



Optična meritev koncentracije kisika v vodi

Optimizacija prenosa kisika je ključen element nadzornih in regulacijskih strategij v občinskih in industrijskih čistilnih napravah.

Leta 2003 je HACH LANGE postal prvi proizvajalec instrumentov, ki je lansiral

→ **LDO** (**L**uminescent **D**issolved **O**xygen) meritveno metodo za določanje

→ *raztopljenega kisika* v vodi. Tehnologija LDO temelji na pulsirajoči modri svetlobi, ki ima prednosti kot so visoka natančnost, dolgo tehnično življenje in minimalni stroški vzdrževanja. Po predstavitvi so prednosti te metode omogočile zamenjavo standardnih elektrokemijskih metod. Poročilo opisuje tehnično ozadje in praktične izkušnje tisočih zadovoljnih uporabnikov po celem svetu.

Avtor: Dr. Michael Häck
Specialist za odpadne vode in
tehnologijo procesnega merjenja
HACH LANGE, Düsseldorf



Funkcionalni princip LDO senzorja

Kisik je pomemben nadzorni parameter za čistilne naprave.

Elektrokemijske senzorje je treba redno kalibrirati, servisirati in čistiti, da bi preprečili zamike.

LDO optična meritvena metoda odstrani slabosti elektrokemijskih senzorjev.

Robusten LDO sensor potrebuje malo vzdrževanja in je zanesljiv.

Analiza kisika v čistilnih napravah

Nadzor in reguliranje zmanjševanja ogljika, nitrifikacije in denitrifikacije so močno odvisni od koncentracije kisika v prezračevalnem bazenu. Za operatorje v čistilnih napravah torej ni vprašanje če, ampak kako kontinuirano meriti koncentracijo kisika v aktiviranem mulju.

Karakterističen pogled na elektrokemijske metode merjenja kisika je obraba anode in poraba elektrolita med uporabo. Oba procesa povzročita zamik vrednosti tako, da dajejo vrednosti z nižjo prednapetostjo. Učinke lahko ublažimo z rednimi kalibracijami in zamenjavami elektrolita.

Leta 2003 je bil izdelan in lansiran čisto nov tip senzorja za kisik: HACH LANGE LDO. Temelji na luminiscenci luminofora in meri koncentracijo kisika z izvajanjem meritev časa. Ker je časovna meritev brez odklonov, uporabniku ni potrebno kalibrirati senzorja. S tem smo presegli glavne slabosti elektrokemijskih meritvenih celic. Najbolj pomembna značilnost optične meritvene metode je ta, da lahko v daljših časovnih periodah dobivamo stabilne in natančne meritvene vrednosti. Potrebno vzdrževanje za zagotavljanje

natančnih meritev kisika se je s tem drastično zmanjšalo.

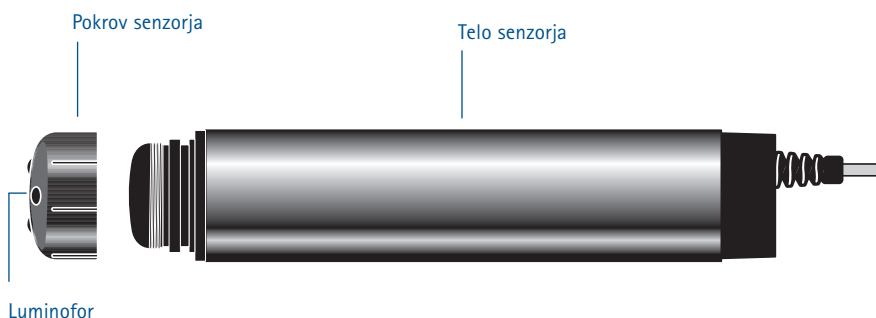
Metoda optične meritve

Optična metoda za merjenje raztopljene-ga kisika nima slabosti tradicionalnih elektrokemijskih meritvenih metod. LDO princip temelji na fizičnem fenomenu luminiscence. Luminiscenca je lastnost nekaterih materialov, ki oddajajo svetlobo, ko jih vzbujamo s stimulansi, različnimi od toplote. V primeru LDO principa je stimulans svetloba. Če se izbere primerna kombinacija luminofora in valovne dolžine vzbujajoče svetlobe sta jakost luminiscence in čas, ki je potreben za ugašanje odvisna od koncentracije kisika okoli materiala (luminifora).

HACH LANGE LDO senzor je sestavljen iz dveh komponent (slika 1):

Pokrov senzorja z luminoforom na prozornem nosilnem materialu in telo sonde z modro LED diodo, ki emitira svetlobo, katera sproži luminiscenco, rdeča LED dioda, ki služi kot referenčni element, fotodioda in merilna elektronska enota.

Pri delovanju je pokrov senzorja pritrjen na telo senzorja, ki se potopi v vodo.



Slika 1: LDO senzor s pokrovom senzorja

Molekule kisika iz analiziranega vzorca so zaradi tega v neposrednem stiku z luminoforjem.

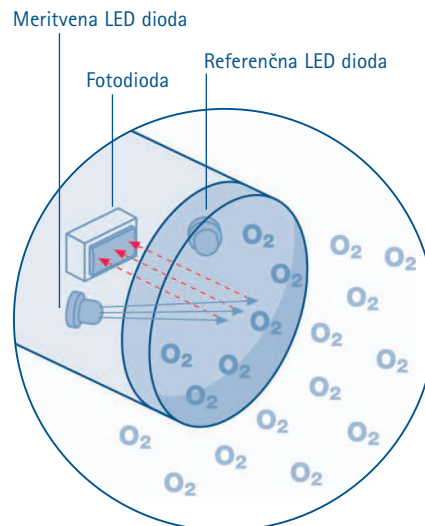
Za merjenje vzbujajoča LED dioda oddaja pulze modre svetlobe. Energijsko bogata modra svetloba daje visoko ločljive meritvene signale. Svetlobni pulz (50 msek) prehaja preko prozornega nosilnega materiala na luminofor, na katerega prenese del energije, ki jo oddaja. To povzroči, da elektroni iz luminofora preskočijo iz osnovnega energetskega nivoja na višjega. V nekaj milisekundah padejo preko številnih vmesnih nivojev nazaj na izvorni nivo ter v obliki rdeče svetlobe (slika 2) oddajajo energijo, ki jo izgubljajo.

Ko so kisikove molekule v stiku z luminoforjem, pride do dveh učinkov:

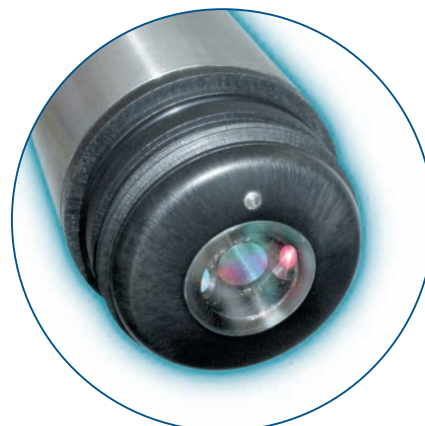
Prvič, molekule kisika lahko absorbirajo energijo elektronov iz višjega nivoja in jim omogočajo vrnitev na osnovni energetski nivo, ne da bi oddajali svetlobo. Čim večja je koncentracija kisika, večje je zmanjšanje jakosti oddane rdeče svetlobe.

Molekule kisika povzročijo tudi »udarce« na luminofor tako, da elektroni hitreje padejo iz višjega energetskega nivoja. S tem se skrajša življenjska doba oddane rdeče svetlobe.

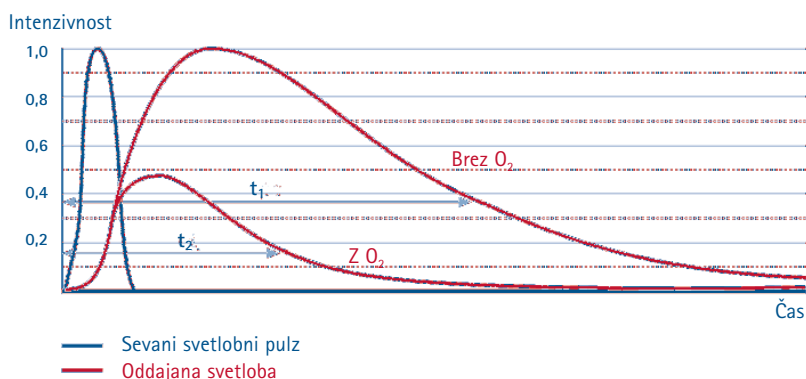
Obema učinkoma pravimo tudi gašenje. Slika 4 prikazuje ta učinek: Pulz svetlobe, ki ga oddaja modra LED dioda pri času $t = 0$ doseže luminofor, ki se odzove tako, da takoj začne oddajati rdečo svetlobo. Maksimalna jakost (I_{max}) in čas ugašanja rdeče svetlobe sta odvisna od koncentracije kisika v okolici (čas ugašanja t je definiran kot čas, ki preteče od vzbujanja, še preden se jakost rdeče svetlobe zmanjša na $1/e$ od maksimalne jakosti).



Slika 2: Funkcionalni princip HACH LANGE LDO senzorja



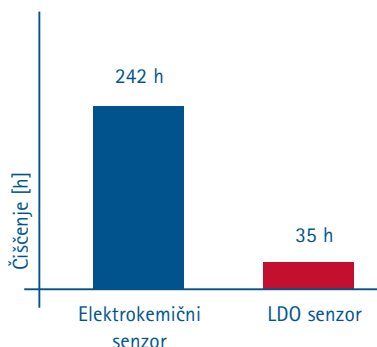
Slika 3: Modra in rdeča LED dioda v senzorju



Slika 4: Jakost vzbujajoče modre svetlobe in oddajane rdeče svetlobe v času

Energijsko bogata modra svetloba daje visoko ločljive meritvene signale. Zaradi tega modra svetloba pomeni visoko natančnost, ki je ni možno doseči s svetlobo z nizko energijo npr. z zeleno svetlobo.

Prednosti LDO senzorja



Slika 5: Tipično letno čiščenje v napravah za čiščenje odplak z 12-imi kisikovimi sondami

LDO meritveni sistem se uravnesi pred vsako meritvijo.



Slika 6: Površino sonde lahko enostavno očistimo.

Za določanje koncentracije kisika ocenjujemo čas trajanja rdeče svetlobe. Zaradi tega meritev kisika temelji le na čistem fizičnem merjenju časa.

Modra pulzirajoča svetloba za vzbujanje pomeni intenzivno, takoj merljivo rdečo luminiscenco ter omogoča široko meritveno območje in nizko mejo detekcije.

S pomočjo referenčne rdeče LED diode v sondi je senzor cel čas uravnotežen. Pred vsako meritvijo pošlje žarek svetlobe z znanimi karakteristikami, ki doseže luminofor in prehaja preko optičnega sistema na enak način kot luminiscenčna svetloba.

Prednosti tehnologije LDO

Pri ustaljenih elektrokemijskih metodah merjenja raztopljenega kisika morajo uporabniki izvajati redno vzdrževanje. Čiščenje, kalibriranje, zamenjava membrane in elektrolita, poliranje anode in dokumentacija teh postopkov je obvezno in se jim ne moremo izogniti, saj je to edini način, da senzori ostanejo znotraj meja. Zaradi pomanjkanja alternativnih metod in pomembnosti kisika v bioloških čistilnih napravah, so uporabniki morali sprejeti to dodatno delo.

Nova, optična metoda merjenja ponuja alternativo. V primerjavi z elektrokemijskimi metodami, optične metode ponujajo prednosti v smislu kakovosti izmerjenih vrednosti in količine potrebnega vzdrževanja (slika 5).

Brez kalibriranja

Optična LDO metoda meri koncentracijo kisika na podlagi časovne meritve brez odklonov. Obraba ali fotobeljenje luminofora na pokrovu senzorja vpliva na jakost in ne na čas oddajane rdeče svetlobe, ki je odvisna od koncentracije kisika v vzorcu. Vse optične komponente se s pomočjo referenčnega svetlobnega pulza iz rdeče LED diode, ki se prenaša preko enake poti kot oddajana luminiscenca, prilagodijo pred vsako meritvijo. S tem lahko izključimo nepravilno kalibracijo, ki jo lahko izvede uporabnik.

Zamenjava membrane ali elektrolita ni potrebna

Pri LDO metodi elektrolit, elektrode in membrane zamenja na kisik občutljiva prevleka na pokrovu senzorja. Vse kar mora uporabnik narediti je zamenjati pokrov sonde vsaki dve leti.

Visoka natančnost merjenja

Energijsko bogata vzbujajoča modra svetloba konstantno zagotavlja visoko natančnost merjenja LDO senzorja.

Ni potrebno gibanje vzorca (pretok, mešanje)

Elektrokemijske meritvene metode določajo tok ali napetost, ki nastane z zmanjšanjem kisika na kisikovodikove ione na katodi. Za kompenzacijo te »porabe kisika« se molekule kisika nenehno sproščajo v elektrolitu. Pomanjkanje molekul kisika v neposredni bližini senzorja lahko preprečimo tako, da je vzorec cel čas v gibanju okoli senzorja.

Metoda LDO ne vsebuje porabe kisika. Molekule kisika morajo le ostati v stiku s slojem, ki je občutljiv na kisik. Gibanje vzorca okoli senzorja ni potrebno.

Neobčutljiv na onesnaževanje

Če se preoblikovanje kisika v elektrochemični meritveni celici prepreči zaradi napake pri prehajanju skozi membrano, bomo dobili nizke meritvene rezultate. LDO meritveni princip ne vsebuje nobene porabe kisika. Napake z materiali, ki ne porabljajo kisika enostavno povečajo odzivni čas in ne vplivajo na nizke meritvene rezultate.

Ni nevarnosti zastrupitve senzorja s H₂S

Plinski H₂S povzroči skoraj neraztopljiv sloj srebrnega sulfita, ki se tvori na anodi elektrokemijske meritvene celice. S tem postane celica neuporabna. LDO luminofor je odporen na H₂S in številne druge kemikalije. Zaradi tega lahko senzor brez težav uporabljate za težke primere.

Hitri odzivni časi

Za optično metodo je potrebno le to, da so molekule kisika v stiku z luminoforjem. Zaradi tega so odzivni časi optične meritvene metode izraženi v sekundah. Če potrebujete bolj miren signalni vzorec lahko uporabite transformator s katerim prilagodite signal.

Neverjetna občutljivost pri nizkih koncentracijah kisika

Občutljivost meritvenega učinka (sprememba časa trajanja luminescence/ spremembe koncentracije kisika ($\Delta\tau / \Delta c_{O_2}$)) se poveča, ko se koncentracija kisika zmanjša. Zaradi tega daje merilni princip še posebej dobro ločljivost v nižjem merilnem območju.

Odporen senzor

Pokrov LDO senzorja je še posebej odporen na mehanske udarce. Pretrganje membrane med delovanjem ali pri čiščenju je skoraj nemogoče.

Dolga tehnična življenjska doba senzorja

Pulzirana modra vzbujujoča svetloba garantira intenzivno luminiscenco kot tudi zelo dolgo tehnično življenjsko dobo pokrova senzorja. Na podlagi dolgotrajnih izkušenj, HACH LANGE nudi 24 mesečno garancijo za pokrov senzorja!

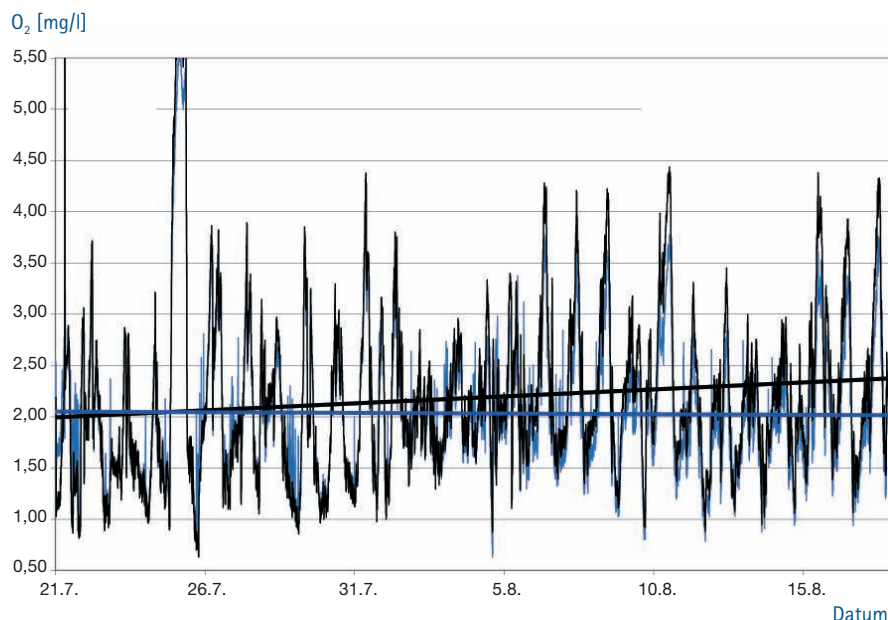


Slika 7: LDO senzor deluje normalno tudi v zahtevnih okoljih. Količina vzdrževanja ostane minimalna.

**24 MESECEV!
GARANCIJA**

Za merjenje vzbujujoča LED dioda oddaja pulze modre svetlobe. Kratki, energijsko bogati pulzi najmanj obremenijo luminofor in zagotovijo zanesljive meritve – za več kot dve leti!

Rezultati meritev



Slika 8: Primerjava med elektrokemijskim (modro) in optičnim senzorjem (črno)

LDO senzor je bolj zanesljiv pri meritvah kot navadni senzori in zmanjša stroške energije.

Rezultati meritev

Slika 8 prikazuje meritvene rezultate optičnega senzorja za kisik skupaj z meritvami navadnega elektrokemijskega senzorja v času štirih tednov. Meritev se je izvajala na prezračevalnem bazenu komunalne čistilne naprave.

Kisik se regulira na podlagi izmerjenih vrednosti elektrokemijskega senzorja. Nadzornik nastavi prezračevalnik tako, da se povprečna meritvena vrednost, ki jo dovaja elektrokemijski senzor kisika ujema z želeno ciljno vrednostjo. Če senzor izmeri vrednost, ki je nižja od realne koncentracije to povzroči neželena visoko koncentracijo kisika v prezračevalnem bazenu, ki ga v zaprti nadzorni zanki ni možno takoj ugotoviti.

V tem primeru nizke vrednosti senzorja vplivajo na povprečno vrednost koncentracije kisika v prezračevalnem bazenu (predstavljeno z ravno črno črto) 0,4 mg/l nad želeno povprečno vrednostjo 2 mg/l po času štirih tednov.

Takšna razlika ima tehnične slabosti za proces, kot so prenos kisika v denitrifikacijsko cono. Realno koncentracijo kisika v prezračevalnem bazenu prikazuje nov optični senzor.

Izogibati se želimo neželenih visokih koncentracij kisika v prezračevalnem bazenu, saj so slabi za ekonomsko procesa. Po ATV delovnem listu A 131 [1, 2] je potrebna energija za prezračevanje aktivnega mulja:

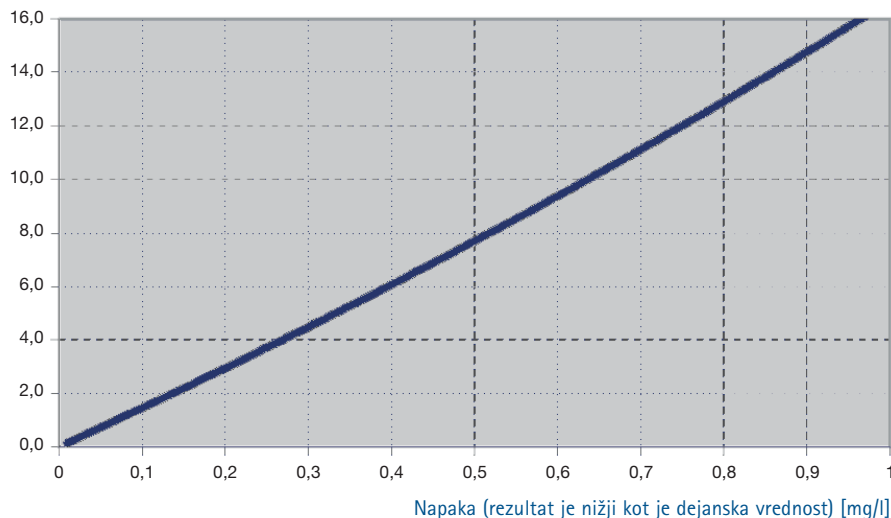
$$N \sim C_s / (C_s - C_x)$$

Kjer je

C_s : predvidevana nasičenost koncentracije kisika in

C_x : koncentracija kisika.

Dodatno potrebna energija [%]



Slika 9: Dodatno potrebna energija zaradi napake navzdol pri merjenju kisika (temelji na koncentracijah kisika 2 mg/l in koncentracijah nasičenosti 9,0 mg/l)

Sledi, da je potrebna energija N in da se stroški za prenos kisika v prezračevalni bazen povečajo, če se poveča koncentracija C_x .

Slika 8 prikazuje dodatno energijo, ki je potrebna zaradi nizkih meritev kisika, če smatramo, da je nasičenost koncentracije kisika C_s 9,0 mg/l in ciljna koncentracija kisika 2,0 mg/l. V primeru je meritev pokazala, da je koncentracija kisika bila za 0,4 mg/l manjša kot v resnici in s tem se je vhodna energija povečala za 6%.

Glede na to, da se 60-70% porabe energije na čistilni napravi uporabi za prezračevanje aktiviranega mulja je jasno, da se je nizkim rezultatom pod vsakim pogojem potrebno izogniti.

Povzetek

Ključna značilnost optičnega HACH LANGE LDO senzorja za kisik je pulzno vzburjanje z energijsko bogato modro svetlobo in nenehno uravnovešanje meritvenega sistema z rdečim referenčnim žarkom. Te značilnosti naredijo LDO idealen senzor za kisik z maksimalno natančnostjo tudi pri nizkih koncentracijah, s stalnimi meritvenimi rezultati brez odmikov ter minimalnim vzdrževanjem. Vse, kar mora uporabnik narediti, je zamenjati pokrov vsake dve leti in očistiti senzor.

Zaključek: LDO presega slabosti standardnih elektrokemijskih senzorjev in je boljši od ostalih optičnih sistemov.



Slika 10: LDO senzor je na voljo tudi kot prenosni model za zunanjo uporabo in uporabo v laboratoriju.

Literatura in tehnični podatki

Literatura:

- [1] Merkblatt ATV-DVWK -A 131:
Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Maj 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,
Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag, 4. Aufl. 1995, S. 208-225
- [3] EPA priporočilno pismo LDO metode 10360

Tehnični podatki

Številka proizvoda	LXV416.99.00001
Opis	Sonda za raztopljen kisik s pokrovom senzorja
Meritvena metoda	Luminescenca, optika
Vzbujanje	Pulsirajoča modra svetloba
Kalibracija	Ni potrebna
Meritvena območja	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200% O ₂ nasičenost; 0,1 – 50 °C
Natančnost	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Ponovljivost	± 0,5% končne vrednosti meritvenega območja
Odzivni čas	T90 < 40 sek (20 °C), T95 < 60 sek (20 °C)
Temperaturno območje	0 – 50 °C
Temperaturni senzor	NTC integriran, samodejna kompenzacija temperature
Senzorski kabel	10 m močan kabel s hitrim vtičem za izklop
Minimalni pretok	Ni potreben
Material	NORYL, nerjaveče jeklo 316
Dimenzije D x Š	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 inčev)
Garancija	24 mesecev za sondo in pokrov senzorja
Oprema za montažo	V rezervoar, fiksna montaža ali montaža na verigo; drog; notranja na zahtevo; obtočna

Tehnični podatki se lahko spremenijo.

HACH LANGE storitve



Želite več informacij o izdelkih, potrebujete nasvet ali pomoč pri naročilu? Pokličite nas in pomagali vam bomo!



Tehnična podpora na terenu.



Predstavitve zadnje tehnologije in instrumentov s pomočjo HACH LANGE predstavitvene prikolice.



www.hach-lange.si varen spletni naslov, kjer lahko pridobite informacije o proizvodih in obiščete spletno trgovino.



Servisni paketi z možnostjo podaljšanja garancije do 5 let.



Redno informiranje kupcev preko redne ali elektronske pošte.

HACH LANGE D.O.O.

Fajfarjeva 15
SI-1230 Domžale
Tel. +386 (0)59 051 000
Fax +386 (0)59 051 010
info@hach-lange.si
www.hach-lange.si



Tel: 059 051 000
Faks: 059 051 010
E-mail: info@hach-lange.si



LANGE 