu modelare în curent încrucișat este construit după modelul convențional al analizoarelor NDIR însă are încorporate în plus câteva elemente importante. Schema de principiu a analizorului APMA-350E este prezentată în figura 11.

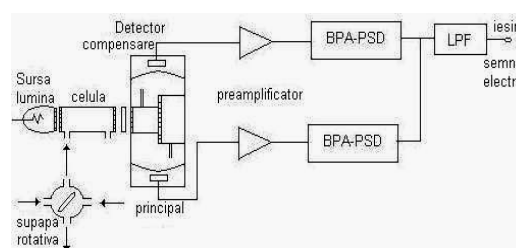


Fig. 11. Schema de principiu a analizorului APMA-370.

Cel mai important element introdus de acest aparat este supapa rotativă care direcționează alternativ gazul de analizat și gazul de referință în unica celulă a analizorului. Prin această metodă celula de reacție a aparatului este utilizată alternativ atât ca celulă de analiză cât și ca celulă de referință. Astfel este eliminată existența modulatorului mecanic.

Pentru a minimiza interferențele de orice fel s-a introdus un sistem dublu de detectare, format dintr-un detector principal și un detector de compensare, detectorul de compensare fiind plasat în spatele detectorului principal. Detectoarele sunt încărcate în așa fel încât detectorul de compensare „surprinde” gazul ce interferează, semnalul rezultat fiind scăzut apoi din semnalul generat de către detectorul principal.

Principalele caracteristici ale analizorului de imisii de CO sunt următoarele:

- precizie: 2 ppb;
- domeniul de lucru: max. 100 ppm;
- temperatură de funcționare: 5 – 40°C;
- concentrația minimă detectabilă: 2 ppb;
- debit probă: <1 l/min;

3.3. Măsurarea concentrație de CH₄, COV și TOC în imisie

Laboratorul de analize de combustibili are în dotare un analizor pentru monitorizarea concentrației de CH₄,

COV și TOC în aerul înconjurător, produs de firma HORIBA, analizor APHA 370. Principiul de funcționare este FID (Flame ionisation detection) identic cu cel al analizorului TESTA FID 123, prezentat la punctul 2.3.

3.4. Măsurarea concentrație de O₃ în imisie

Deoarece folosește tehnica absorbției cu ultraviolete (UV), aparatul APOA – 350E nu necesită nici unul din gazele sau fluidele reactive folosite pentru a utiliza analizoarele de O₃ bazate pe principiul chemiluminescenței sau detecției colorimetrice. APOA – 350 E dobândește un grad de stabilitate imposibil de realizat până acum pentru analizoarele de O₃, pe măsură ce sistemul electronic șterge efectele variației intensității sursei de UV, ce reprezintă principalele surse de deviație a valorilor într-un analizor convențional cu absorbție de UV. Intervalele necesare calibrărilor, aflate între 0 și valoare de pornire sunt mult mai extinse datorită acestei caracteristici.

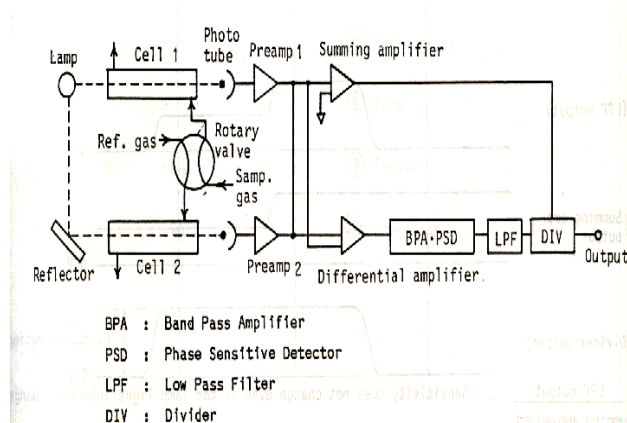


Fig. 12. Schema de principiu a analizorului APOA370.

Tehnica măsurării absorbției UV se bazează pe caracteristica ozonului de a absorbi anumite lungimi de undă a luminii UV. În modul de analiză, gazul de prelevare filtrat este împărțit pe două canale. Unul trece prin deozonizatorul catalitic care îndepărtează ozonul din aerul probă; acest gaz merge spre celula de referință. Celălalt canal trece direct în celula probă. De aceea, gazul referință și cel probă sunt măsurate separat în același timp. În interiorul senzorului, lumina UV cu o valoare de 253.7nm dintr-o lampă de presiune joasă cu mercur este direcționată spre celula de măsurare unde ozonul absoarbe lumina UV. Absorbția este măsurată de un tub foto și asociat electronic pentru a se obține un semnal electric. Același proces este aplicat părții de referință. Diferența la ieșire dintre detectorul (senzorul)

pentru mostră și cel de referință reprezintă absorbția UV de ozon. Gazul mostră și cel de referință curg prin celulă prin intermediul valvei rotative la o frecvență de 1 Hz.

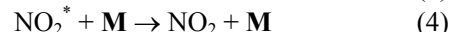
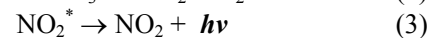
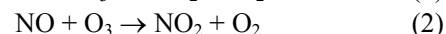
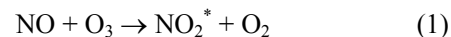
3.5. Măsurarea concentrație de NO, NO₂ și NO_x în imisie

Aparatul HORIBA APNA-350E folosește chemiluminiscența pentru a realiza analiza continuă a imisiilor oxidului de azot (NO) și a dioxidului de azot (NO₂), respectiv determinarea cantității totale de oxizi de azot (NO_x) dintr-o mostră. Metoda de operare se bazează pe chemiluminiscența unei specii activate de dioxid de azot NO_x^{*}, produsă printr-o reacție chimică între ozon O₃ și oxidul de azot NO.

Principiul chemiluminiscenței constă în activarea până la generarea unui fenomen luminos în urma unor reacții chimice speciale a moleculelor de oxid de azot. Este un procedeu fizico-chimic de investigare.

Metoda se aplică la măsurarea concentrațiilor de NO, NO_x, atât în imisie cât și în emisie. Pentru determinarea concentrațiilor de NO_x (NO + NO₂) este necesară reducerea inițială a NO₂ la NO, pe suport catalitic de molibden.

Drept gaz auxiliar se folosește ozonul (extras din aerul uscat în prealabil), în aparat având loc următoarele reacții în camera de reacție:



unde $h\nu$ este energia unei radiații luminoase cu lungimea de undă cuprinsă între 500 - 3000 nm, iar **M** un partener inert de ciocnire, ce preia o parte din energie, dar nu se implică în alt mod la reacție.

Moleculele de NO reacționează cu ozonul formând în principal specii activate NO₂^{*} conform relației 1. Când specia activată NO₂^{*} revine la un nivel energetic scăzut, va emite energie luminoasă în bandă largă între 500-3000 nm cu o intensitate maximă la aproximativ 1200 nm (relația 3). O parte din NO₂^{*} va ceda energia partenerului inert **M**, revenind la starea neactivată (relația 4). Această cedare de energie, neînsoțită de emisie de radiație se numește *quencing*. Energia produsă în urma mecanismului descris de reacțiile (1 - 4) este recepționată de către un amplificator fotometric.

Principalele caracteristici tehnice ale analizorului APNA-350E sunt domeniul de lucru de maxim 1 ppm și valoare minimă detectată de 0.004 ppm.

3.6. Măsurarea concentrație de PM2.5, PM10 și TSP în imisie

Principiul de funcționare al aparatului este următorul: aerul este aspirat în aparat cu ajutorul unei pompe de vacuum a cărei debit maxim este de 3 m³/h. Gura de aspirație a aparatului este prevăzută cu un dispozitiv în interiorul căruia se găsește filtrul. Acest dispozitiv permite doar trecerea particulelor sub un anumit diametru. Ulterior, aerul este refulat prin partea inferioară a aparatului prin intermediul unui filtru pentru reținerea particulelor abrazive de carbon rezultate în urma funcționării pompei.

LVS3 este gestionat cu ajutorul unui microprocesor electronic. Afișajul informațiilor cu privire la parametrii de lucru ai aparatului și anume: debit nominal de lucru, volumul total de aer aspirat, timp de operare a aparatului, posibilele întreruperi de curent, etc., se realizează pe un ecran digital cu cristale lichide. Acest model poate fi operat în două moduri și anume:

- în așa numitul “mod controlat” când valoarea debitului de aspirație poate fi presetată de către operator la anumite valori 1.0, 1.6, 2.0 respectiv 2.3 (m³/h sau m³_N/h);
- în “mod necontrolat” când aparatul lucrează cu un debit maxim de aproximativ 3.5 m³/h.

Abaterea microprocesorului în privința măsurării volumului de aer este mai mică de 1%, în condiții de mediu de lucru exterior. Pentru păstrarea datelor pe timp îndelungat (pana la 2 ani) aparatul este prevăzut cu o baterie electrică. În cazul în care filtrul se îmbăcșește cu praf înainte de terminarea timpului de măsurare, aparatul se oprește automat pentru a evita suprasolicitearea pompei. Schema de principiu a aparatului este prezentată în figura 13.

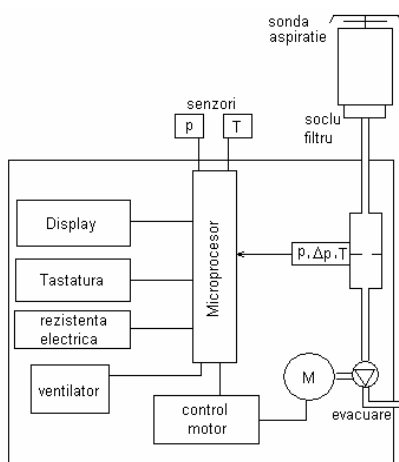


Fig. 13. Schema bloc a aparatului LVS3.

Analizorul poate fi echipat cu mai multe tipuri de guri de aspirație, în funcție de scopul urmărit.

Nu prezintă interes decât intrarea PMX, care servește la măsurarea particulelor PM10, PM4.0, PM2.5, și PM1.0 la debite de aspirație cu valori de 4,0 m³/h, 2,3 m³/h respectiv 1.0 m³/h. Pentru lucrarea de față s-a folosit intrarea PM10, proiectată să funcționeze la un debit de aer de 2,3 m³/h. Această intrare servește ca intrare de referință conform SR EN 12341:2002 și SR EN 14907:2006.

Acest dispozitiv este format dintr-o porțiune cilindrică prevăzută cu un guler pentru prinderea suportului de filtru. La partea superioară a cilindrului intră un capac prevăzut cu opt tuburi de un anumit diametru. Astfel, aerul încărcat cu particule de diferite diametre este obligat, ca în drumul lui spre filtru, să treacă prin cele opt tuburi. Acest fapt îi imprimă o anumită viteză la o valoare dată a debitului. La partea inferioară a tuburilor, tot în cilindru se găsește o farfurie de impact pentru particule. Pe suprafața acestei farfurii se aplică un strat de vaselină siliconică. Tot la partea inferioară a cilindrului se găsește și tubul de colectare și direcționare a aerului spre filtru. Acest tub este prevăzut la partea inferioară cu un canal pentru colectarea condensului. Astfel aerul care iese din sistemul de tuburi este obligat să-și schimbe direcția datorită faptului că gura tubului de colectare a aerului spre filtru este situată la o înălțime mai mare decât gurile sistemului de 8 tuburi. Datorită acestui fapt, particulele cu diametre mai mari decât 10 μm având forțe de inerție mai mari nu mai pot efectua prima schimbare de direcție împreună cu vâna de fluid și astfel lovesc farfuria de impact unde sunt reținute de către vaselina siliconică. În acest mod se realizează reținerea particulelor cu un diametru mai mare de 10 μm. Intrarea PMX este prezentată în figura 14.

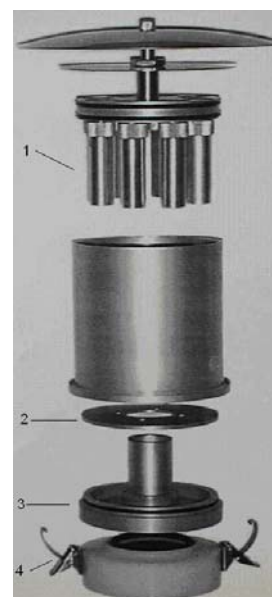


Fig. 14. Intrarea PMX [1].

1 – tuburi schimbabile; 2 – placa de impact; 3 – cavitate pentru colectarea condensului; 4 – suport pentru filtru.

Aparatul este înglobat într-o carcasă de oțel inoxidabil fiind prevăzut cu un sistem de ventilare care nu permite creșterea temperaturii peste 30°C în interiorul carcasei și

cu unul de încălzire care pornește în momentul în care temperatura scade sub 5°C, ambele sisteme fiind comandate de către un microprocesor electronic. Acest lucru permite funcționarea aparatului chiar și în condiții dificile de mediu

4. TEHNICI NECONVENȚIONALE DE ANALIZĂ

4.1. Măsurarea concentrație de PM2.5, PM10 și TSP în imisie cu analizorul TEOM 1400a

Pe lângă tehnicile de referință (gravimetrice) pentru măsurarea concentrație diferitelor fracțiuni ale particule în suspensie mai există și alte metode cum ar fi metodele optice și vibraționale. LaCIEDiN este echipat cu două analizoare TEOM 1400A acceptate ca metodă echivalentă pentru măsurarea concentrației fracțiunii PM2.5 (conf. EN 12341). Analizorul măsoară conținutul concentrația de particule în suspensie, fracțiunile PM2.5, PM10 și TSP prin separarea acestora în urma trecerii efluentului printr-un impactor calibrat și capturarea particulelor pe un filtru atașat unui traductor ce înregistrează vibrația generată de inerția masică a particulelor în momentul în care lovesc filtrul. Debitul de efluent aspirat este de 3 l/minut. Avantajul utilizării acestui analizor este dat atât de precizia ridicată, $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dar mai ales de faptul că înregistrează în mod continuu valoarea instantanee a concentrație de particule în suspensie.

Figura 15 prezintă analizorul TEOM 1400A și elementul oscilant.

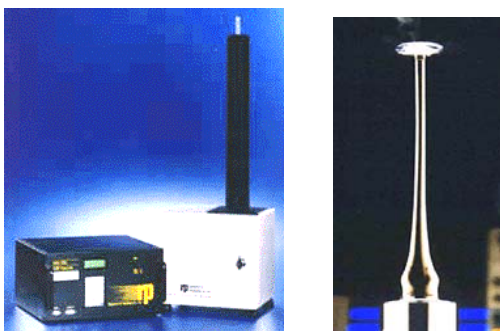


Fig. 15. Analizorul TEOM 1400A și elementul oscilant.

Ciclul de măsurare se reia la fiecare 6 secunde iar relația de definiție este:

$$\Delta M(g) = K_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right)$$

unde: ΔM este masa particulelor colectate; f_0 – frecvența de oscilație la secunda n ; f_1 – frecvența de oscilație la secunda $n + 6$; K_0 – factor de calibrare (pentru TEOM 1400A, $K_0 = 1\%$).

4.2. Analizor DOAS pentru măsurarea concentrației de poluanți în imisie

Sistemul Hawk folosește efectul de absorbție de către moleculele de gaz poluant (în cazul de față CO) a radiațiilor din domeniul de unde specific și, proporțional cu acest fenomen, detectează și cuantifică prezența numitei specii în mediul analizat. Distincția între diferitele noxe se face prin faptul că fiecare din ele au alte benzi de absorbție, cu lungimi de undă diferite. Fenomenul nu se petrece în spectrul vizibil, ci în domeniul infraroșu (IR). Radiația IR pulsatorie pătrunde în unitatea de reflecție prezentată în figura 16 și este reflectată de un sistem de oglinzi interne, care asigură întoarcerea unde exact pe axa de intrare.

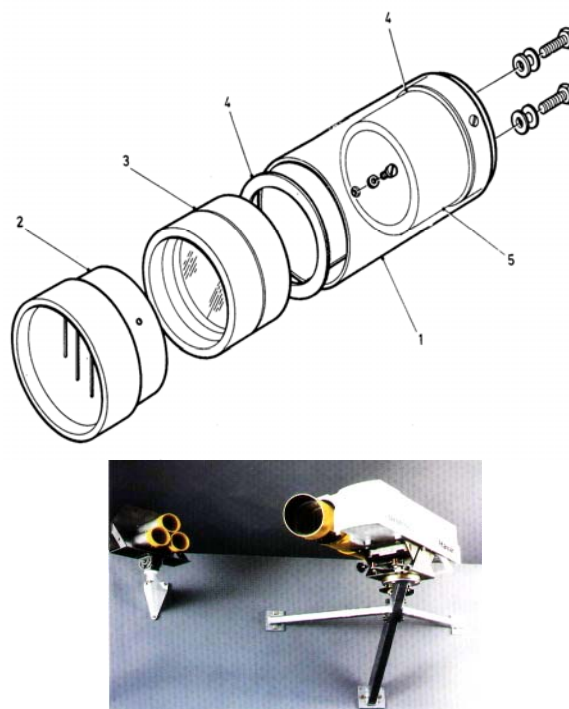


Fig. 16. Secțiune printr-un element din reflectorul aparatului Hawk Siemens:

1 – suport reflector; 2 – capac protecție; 3 – sticlă de protecție; 4 – inel de etanșare; 5 – element reflector.

Absorbția are loc atunci când radiația infraroșie trece prin atmosfera ce conține noxa respectivă. Ea este proporțională nu numai cu concentrația de gaz, dar și cu distanța străbătută de radiație.

Fenomenul depinde deci de doi parametri și anume concentrația speciei și lungimea drumului optic, adică dublul distanței dintre reflector și monitor. Concentrația se va indica în mod normal în ppm·m. Dacă concentrația noxei nu este constantă de-a lungul drumului, mărimea măsurată reprezintă o valoare medie. Cu cât drumul optic este mai lung, cu atât sensibilitatea instrumentului este mai ridicată, la valori ale concentrațiilor înregistrate mai reduse.

4.3. LIDAR

Metodele optice utilizate în sondarea atmosferei de la distanță sunt capabile să ofere măsurători tridimensionale de distribuții de aerosoli pe baza analizei radiației retroîmprăștiate pe aceștia, în măsura alegerii unor localizări potrivite. O astfel de tehnica optica este tehnica LIDAR.

Tehnica LIDAR (*Light Detection And Ranging*) se bazează pe detecția și analiza luminii împrăștiată care rezultă din interacțiunea unui fascicul laser cu constituenții atmosferici

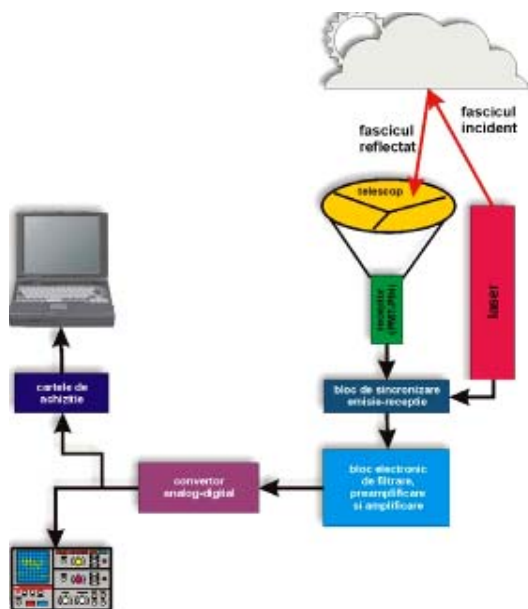


Fig. 17. Principiul de funcționare a unui sistem LIDAR.

Principiul unui sistem LIDAR constă în trimiterea unei radiații electromagnetice (sub forma de rază sau de puls) către ținta presupusă și examinarea semnalului de întoarcere. Un sistem LIDAR tipic are la bază un bloc de emisie și unul de recepție. Blocul de emisie transmite către atmosferă pulsuri laser scurte, cu caracteristici specifice: divergență spațială mică, monocromaticitate, coerență, astfel încât se obțin densități foarte mari de

putere. În timpul propagării prin atmosferă, radiația laser interacționează cu constituenții atmosferici printr-o multitudine de fenomene ca împrăștiere elastică (de tip Rayleigh-moleculară sau de tip Mie-aerosolică), împrăștiere inelastică (de tip Raman – moleculară), fluorescență și absorbție.

Metoda optica LIDAR poate măsura împrăștierea aerosolilor în atmosfera, și anume sondarea pe verticala, astfel se pot determina legile de mișcare ale constituenților cât și caracteristicile acestora (mărime, cantitate, distribuție).

5. CONCLUZII

Toate statele membre UE sunt încurajate să disemineze informația de mediu, în special valorile măsurate, în vederea dezvoltării cunoașterii și înțelegerii fenomenelor de poluare cu impact asupra mediului înconjurător. În multe state europene este încurajată operarea unor rețele de monitorizare a calității aerului, în paralel cu cele naționale, formate din laboratoare independente cu scopul asigurării calității rezultatelor dar mai ales al controlului calității rezultatelor. Se încurajează astfel implementarea și menținerea, în cadrul laboratoarelor de monitorizare a calității aerului, standardului de referință ISO/CEI 17025:2005. www.mediu.ro

Doar împreună trebuie să fie deviza generală, care să fie urmărită de fiecare cetățean, de fiecare autoritate și de fiecare unitate economică din România, cu încăpățănare și tenacitate, energie și continuitate, responsabilitate civică individuală și globală.

BIBLIOGRAFIE

- [1] <http://www.mediu.ro>
- [2] Francisc Popescu, Ioana Ionel, Corneliu Ungureanu, *Air quality monitoring in the city of Timisoara*, Journal of Environmental Protection and Ecology, paper reference number 1151/26.07.06, book 1, vol. 10, 2009, ISSN 1311-5065
- [3] Ioana Ionel, S. Ionel, F. Popescu, G. Pădure, Luisa Dungan, D. Bisorca, *Method for determination of an emission factor for a surface source*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 2, Nr. 12, 2008 pp. 851-854, ISSN: Print: 1842-6573
- [4] Ioana Ionel, Francisc Popescu, Paul-Dan Oprîșa-Stănescu, Bisorca Daniel, Claudiu Gruescu, *Energoecologia combustibililor fosili. Teme experimentale*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004, ISBN 973-625-186-1
- [5] Ioana Ionel, Francisc Popescu, Bisorca Daniel, Paul-Dan Oprîșa-Stănescu, Claudiu Gruescu, *Măsurarea calității aerului și dispersarea noxelor. Teme experimentale*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004, ISBN 973-625-187-X

- [6] Francisc Popescu, Ioana Ionel, *Managementul calității în protecția mediului*, Editura Politehnica, Timișoara, 2008, ISBN 978-973-625-727-8
- [7] Francisc Popescu, Ioana Ionel, Corneliu Ungureanu, *New technologies for PM10 & PM 2.5 AQM monitoring*, Scientific Bulletin of the „Politehnica” University of Timișoara, Transactions on Mechanics, Tom 51 (65), Fascicola 1, 2006, COFRET’06, pp. 307-312, ISSN 1224-6077
- [8] ***, *Review of Methods for Monitoring of PM2.5 and PM10*, Report on a WHO Workshop, Berlin, Germany, 11–12 October 2004, World Health Organization, Regional Office for Europe, 5046019 ISBN E85769
- [9] ***, *Monitoring ambient air quality for health impact assessment*, WHO regional publications. European series; No. 85, ISBN 92 890 1351 6, ISSN 0378-2255
- [10] ***, *Methods for Monitoring of PM2.5 and PM10*, Report on a WHO Workshop Berlin, Germany, 11–12 October 2004, EUR/04/5046019, ISBN 5046019
- [11] ***, Manual LSV3
- [12] ***, Manual RUPPRECHT & PATASHNICK SERIES 1400a TEOM PM2.5 MONITOR
- [13] ***, Ambient SO₂ monitor APSA-370. Operation manual
- [14] ***, Ambient NO_x monitor APNA-350. Operation manual
- [15] ***, Ambient CO monitor APSA-370. Operation manual
- [16] ***, Ambient CH₄, NMHC and THC monitor APHA-370. Operation manual
- [17] ***, Ambient O₃ monitor APSA-370. Operation manual
- [18] ***, HORIBA SIEMENS. Operation manual
- [19] ***, TESTA FID123 VOC analyzer. Operation manual