

Detektion av låga halter diesel i vatten

Fredrik Winqvist



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Rörsnät & Klimat
Avlopp & Miljö
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Agneta Granberg (m), Ordförande
Daniel Hellström, Utvecklingsledare
Henrik Aspegren
Per Ericsson
Tove Göthner
Per Johansson (s)
Stefan Johansson
Annika Malm
Lisa Osterman
Kenneth M. Persson
Carl-Olof Zetterman

Göteborg
Svenskt Vatten
VA SYD
Norrvatten
Sveriges Kommuner och Landsting
Gävle kommun
Skellefteå kommun
Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad
Örebro kommun
Sydvatten AB
SYVAB

Författaren är ensam ansvarig för rapportens innehåll, varför detta ej kan återopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 14057
167 14 Bromma
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Detektion av låga halter diesel i vatten
Title of the report:	Detection of low amounts of diesel in water
Författare:	Fredrik Winqvist, Linköpings Universitet
Rapportnummer:	2015-03
Antal sidor:	26
Sammandrag:	Ett prototypsystem för detektion av diesel i råvatten utvecklades vid Linköpings Universitet. Det bestod av fyra gassensorer kopplade till en signalutvärderings algoritm. Mätningar på plats vid Norrvatten visade på stabila värden med en detektionsgräns av några få ppb.
Abstract:	A prototype system for the detection of diesel in raw water was designed and built at Linköping University. It consisted of four gas sensors, connected with signal processing algorithms, Measurements at Norrvatten were stable with a detection limit of a few ppb.
Sökord:	Diesel detektion, råvatten, gassensorer, multivariat data analys
Keywords:	Diesel detection, rawwater, gassensors, multivariate data analysis
Målgrupper:	Vattenverk
Omslagsbild:	Mätsystem för dieseldetektion i råvatten på plats vid Norrvatten. Foto: Sofia Wängdahl, Norrvatten
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2015
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	14-107
Projektets namn:	Detektion av låga halter diesel i vatten
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling

Förord

Rent vatten är en nödvändig förutsättning för välbefinnande och liv. Säker och tillräcklig vattenförsörjning anses vara en av de största globala samhällsutmaningarna.

Det finns flera hot mot dricksvattnet. Det allvarligaste anses vattenburna patogener vara, men det finns även ett antal olika substanser, t.ex. petroleumprodukter, som kan förorena stora delar av distributionsnätet. Dessa kan komma från råvattnet och ta sig igenom vattenreningsverket, vilket kräver omfattande och dyrbart saneringsarbete. Sammantaget innebär detta att det finns ett stort behov av att tidigt kunna upptäcka föroreningar i både råvattenintaget och distributionsnätet.

Ett mycket intressant sensorkoncept baserar sig på att generera ett signalmönster från ett antal kemiska sensorer, och sedan korrelera detta mönster med ett tillstånd, t.ex. normaltillståndet för dricksvatten. Dessa tekniker kallas ibland för elektroniska tungor respektive elektroniska näsor. Till skillnad från de klassiska vattenkvalitetsparametrarna (pH, turbiditet, temperatur och konduktivitet) erbjuder dessa system möjligheten att upptäcka ett brett spektrum av kemiska föroreningar och att kunna klassificera olika typer av föroreningar.

Elektroniska tungor har redan visat sig användbara för övervakning av vattenkvalitet i distributionsnät. Nyligen har även en elektronisk näsa utvecklats, där diesel i råvatten separeras med en luftström som sedan leds till ett antal gaskänsliga sensorer. Analys sker sedan med multivariat data analys. Ett prototypsystem som utvecklats vid Linköpings Universitet har visat sig kunna utföra mycket känsliga analyser.

Det projekt som beskrivs i denna rapport har haft som syfte är att installera detta övervakningssystem vid ett vattenverk för detektion av diesel i råvatten ner till en koncentration av några få ppb. När system som utvecklats och testats i laboratoriemiljö skall anpassas för installation i en industriell miljö uppstår ofta problem. Stor vikt har därför lagts vid projekt målet att systemet inte bara skall vara känsligt, utan även robust och tillförlitligt, med ett minimum av krav på underhåll.

Fredrik Winqvist

Professor vid Linköpings Universitet

Innehåll

Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
I projektet involverade personer	8
1 Inledning och bakgrund till projektet.....	9
2 Syfte och mål	11
3 Metod och princip.....	12
4 Prototypsystem	13
5 Projektmätningar	14
6 Resultat	16
7 Diskussion och fortsatta arbeten.....	18
8 Budgeterade projektkostnader.....	19
9 Utfall projektkostnader	20
10 Övriga upplysningar.....	21

Sammanfattning

Nära hälften av det svenska dricksvattnet kommer från vattenverk med ytvatten, vilket medför en risk att vattnet förorenas av kolväten. Det är nödvändigt att kunna detektera koncentrationer ned till runt 5 ppb (5 µg/l) för att undvika luktproblem i det producerade dricksvattnet. Inga vattenverk har idag ett tillfredsställande system för att detektera oljeföroreningar i råvatten. Den teknik vi har utvecklat här är att utnyttja gassensorer kopplade till en signalutvärderingsalgoritm. Projektets syfte är att installera ett övervakningssystem baserat på den tekniken för mätningar av dieselförekomst i råvatten vid Norrvatten. Systemet skall vara robust och tillförlitligt, med ett minimum av krav på underhåll.

Projektets huvudmål var att kunna mäta dieselförekomst i råvatten ner till en koncentration av några få ppb (µg/l), med en mätfrekvens av en mätning var femte minut eller bättre. Ett annat projektmål var även att med hjälp av systemet utveckla och utvärdera metoder för konditionstest av kolfilter för vattenrening.

Ett prototypsystem anpassat för denna typ av mätningar utvecklades vid Linköpings universitet (LiU), och installerades vid Norrvatten (Görvälnverket) med ett inlopp för råvatten samt ett utlopp till avlopp. Referensvattnet drogs via en plastslang till systemet.

Sensordelen bestod av fyra gassensorer kopplade till en dator. Datorn utförde signalbehandling på signalerna, styrde ventilerna, lagrade mätvärden samt presenterade data på en skärm på framsidan av skåpet, via ett program skrivet i Matlab.

En mätsekvens tar tio minuter. Efter att systemet visat sig kunna gå en längre tid (veckor) och ge stabila värden, injicerades diesellösningar för att bestämma systemets känslighet. Tre olika koncentrationer undersöktes, 0 ppb, 10 ppb samt 20 ppb. Känsligheten visade sig vara bra för detta koncentrationsområde, samt att en detektionsgräns av några få ppb kunde uppnås av systemet. Projektets huvudmål kunde därför uppfyllas, däremot undersöktes inte konditionstestet för kolfiltret på grund av tidsbrist.

Summary

A major part of drinking water are produced by water plants using surface water, and thus there is a risk that the water may be contaminated by petroleum products. It is necessary to be able to detect concentrations of diesel dissolved in water down to $5\mu\text{g/l}$, in order to avoid unpleasant smell. There are no water production plants today that have a satisfactory system for the detection of hydrocarbons in water. A very interesting technique is based on using an array of gas sensors, connected with a routine for signal processing. The purpose of the proposed project is to install a monitoring system for diesel and/or petrol in raw water at the drinking water plant Norrvatten (Görvålnverket). It should be able to measure down to a concentration of a few ppb ($\mu\text{g/l}$), with one measurement each fifth minute.

A prototype system was developed at Linköping university (LiU), and then later installed at Norrvatten. It was connected to an inlet of raw water and an outlet to waste. Reference water was also connected. The sensor array of the system consisted of four gas sensitive chemical sensors, connected to a computer. The computer also carried out signal processing of sensor data. A sample could be measured within ten minutes. The system was run for a longer time (weeks) showing stable values. Various concentrations of diesel (0 ppb, 10 ppb and 20 ppb) in raw water were injected into the system, and the system showed a good sensitivity for these concentrations. The limit of detection was estimated to a few ppb. Thus, the first project goals were fulfilled. Due to time limitations, the test for filter condition was not developed.

I projektet involverade personer

Vid LiU

Fredrik Winqvist, projektledare

Mats Eriksson

Peter Möller

Vid Norrvatten

Per Ericsson

Sofia Wängdahl

Kristina Dahlgren

1 Inledning och bakgrund till projektet

Projektet Sensation startade år 2012 och var ett VINNOVA-finansierat samarbete mellan Acreo, svenska vattenverk, företag samt Linköpings Universitet (LiU). Projektmålet var att utveckla ett system för en resurseffektiv och säker vattenhantering för industri och invånare. Detta system skulle bygga på utplacerade sensorer vid olika punkter i systemet för vattenproduktion (råvatten, process, distribution). Med ledning av sensorsignalerna skulle sedan åtgärder i form av beredning, dosering med mera kunna sättas in.

Inom projektet ansågs den elektroniska tungan som utvecklats vid Linköpings universitet speciellt intressant. Den baserar sig på voltammetri kombinerad med multivariat signalanalys, och utgör en robust, snabb och känslig online lösning med möjlighet att bygga sensornätverk för övervakning av hela dricksvattendistributionssystem, vilket innebär anomalidetektion och klassificering av olika föroreningar.

Vid initiala projektmöten framkom även att behovet av tidig upptäckt av låga halter löst diesel eller bensen i inkommande råvatten är mycket stort. Nära hälften av det svenska dricksvattnet kommer från vattenverk med ytwater, och då finns en risk att vattnet kan förorenas av kolväten (diesel eller andra oljor). Undersökningar har visat att det är nödvändigt att kunna detektera koncentrationer av diesel löst i vatten ned till runt 5 ppb (5 µg/l) för att undvika luktproblem. Inga vattenverk har idag ett tillfredsställande system för att detektera oljeföroreningar i vattnet, trots att flera har lagt ner mycket arbete på att söka efter sådana på marknaden. Mänskliga luktpaneler används för närvarande, med uppenbara nackdelar.

Petroleumföroreningar i råvattnet är inte vanligt förekommande idag bland svenska vattenverk. Det är alltså inte frågan om ett behov i den dagliga produktionen, utan om att förebygga en risk som potentiellt skulle kunna ställa till en rejäl skada. Idealt sett skulle man vilja ha ett "online" detektionssystem som ger kontinuerlig data från råvattnet.

Det finns ett antal tekniker och företag på marknaden för dieseldetektion, men vid mätning av mycket låga halter har dessa emellertid uppenbara nackdelar som stor komplexitet, osäker långtidsstabilitet samt allvarigast, interferens från annan organisk materia som humusämnen (vanligt förekommande i exempelvis Mälaren).

En intressant teknik som kan komma runt problemen med interferens med humusämnen, och dessutom kan göras mycket känslig är att utnyttja gassensorer kopplade till en signalutvärderingsalgoritm. Vid LiU finns sedan en lång tid en stor erfarenhet av denna teknik.

Inom Sensation projektet kom denna teknik att utvärderas och preliminära undersökningar visade på en mycket stor potential. Ett laboratoriesystem byggdes upp avsett för detektion av löst diesel i råvatten. Mätupställningen beskrivs enklast som en gas/vätskeseparator i förbindelse med en serie gaskänsliga sensorer vilka är kopplade till en dator med signalbehandlingsrutiner, (även kallad elektronisk näsa). Separationssteget medför möj-

lighet till mycket känsliga analyser. Molförhållandet i samma volym vätska/gas är ungefär 1000/1, så vid fullständig övergång av ett ämne från vätskefas till gasfas (med samma volymer) blir koncentrationsförstärkningen i storleksordningen 1000 gånger.

2 Syfte och mål

Projektets syfte är att installera ett övervakningssystem för dieselförekomst i råvatten vid Norrvatten (Görvälnverket). Systemet skall vara robust och tillförlitligt, med ett minimum av krav på underhåll.

Projektets huvudmål var att kunna mäta dieselförekomst i råvatten ner till en koncentration av några få ppb ($\mu\text{g/l}$), med en mätfrekvens av en mätning var femte minut eller bättre. Ett annat projektmål var även att med hjälp av systemet utveckla och utvärdera metoder för konditionstest av kolfilter för vattenrening.

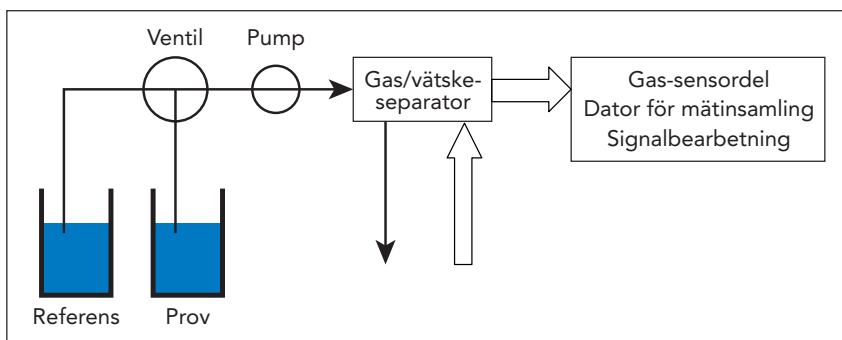
När system som utvecklats och testats i laboratoriemiljö skall anpassas för installation i en industriell miljö uppstår ofta problem. Ett viktigt projektmål är således att systemet skall vara tillförlitligt med minimalt underhåll.

3 Metod och princip

Principen för analysystemet finns schematiskt beskriven i figur 3.1.

Råvatten pumpas via en ventil till en gas/vätske separator, och därefter till avlopp. I separatorn övergår (strippas) diesel löst i råvatten till en luftström som sedan leds till ett antal gaskänsliga sensorer. Signalerna från sensorerna kopplas till en dator, och analys sker sedan med multivariat dataanalys.

Vid mätning av mycket låga koncentrationer används ofta relativa tekniker, vilket innebär att provlösning jämförs med en referenslösning. Mät-förfarandet var därför att först injicera en referens, därefter provet under en bestämd tid, sedan referens igen. Differensen i signalstorlek används sedan för att beräkna koncentrationen i provet.



Figur 3.1 Principen för analysystemet, där löst petroleumprodukt i råvatten strippas via en gasström, som leds vidare till en gassensordel. Analys av sensordata sker sedan med multivariat dataanalys.

4 Prototypsystem

Ett prototypsystem anpassat för mätningarna vid Görvälverket utvecklades vid LiU. Det placerades i en robust låda med alla komponenter (pumpar, ventil, gas/vätske separator, gassensorer, dator m.m.), med ett inlopp för råvatten samt ett utlopp till avlopp. Ovanpå lådan placerades en strömförsörjningsenhet. Systemet visas i figur 5.1. Referensvatten drogs via en lång plastslang till systemet.

Sensordelen bestod av fyra sensorer, kopplade till en dator. Datorn utförde signalbehandling på signalerna, styrde ventilerna, lagrade mätvärden samt presenterade data på en skärm på framsidan av skåpet via ett program skrivet i Matlab.

En mätsekvens tar tio minuter. Först injiceras referenslösning under två minuter, därefter provlösning under två minuter och slutligen åter referenslösning under sex minuter. Efter varje mätsekvens lagras de fyra sensorresponserna (S1, S2, S3 samt S4), och koncentrationen diesel beräknas efter en enkel matematisk modell:

$$\text{ppb diesel} = (S1 + 0,2 \cdot S2 + 2 \cdot S3)/3 - 20$$

Sensorrespons S4 används inte vid beräkningen. Konstanten 20 kompenserar för bakgrundssignalen från referensvattnet.

5 Projektmätningar

Efter uppbyggnad av prototypsystemet långtidstestades det på vid LiU. En hel del brister upptäcktes och åtgärdades. Eftersom detta ansågs vara en viktig fas tog det längre tid än beräknat att utföra (dessutom inföll semestertider).

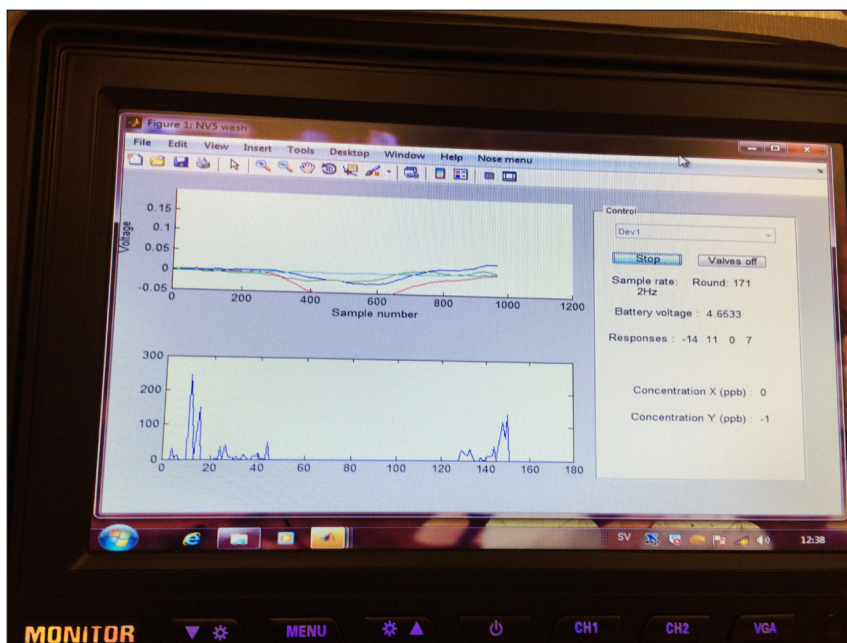
Systemet installerades vid Görvälverket i slutet av september. Vid en ominstallation skadades systemet, och återbördades till LiU för reparation. Efter en återinstallation kom de första långtidsmätningarna igång, i slutet av oktober.



Figur 5.1 Systemet för dieseldetektion på plats vid Görvälverket består av plåtlådan i övre delen av bilden med en separat strömförsörjningsdel ovanpå. Dataskärmen visar information om sensorresponser samt beräknade koncentrationer av diesel.

Foto: Sofia Wängdahl, Norrvatten.

De första mätningarna med referensvatten visade att en bakgrundssignal erhöles motsvarande c:a 20 ppb. Detta beror på att slangen emitterar kolväten av olika slag som följer med vattenströmmen. Systemet kräver en stabil referenssignal, vilket erhöles dels efter att ha spolat igenom slangen ett antal gånger, dels genom låta tiden jämvikta överföringen av kolväten till vattnet i slangen. Ett exempel på sensorresponserna på dataskärmen visas i figur 5.2.



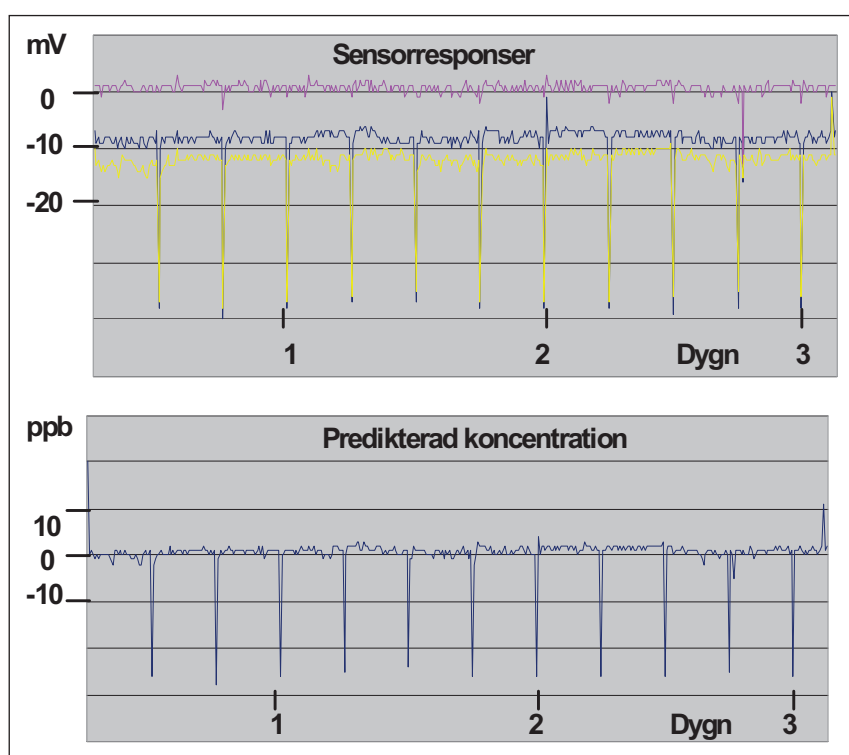
Figur 5.2 Ett exempel på sensorresponserna. Den övre grafen visar de fyra sensorresponserna, den undre predikterade värden.
Foto: Sofia Wängdahl, Norrvatten.

Under inkörningsperioden inträffade även en del incidenter, som lyfte fram svaga delar i systemet, men som kunde åtgärdas. Ett problem var igensättning av slangar, som löstes av tjockare slangar, insättning av grovfilter samt att injicera tvättlösning var sjätte timma.

6 Resultat

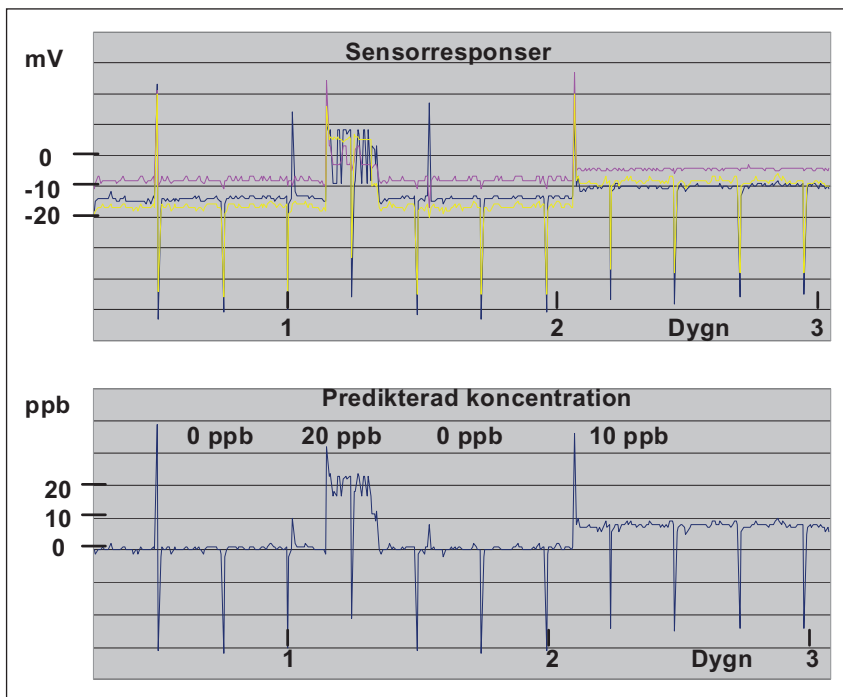
I figur 6.1 visas tre sensorresponser under en långtidsmätning. Injicering av tvättlösning ses som en negativ spik var sjätte timma. Eftersom referensen innehåller en bakgrundsignal från lösta kolväten får sensorresponserna negativa värden. Vid beräkning av koncentration diesel kompenseras för detta

Efter att systemet visat sig kunna gå en längre tid och ge stabila värden, injicerades diesellösningar för att bestämma känslighet. Lösningarna bereddes genom stegvisa spädningar, med tid att för att jämvikta sig (under minst 24 timmar). Tre olika koncentrationer undersöktes, 0 ppb, 10 ppb samt 20 ppb. Sensorresponserna visas i figur 6.2, övre grafen.



Figur 6.1 Den övre grafen visar tre sensorresponser från en mätperiod under tre dygn. Injicering av tvättlösning ses som negativa spikar var sjätte timma. Den undre grafen visar beräknad (predikterad) dieselkoncentration under samma period.

Som ses i diagrammet är känsligheten bra för dessa koncentrationer, samt att en känslighet av minst 5 ppb kan uppnås med systemet. Den avslutande mätningen på 10 ppb utfördes under nära ett dygn, utan större drift.



Figur 6.2 Den övre grafen visar tre sensorresponser från en mätperiod på tre dygn för koncentrationerna 0 ppb, 20 ppb, 0 ppb samt 10 ppb. Den undre grafen visar beräknad (predikterad) dieselkoncentration under samma period. Injicering av tvättnösning ses som negativa spikar var sjätte timma.

7 Diskussion och fortsatta arbeten

Projektets mål har varit att utveckla ett system för detektion av låga halter diesel i råvatten, ner till ett fåtal ppb, och de mätningar som företagits vid Görvälnverket indikerar att målet är nått. Utförda långtidsmätningar indikerar även att systemet är stabilt under en längre tid. Eftersom projektet tog längre tid än beräknat att utföra, har vissa moment inte hunnits med, som bestämning av effektivitet och kapacitet av kolfilter, samt att de slutliga resultaten enbart stöder sig på ett fåtal mätningar.

Även om projektet nu är avslutat kommer systemet att stå kvar på Görvälnverket, och Norrvatten kommer med egen tid att fortsätta mätningarna.

8 Budgeterade projektkostnader

Linköpings Universitet

Tekniker (FW, PM)	35 000:-	(100 timmar x 350)
Material, kemikalier	8 000:-	
Resor	9 000:-	
OH (35 %)	18 000:-	
Summa	70 000:-	

Kommentar:

Betydligt mer tid kom att läggas på projektet, denna merkostnad kom LiU att stå för.

Norrvatten

Egen arbetstid	40 000:-	(50 timmar x 400:-)
Analyskostnad	30 000:-	
Summa	70 000:-	

Kommentar analyser:

Analyser utförs på Görvälverket laboratorium (luktanalyser, COD-Mn, UV-Abs m.m.) samt externa dieselanalyser, som utförs av Göteborg Vattens laboratorium.

Sannolikt kommer analyskostnaden att överstiga 30 000:-, men Norrvatten står för denna merkostnad.

9 Utfall projektkostnader

Linköpings Universitet

Tekniker (FW, PM)	35 000:-	(100 timmar x 350)
Material, kemikalier	9 000:-	
Resor	8 000:-	
OH (35 %)	18 000:-	
Summa	70 000:-	

Kommentar:

Betydligt mer tid kom att läggas på projektet, denna merkostnad kom LiU att stå för.

Norrvatten

Egen arbetstid	40 000:-	(50 timmar x 400:-)
Analyskostnad	30 000:-	
Summa	70 000:-	

10 Övriga upplysningar

Projektbeskrivning och resultat har inte publicerats i någon tidskrift (enl. projektledarens vetenskap).



Box 14057 • 167 14 Bromma
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se