



Optyczny pomiar stężenia tlenu w wodzie

Optymalizacja natleniania jest ważnym aspektem sterowania i regulacji w oczyszczalniach komunalnych i przemysłowych.

W 2003 roku firma HACH LANGE jako pierwszy producent wprowadziła na rynek optyczną metodę pomiaru → **LDO (Luminescent Dissolved Oxygen)** do oznaczania stężenia → *tlenu rozpuszczonego* w wodzie. Technologia LDO wykorzystuje impuls światła niebieskiego, co pozwala uzyskać wysoką precyzję, zapewnia dużą trwałość urządzenia oraz minimalne nakłady konserwacyjne. Metoda ta dzięki jej zaletom wypiera konwencjonalne pomiary elektrochemiczne. Niniejsze sprawozdanie wyjaśnia aspekty techniczne oraz praktyczne doświadczenia zadowolonych użytkowników na całym świecie.

Autor: Dr Michael Häck
Specjalista ds. zastosowań w zakresie
oczyszczania ścieków oraz pomiarów
ciągłych
HACH LANGE, Düsseldorf



Zasada działania czujnika LDO

Tlen jest ważnym parametrem regulacyjnym dla oczyszczalni.

Czujniki elektrochemiczne muszą być regularnie kalibrowane, konserwowane i czyszczone, aby uniknąć dryftu wartości pomiarowych.

Metoda pomiaru optycznego LDO eliminuje słabe punkty czujników elektrochemicznych.

Solidny czujnik LDO nie wymaga częstej konserwacji i jest niezawodny.

Analiza stężenia tlenu w oczyszczalni ścieków

Do sterowania i regulacji rozkładu związków węgla, nityfikacji oraz denityfikacji wymagana jest znajomość stężenia tlenu w zbiorniku z osadem czynnym. Dla użytkownika oczyszczalni powstaje zatem pytanie nie „czy”, lecz „jak” można w sposób ciągły mierzyć stężenie tlenu w osadzie czynnym.

Charakterystyczny dla elektrochemicznej metody pomiaru tlenu jest nieunikniony rozkład anody oraz zużycie elektrolitu podczas eksploatacji. Obydwa procesy prowadzą nieuchronnie do dryftu wartości pomiarowych względnie uzyskania zaniżonych wyników. Można je utrzymać w określonych granicach tylko poprzez regularną kalibrację oraz wymianę elektrolitu.

Skonstruowany i wprowadzony na rynek w roku 2003 czujnik LDO firmy HACH LANGE to w pełni nowatorski czujnik tlenu. Metoda bazuje na zjawisku luminescencji (luminofor) i sprowadza się do pomiaru stężenia tlenu za pomocą czysto fizycznego pomiaru czasu. Ponieważ pomiar czasu nie wykazuje dryftu wartości, użytkownik nie musi kalibrować czujnika. Dzięki temu pokonuje się zasadnicze wady elektrochemicznych

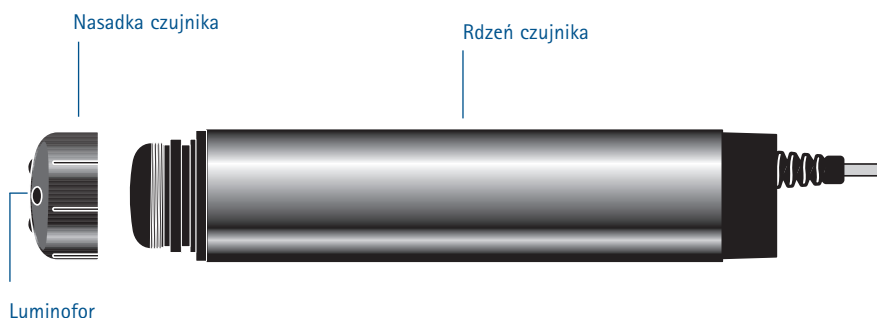
ogniw pomiarowych. Stabilność i precyzyjność wartości pomiarowych przez dłuższy czas bez przeprowadzania kalibracji są najważniejszymi cechami metody pomiaru optycznego. Nakłady prac konserwacyjnych w celu zapewnienia precyzyjnych wartości pomiaru tlenu ulegają dzięki temu znacznej redukcji.

Metoda pomiaru optycznego

Optyczna metoda pomiaru rozpuszczonego tlenu eliminuje wady tradycyjnych elektrochemicznych metod pomiarowych, które wynikają z cech samego procesu. Metoda LDO opiera się na fizycznym zjawisku luminescencji. Definiuje się je jako emitowanie światła przez określone materiały (luminofory), wywołane nie ciepłem, lecz innym rodzajem energii wzbudzającej. Metoda LDO polega na wzbudzeniu światłem. Przy odpowiednim doborze luminoforu i długości fal światła wzbudzającego zarówno intensywność, jak również zanik promieniowania w czasie, jest zależny od stężenia tlenu otaczającego materiał.

Czujnik LDO firmy HACH LANGE składa się z dwóch komponentów (ilustracja 1):

Jednym z nich jest nasadka czujnika z



Ilustracja 1: Czujnik LDO z nasadką

luminoforem umieszczona na przezroczystym materiale nośnym, a drugim rdzeń czujnika z niebieską diodą LED do wzbudzenia promieniowania luminescencyjnego, czerwoną diodą LED stanowiącą element porównawczy, fotodiodą oraz modułem elektronicznym do wstępnej oceny wyniku.

Podczas eksploatacji nasadka czujnika jest przykręcona na rdzeń czujnika i zanurzona w wodzie. Dzięki temu cząsteczki tlenu z pobranej do analizy próbki mają bezpośredni kontakt z luminoforem.

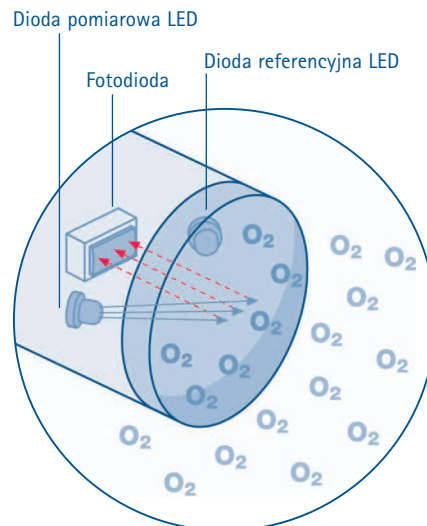
W celu dokonania pomiaru dioda wzbudzenia LED wysyła niebieski impuls świetlny. Światło niebieskie o dużej energii umożliwia wyjątkowo precyzyjne pomiary. Impuls świetlny (50 ms) dociera przez przezroczysty materiał nośny na luminofor i przenosi na niego część swojej energii promieniowania. Elektrony luminoforu przechodzą wówczas ze stanu podstawowego na wyższy poziom energetyczny. Opuszczają go ponownie poprzez kilka poziomów pośrednich (w ciągu mikrosekund), przy czym różnica energii emitowana jest w postaci promieniowania czerwonego (ilustracja 2).

Podczas kontaktu cząsteczek tlenu z luminoforem występują dwa zjawiska:

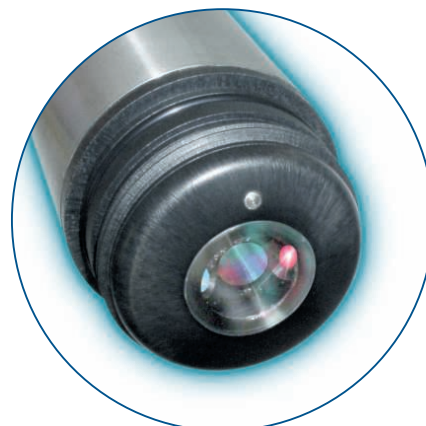
Z jednej strony cząsteczki tlenu są w stanie przejąć energię elektronów na wyższych poziomach energetycznych i umożliwić ich przejście do poziomu podstawowego bez emisji promieniowania. Wraz ze wzrostem stężenia tlenu proces ten prowadzi do zmniejszenia intensywności emisji promieniowania czerwonego.

Z drugiej strony cząsteczki tlenu powodują „zderzenia“ w luminoforze, które wpływają na szybsze opuszczenie przez elektrony wyższego poziomu energetycznego. W ten sposób redukowany jest czas emisji promieniowania czerwonego.

Obydwa zjawiska zawarte są w pojęciu gaszenia (quenching). Ich oddziaływanie pokazuje ilustracja 4: Wysłany o czasie $t=0$ przez niebieską diodę LED impuls świetlny dociera na luminofor, który bezpośrednio po tym emituje czerwone światło. Maksymalna intensywność (I_{max}) oraz czas zaniku promieniowania czerwonego są zależne od koncentracji otaczającego tlenu (czas zaniku t jest tutaj określony jako czas między wzbudzeniem a spadkiem promieniowania czerwonego do krotności $1/e$ maksymalnej intensywności). Do ustalenia stężenia tlenu obliczany jest

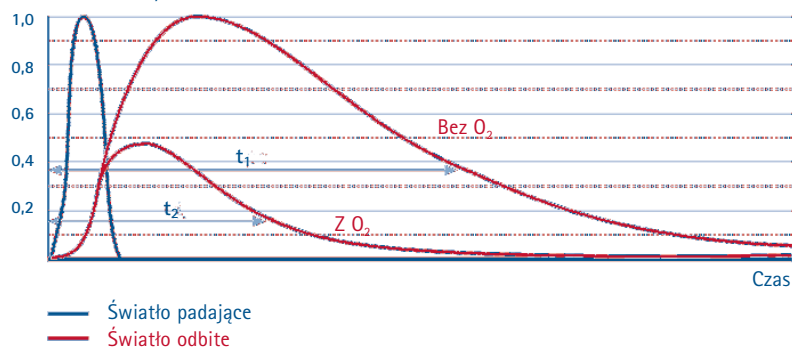


Ilustracja 2: Zasada działania czujnika HACH LANGE LDO



Ilustracja 3: Niebieska i czerwona dioda LED w czujniku

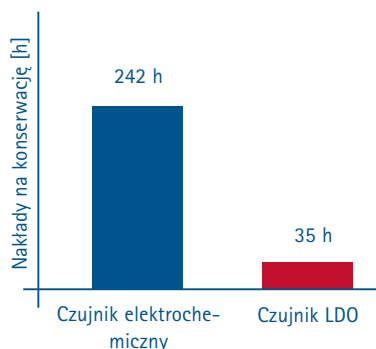
Standardow intensywność



Ilustracja 4: Wykres intensywności promieniowania niebieskiego wzbudzenia oraz emitowanego promieniowania czerwonego

Światło niebieskie o dużej energii umożliwia wysoką rozdzielczość sygnałów pomiarowych. Niebieskie światło zapewnia wysoką precyzję, której nie może dostarczyć światło niskoenergetyczne, np. zielone.

Zalety czujnika LDO



Ilustracja 5: Średni roczny nakład na konserwację oczyszczalni wyposażonej w 12 czujników tlenu

Przed każdym pomiarem następuje kalibracja systemu pomiarowego LDO.



Ilustracja 6: Powierzchnia sondy jest łatwa do czyszczenia.

czas emisji promieniowania czerwonego t. W ten sposób pomiar tlenu sprowadza się do czysto fizycznego pomiaru czasu.

Wybór pulsacyjnego niebieskiego promieniowania wzbudzającego powoduje intensywne, łatwo mierzalne czerwone promieniowanie luminescencyjne oraz gwarantuje szeroki zakres pomiarowy i niski próg detekcji.

Ciągła kalibracja czujnika odbywa się za pomocą umieszczonej w sondzie czerwonej diody referencyjnej LED. Przed każdym pomiarem wysyła ona promień światła o znanej charakterystyce odbicia, który odbija się od luminoforu i przebiega przez cały system optyczny w ten sam sposób, co promieniowanie luminescencyjne.

Zalety technologii LDO

Konwencjonalne metody elektrochemicznego pomiaru rozpuszczonego tlenu wymagają regularnej konserwacji ze strony użytkownika. Czyszczenie, kalibracja, wymiana membrany i elektrolitu, polerowanie anody oraz dokumentowanie tych czynności są uznawane za konieczne i nieuniknione, ponieważ tylko w ten sposób można ograniczyć skłonność konwencjonalnych czujników do wskazywania zaniżonych wyników. Z powodu braku alternatywnej metody oraz ze względu na wagę parametrów tlenu w biologicznych oczyszczalniach czynności te były przez użytkowników akceptowane.

Dzięki nowej optycznej metodzie pomiaru dostępne jest inne rozwiązanie.

W porównaniu z elektrochemiczną metodą pomiaru, zastosowanie optycznej metody daje użytkownikowi znaczne korzyści pod względem jakości wartości pomiarowych oraz wymaganych nakładów prac konserwacyjnych (ilustracja 5).

Brak konieczności kalibracji

Optyczna metoda LDO sprowadza pomiar stężenia tlenu do bezbłędnego pomiaru czasu. Ewentualne zużycie lub wyblaknięcie materiału luminescencyjnego na nasadce czujnika wpływa wprawdzie na intensywność, jednak nie na czas emisji czerwonego promieniowania. Ten określany jest wyłącznie przez stężenie tlenu w próbce. Wszystkie optyczne podzespoły są przed każdym pomiarem kalibrowane przez impuls świetlny czerwonej diody referencyjnej LED, która dokładnie śledzi przebieg promienia luminescencji. Nieprawidłowa kalibracja przez użytkownika jest wykluczona.

Brak konieczności wymiany membrany i elektrolitu

W metodzie LDO elektrolit, elektrody i membrana zastępowane są przez czułą na działanie tlenu powłokę, która jest umieszczana na nasadce czujnika. Nasadkę tę użytkownik powinien wymieniać co dwa lata.

Duża dokładność pomiaru

Niebieskie światło wzbudzające o dużej energii gwarantuje dużą dokładność pomiaru czujnika LDO utrzymującą się na stałym poziomie.

Brak wymuszonego napływu

Elektrochemiczna metoda pomiaru analizuje przepływ prądu lub napięcie, które powstaje na katodzie wskutek redukcji tlenu do jonów wodorotlenku. W celu wyrównania „zużycia tlenu“ potrzebna jest ciągła dyfuzja cząsteczek tlenu w elektrolitach. Zubożeniu cząsteczek tlenu bezpośrednio przed czujnikiem można zapobiec tylko poprzez wymuszony napływ próbki w kierunku czujnika.

W przypadku metody LDO nie dochodzi do zużycia tlenu. Cząsteczki tlenu muszą tylko mieć kontakt z czułą na działanie tlenu powłoką. Wymuszanie napływu w kierunku czujnika nie jest konieczne.

Brak wrażliwości na zanieczyszczenia

Jeżeli w przypadku elektrochemicznych ogniw pomiarowych ilość tlenu podanego reakcji jest ograniczona przez zanieczyszczenia membrany (które ograniczają dyfuzję), rezultatem jest zaniżony wynik pomiaru. W przypadku metody pomiarowej LDO nie dochodzi do zużycia tlenu. Fouling materiału niezużywającego tlenu prowadzi tylko do zwiększenia czasu jego odpowiedzi, a nie do uzyskania zaniżonych wyników.

Brak niszczącego działania H₂S na czujnik

H₂S w postaci gazowej prowadzi do powstawania słabo rozpuszczalnej warstwy siarczku srebra na anodzie elektrochemicznych ogniw pomiarowych. W wyniku tego procesu dochodzi do zniszczenia ogniw. Luminofor LDO jest odporny na działanie H₂S oraz wiele innych chemikaliów. Dlatego łatwo można zastosować czujnik także w trudnych zastosowaniach.

Krótkie czasy reakcji

W przypadku metody optycznej cząsteczki tlenu muszą mieć tylko kontakt z luminoforem. Dlatego czasy reakcji w przypadku optycznej metody pomiaru liczy się w ułamkach sekundy. Jeżeli żądany jest sygnał o łagodnym przebiegu, na przetworniku pomiarowym można ustawić odpowiednie przetwarzanie sygnału.

Wysoka czułość przy niewielkich stężeniach tlenu

Czułość efektu pomiaru (zmiana czasu emisji promieniowania luminescencyjnego / zmiana stężenia tlenu ($\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$)) wzrasta w miarę spadku stężenia tlenu. Dlatego metoda pomiarowa charakteryzuje się w dolnym zakresie pomiarowym szczególnie dobrą rozdzielczością.

Czujnik odporny na działanie czynników mechanicznych

Nasadka czujnika LDO jest szczególnie niewrażliwa na obciążenia mechaniczne. Wykluczone są pęknięcia membrany podczas eksploatacji lub wskutek czyszczenia przez użytkownika.

Duża trwałość czujnika

Impulsowe niebieskie światło wzbudzające gwarantuje intensywne promieniowanie luminescencyjne przy jednoczesnej dużej trwałości nasadki czujnika. W oparciu o dobre doświadczenia na przestrzeni długiego okresu czasu firma HACH LANGE udziela 24-miesięcznej gwarancji na nasadkę czujnika!

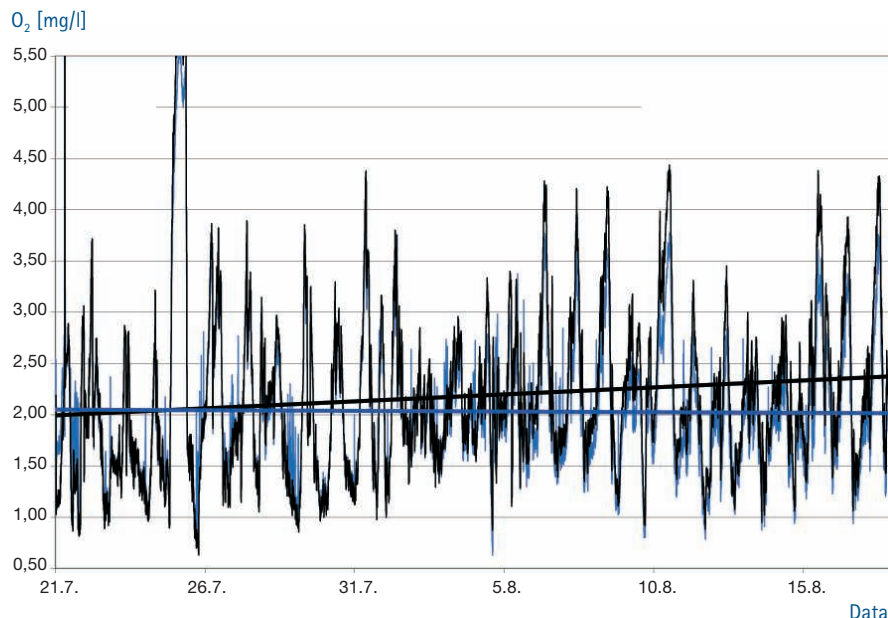


Ilustracja 7: Ciężkie warunki eksploatacyjne nie mogą zaszkodzić czujnikowi LDO, nakład prac konserwacyjnych pozostaje minimalny.

**24 MIESIĄCE!
GWARANCJI**

Podczas pomiaru dioda wzbudzenia LED wysyła niebieski impuls świetlny. Ten krótki impuls o dużej energii powoduje niewielkie zużycie luminoforu i zapewnia niezawodny pomiar – przez okres znacznie przekraczający dwa lata!

Wyniki pomiarów w praktyce



Ilustracja 8: Porównanie czujnika elektrochemicznego (niebieski) z optycznym (czarny)

Czujnik LDO dokonuje pomiaru z niezawodnością przekraczającą konwencjonalne czujniki oraz oszczędza wydatki na energię.

Wyniki pomiaru

Ilustracja 8 przedstawia wyniki pomiaru optycznego czujnika tlenu wraz z pomiarami dokonanyimi przez konwencjonalny czujnik elektrochemiczny w okresie czterech tygodni. Miejscem pomiaru jest zbiornik z osadem czynnym komunalnej oczyszczalni ścieków.

Regulacja zawartości tlenu opiera się na wartościach pomiarowych czujnika elektrochemicznego. Regulator ustawia instalację napowietrzającą w taki sposób, aby wartość pomiarowa dostarczona przez elektrochemiczny czujnik tlenu odpowiadała średniej wartości żądanej. Uzyskanie zaniżonych wartości prowadzi w ten sposób do niepożądanego wysokiego stężenia tlenu w zbiorniku z osadem czynnym, jednak wskutek podłączenia do zamkniętego obwodu regulacyjnego błędy czujnika nie mogą zostać bezpośrednio wykryte.

Na przedstawionym przykładzie średnia wartość stężenia tlenu w zbiorni-

ku z osadem czynnym (wyrażona przez linię prostą wyrażającą wartość średnią) po upływie okresu badania wynoszącego cztery tygodnie, przekroczyła o 0,4 mg/l pożądaną średnią wynoszącą 2 mg/l na skutek uzyskania zaniżonej wartości. Z tym związane są wady procesu, jak np. przedostawanie się cząstek tlenu do strefy denitryfikacji. Rzeczywiste stężenie tlenu w zbiorniku z osadem czynnym wskazywane jest przez nowy czujnik optyczny.

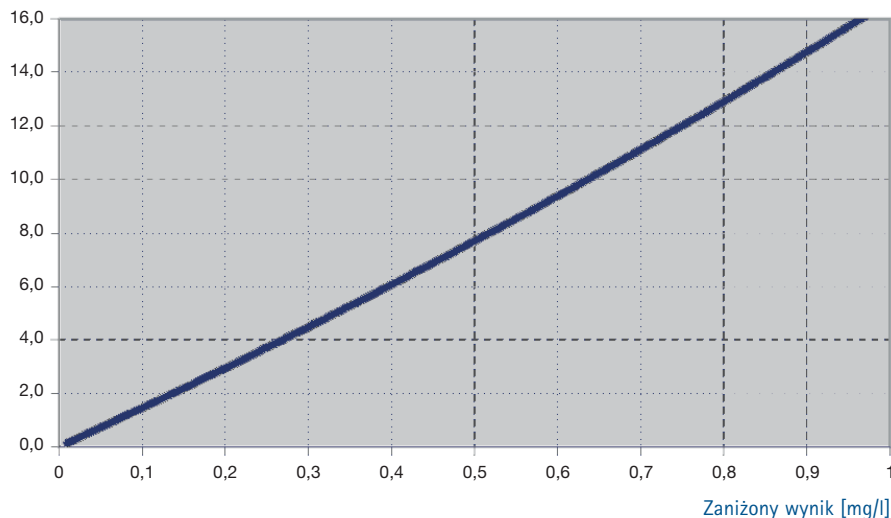
Z ekonomicznego punktu widzenia należy unikać niepotrzebnie wysokich stężeń tlenu w zbiorniku z osadem czynnym. Wymagany nakład energii do napowietrzenia osadu czynnego wg ATV - arkusz roboczy A 131 [1, 2] wynosi:

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

gdzie

C_s : zakładany poziom nasycenia tlenem
 C_x : stężenie tlenu.

Dodatkowe zapotrzebowanie na energię [%]



Ilustracja 9: Dodatkowy nakład energii z powodu uzyskania zaniżonych wyników pomiaru tlenu (zaczynając od stężenia tlenu 2 mg/l oraz nasycenia 9,0 mg/l)

Nakład energii N , a tym samym także wydatek energii potrzebnej do natlenienia zbiornika z osadem czynnym wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tlenu C_x .

Ilustracja 8 przedstawia dodatkowy nakład energii na skutek uzyskania podczas pomiaru tlenu zaniżonych wartości, zaczynając od wartości poziomu nasycenia tlenem $C_s=9,0$ mg/l oraz wartości zadanej tlenu wynoszącej 2,0 mg/l. Tak więc pokazana na przykładzie zaniżona wartość wynosząca 0,4 mg/l prowadzi do zwiększenia nakładu energii potrzebnej do natlenienia o 6 %.

Biorąc pod uwagę, że 60-70 % energii w oczyszczalniach wykorzystuje się do napowietrzenia osadu czynnego, jasna staje się konieczność unikania zaniżonych wartości pomiaru.

Podsumowanie

Cechami szczególnymi optycznego czujnika tlenu LDO firmy HACH LANGE jest impulsowe wzbudzenie przez niebieskie światło o dużej energii oraz na permanentna kalibracja systemu pomiarowego przez czerwone promieniowanie referencyjne. Dzięki temu LDO staje się idealnym czujnikiem tlenu: o najwyższej dokładności także przy niskich stężeniach, ze stabilnymi, bezbłędnymi wartościami pomiarowymi przez długi okres czasu oraz minimalnym nakładem prac konserwacyjnych. Praca użytkownika ogranicza się do wymiany nasadki czujnika co dwa lata oraz okazjonalnego czyszczenia czujnika.

Wniosek: LDO pokonuje wady konwencjonalnych czujników elektrochemicznych i przewyższa inne systemy optyczne.



Ilustracja 10: Czujnik LDO jest dostępny także w wersji przenośnej do zastosowania w warunkach polowych i laboratoryjnych.

Literatura i dane techniczne

Literatura

- [1] Instrukcja ATV-DWWK -A 131:
Pomiary jednostopniowych układów z osadem czynnym, maj 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,
Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag, wydanie 4, 1995, str. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360

Dane techniczne

Numer artykułu	LXV416.99.00001
Opis	Czujnik tlenu rozpuszczonego z nasadką czujnika
Proces pomiarowy	Luminescencyjny, optyczny
Wzbudzenie	Impuls światła niebieskiego
Kalibracja	Nie wymagana
Zakresy pomiarowe	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200 % O ₂ nasycenia; 0,1 – 50 °C
Dokładność pomiarowa	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Powtarzalność	± 0,5 % przy najwyższej wartości zakresu pomiarowego
Czas reakcji	T90 < 40 sek. (20 °C), T95 < 60 sek. (20 °C)
Zakres temperatur	0 – 50 °C
Czujnik temperatury	Zintegrowany NTC, automatyczna kompensacja temperatury
Przewód czujnika	10 m wzmocniony kabel z łatwo wymiwalną wtyczką
Minimalny przepływ	Nie
Materiał	NORYL, stal szlachetna 316
Wymiary dł. x śr.	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 cala)
Gwarancja	24 miesiące na czujnik i nasadkę
Sposób zamontowania	W zbiorniku na stałe lub na łańcuchu; na balustradzie; in-line na żądanie; w by-passie

Wszelkie zmiany zastrzeżone.

Usługi HACH LANGE



Zadzwoń, aby złożyć zamówienie.
Informacje i porady:
Zadzwoń, aby uzyskać wsparcie techniczne.



Pomoc techniczna w terenie.



Optymalizacja procesu z przyczepą HACH LANGE.



www.hach-lange.pl
aktualne informacje.



Niezawodny serwis.



Stała informacja dla klienta.

HACH LANGE SP. ZO.O.
ul. Krakowska 119
PL-50-428 Wrocław
Tel. +48 801 022 442
Fax +48 717 174 088
info@hach-lange.pl
www.hach-lange.pl



Zamówienia: +48 71 717 40 89
Informacje: +48 80 102 24 42
Doradztwo: +48 71 717 40 87

