



Optische meting van de zuurstofconcentratie in water

De optimalisering van de zuurstofinbreng is een belangrijk onderdeel in de regelstrategieën van zuiveringsinstallaties.

Als eerste fabrikant bracht HACH LANGE in 2003 het optische meetprincipe → **LDO (Luminescent Dissolved Oxygen)** voor het bepalen van de concentratie → *opgeloste zuurstof* in water op de markt. De LDO-technologie is gebaseerd op pulserend blauw licht dat grote nauwkeurigheid, lange standtijden en minimaal onderhoud mogelijk maakt. Door de grote voordelen verdringt deze methode sindsdien de traditionele elektrochemische methodes. Dit verslag verduidelijkt de technische achtergronden en praktische ervaringen van duizenden tevreden gebruikers wereldwijd.

Auteur: dr. Michael Häck
Applicatiespecialist voor afvalwater
en procesmeettechniek
HACH LANGE, Düsseldorf



Werkingsprincipe van de LDO-sensor

Zuurstof is een belangrijke sturingsparameter voor de zuiveringsinstallatie.

Elektrochemische sensoren moeten regelmatig worden gekalibreerd, onderhouden en gereinigd om drift te voorkomen.

Het optische meetprincipe LDO elimineert de gebreken van elektrochemische sensoren.

De robuuste LDO-sensor is onderhoudsarm en betrouwbaar.

Zuurstofmeting op de zuiveringsinstallatie

Voor het sturen en regelen van de CZV-afbraak, nitrificatie en denitrificatie is kennis van de zuurstofconcentratie in de verschillende stappen van het zuiveringsproces absoluut noodzakelijk. Voor de bedrijfsvoerder van een zuiveringsinstallatie is het daarom niet de vraag of, maar slechts hoe de zuurstofconcentratie in actief slib continu kan worden gemeten.

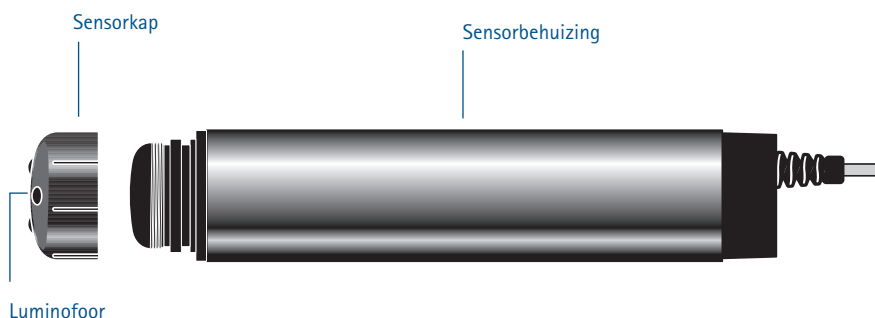
Kenmerkend voor elektrochemische sensoren is de onophoudelijke afbraak van anode en het verbruik van elektrolyt door de tijd heen. Beide processen leiden onvermijdelijk tot afwijkende meetwaarden resp. te lage resultaten. Deze kunnen alleen door regelmatige kalibratie en elektrolytvervanging binnen bepaalde grenzen worden gehouden.

Door HACH LANGE werd in 2003 een volledig nieuwe zuurstofsensoren ontwikkeld en op de markt gebracht: de LDO. De methode is gebaseerd op de luminescentie van een fluorescerende stof (luminofoor) en brengt de meting van de zuurstofconcentratie terug tot een volledig fysische meting van de tijd.

Doordat de tijdmeting driftvrij is, hoeft de gebruiker de sensor niet te kalibreren. De principiële nadelen van elektrochemische meetcellen zijn hiermee overwonnen. Stabiele en nauwkeurige meetwaarden gedurende lange periodes zonder kalibratie zijn de belangrijkste kenmerken van de optische meetmethode. Het benodigde onderhoud voor het garanderen van nauwkeurige zuurstofmeetwaarden wordt hierdoor drastisch verminderd.

Optisch meetprincipe

De optische procedure voor het meten van de opgeloste zuurstof elimineert de van de meettechniek afhankelijke nadelen van traditionele elektrochemische meetmethodes. Het LDO-principe is gebaseerd op het natuurkundige fenomeen luminescentie. Dit is de eigenschap van bepaalde materialen (luminoforen) licht uit te zenden dat niet door warmte, maar door een andere manier van activering wordt veroorzaakt. Bij het LDO-principe vindt de activering door licht plaats. Met de juiste luminofoor en de juiste golf lengte van het ingestraalde licht wordt zowel de intensiteit als de



Afb. 1: LDO-sensor met sensorkap

tijdsafhankelijke afname van de luminescentie bepaald door de zuurstofconcentratie rondom het materiaal.

De HACH LANGE LDO-sensor bestaat uit twee componenten (afb. 1):

De sensorkap met de luminofoor, op transparant dragermateriaal aangebracht en het sensorhuis (met een blauwe LED voor activering van de luminescentie, een rode LED als referentie-element, een fotodiode en een controller transmitter).

Tijdens het bedrijf wordt de sensorkap op het sensorhuis geschroefd en in het water gedompeld. Zuurstofmoleculen uit het te analyseren monster staan zo in direct contact met de luminofoor.

Voor de meting straalt de activerings-LED blauw pulserend licht uit. Het energierijke blauwe licht maakt uiterst precieze metingen mogelijk. De lichtimpuls (50 msec) dringt door het transparante dragermateriaal heen tot de luminofoor en draagt een deel van zijn stralingsenergie hieraan over. Elektronen van de luminofoor gaan daarbij van een energetische basistoestand naar een hoger energieniveau. Dit niveau wordt via enkele tussenniveaus weer verlaten

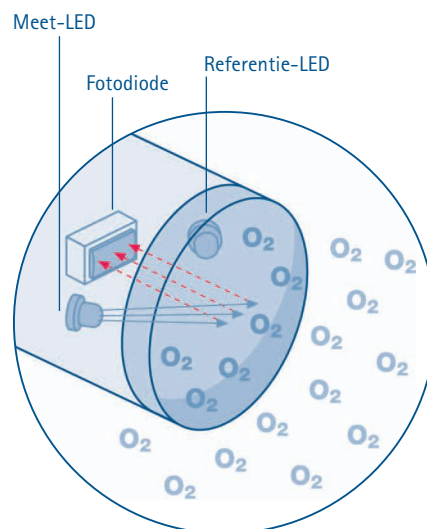
(binnen microseconden) waarbij het energieverval in de vorm van rode straling wordt geëmitteerd (afb. 2).

Als er nu zuurstofmoleculen in contact staan met de luminofoor, treden er twee effecten op.

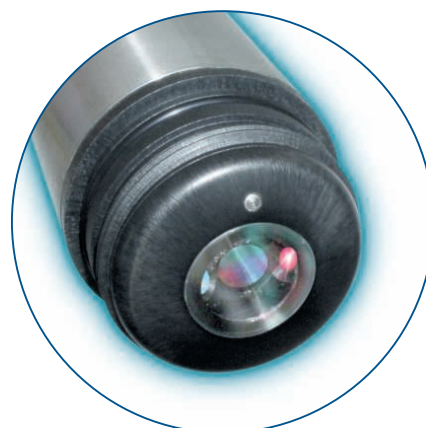
Ten eerste kunnen de zuurstofmoleculen energie van de elektronen in hogere energieniveaus opnemen. Zo wordt de overgang hiervan naar het basisoniveau zonder de emissie van straling mogelijk gemaakt. Bij een stijgende zuurstofconcentratie leidt dit proces tot een vermindering van de intensiteit van de rode geëmitteerde straling.

Ten tweede veroorzaken de zuurstofmoleculen "botsingen" in de luminofoor, waardoor elektronen het hogere energieniveau sneller verlaten. De levensduur van de rode geëmitteerde straling wordt zo verminderd.

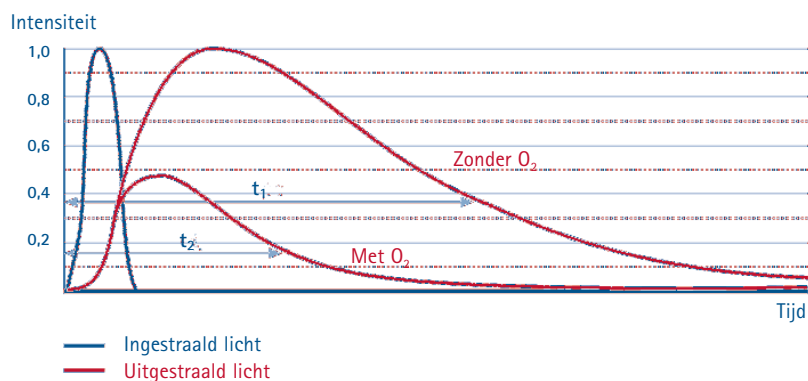
Beide fenomenen worden onder het begrip quenching (of het uitdoven van de luminescentie) samengevat. In afbeelding 4 worden de effecten getoond: De op tijdstip $t=0$ door de blauwe LED uitgezonden lichtimpuls raakt de luminofoor, die onmiddellijk daarna rood licht uitzendt. De maximale intensiteit



Afb. 2: Werkingsprincipe van de HACH LANGE LDO



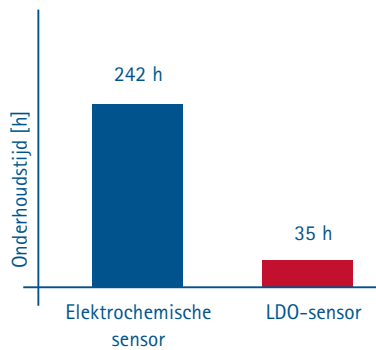
Afb. 3: Blauwe en rode LED in de sensor



Afb. 4: Het verloop van de intensiteit van het blauwe licht en geëmitteerde rode licht

Energierijk blauw licht maakt een hoge resolutie van het meetsignaal mogelijk. Hierdoor is blauw licht, in tegenstelling tot energiearm licht zoals groen, zeer betrouwbaar.

Voordelen van de LDO-sensor



Afb. 5: Typische jaarlijkse onderhoudstijd van een zuiveringsinstallatie met 12 zuurstofsensoren

De nulmeting van de LDO-sensor vindt voor iedere meting plaats.



Afb. 6: Het oppervlak van de sonde is eenvoudig te reinigen.

(I_{max}) en de tijd voordat de rode straling dooft, zijn afhankelijk van de omringende zuurstofconcentratie (de tijd voordat de straling dooft "t" wordt hier gedefinieerd als de duur tussen activering en een vermindering van de rode straling naar 1/e maal de maximale intensiteit).

Voor de bepaling van de zuurstofconcentratie wordt de levensduur "t" van de rode straling gemeten. De zuurstofmeting wordt hierdoor teruggebracht tot een volledig fysieke meting van de tijd. De keuze van de pulserende blauwe activeringsstraling resulteert in een intensieve, goed meetbare, rode luminescentie en garandeert zo een groot meetbereik en een lage grenswaarde. Een continue afstelling van de sensor vindt plaats met behulp van de in de sonde aangebrachte rode referentie-LED. Voor iedere meting zendt deze LED een lichtstraal uit met een bekende reflectiekarakteristiek, die op de luminofoor wordt gereflecteerd en het totale optische systeem op dezelfde manier als de luminescentie doorloopt.

Voordelen van de LDO-technologie

Bij de traditionele elektrochemische procedures voor het meten van de opgeloste zuurstof moet de gebruiker regelmatig onderhoud uitvoeren. Reinigen, kalibreren, vervangen van membraan en elektrolyt, polijsten van de anode en het documenteren van deze werkzaamheden zijn noodzakelijk en onvermijdelijk. Alleen op deze manier kan de drift van deze sensoren die leiden tot te lage resultaten binnen bepaalde grenzen worden gehouden. Door het ontbreken van alternatieve procedures en het belang van de parameter zuurstof in biologische zuiveringsinstallaties werden de voorkomende werkzaamheden door de gebruiker grotendeels geaccepteerd.

Met het nieuwe, optische meetprincipe staat er een alternatief ter beschikking. In vergelijking met het elektrochemische meetprincipe levert het gebruik van de optische methode aanzienlijke voordelen voor de gebruiker op met betrekking tot de kwaliteit van de meetwaarden en het noodzakelijke onderhoud (afb. 5).

Geen kalibratie

De optische LDO-procedure brengt de meting van de zuurstofconcentratie terug tot een driftvrije meting van de tijd. Eventuele slijtage of verkleuring van het luminescerende materiaal op de sensor kap beïnvloedt weliswaar de intensiteit, maar heeft verder geen invloed op de levensduur van de rode geëmitteerde straling. Dit wordt uitsluitend door de zuurstofconcentratie van het monster bepaald. Alle optische componenten worden voorafgaand aan elke meting gecontroleerd door de lichtpuls van de rode referentie-LED, die de stralengang van de luminescentie exact volgt. Verkeerde kalibratie door de gebruiker is uitgesloten.

Geen vervanging van membraan en elektrolyt

Bij de LDO-procedure worden de elektrolyt, de elektroden en het membraan door de zuurstofgevoelige laag vervangen die op de sensorkap is aangebracht. Deze kap hoeft slechts om de twee jaar door de gebruiker te worden vervangen.

Hoge meetnauwkeurigheid

Het energierijke blauwe activeringslicht garandeert steeds dezelfde hoge meetnauwkeurigheid van de LDO-sensor.

Geen aanstroming

Bij elektrochemische meetprocedures wordt de stroom of de spanning geanalyseerd die door de reductie van zuurstof tot hydroxide-ionen op de kathode wordt gegenereerd. Als compensatie voor dit "zuurstofverbruik" is continue diffusie van zuurstofmoleculen door het membraan en elektrolyt nodig. De verarming van zuurstofmoleculen direct voor de sensor kan alleen door aanstroming van de sensor met het monster worden voorkomen.

Bij de LDO-procedure wordt er geen zuurstof verbruikt. De zuurstofmoleculen hoeven slechts in contact met de zuurstofgevoelige laag te staan. Aanstroming van de sensor is niet nodig.

Ongevoelig voor vervuiling

Wanneer bij elektrochemische meetcellen de omgezette hoeveelheid zuurstof door vervuiling van het membraan (wat de diffusie belemmert) wordt beperkt, dan resulteert dit in een te laag resultaat. Bij het LDO-meetprincipe wordt er geen zuurstof verbruikt. Vervuiling door niet-zuurstofverterende lagen leidt daarom alleen tot een langere aanspreektijd, niet tot te lage resultaten.

Geen beschadiging van de sensor door H₂S

Gasvormig H₂S leidt tot de vorming van een nauwelijks oplosbare laag zilver-sulfiet op de anode van elektrochemische meetcellen. Het gevolg is een onherstelbare beschadiging. De LDO-luminofoor is bestand tegen H₂S en talrijke andere chemicaliën. De sensor kan daardoor ook probleemloos in zware applicaties worden ingezet.

Geringe aanspreektijden

Bij de optische procedure hoeven de zuurstofmoleculen alleen maar in contact met de luminofoor te staan. De aanspreektijden van de optische meetprocedure bedragen daarom slechts enkele seconden. Als een rustig signaalverloop gewenst is, kan de signaaldemping van de meting worden geactiveerd.

Hoge gevoeligheid bij lage zuurstofconcentraties

De gevoeligheid van het meetresultaat (verandering van de levensduur van de luminescentie / verandering van de zuurstofconcentratie ($\Delta\tau / \Delta c_{O_2}$)) neemt toe naarmate de zuurstofconcentratie afneemt. Het meetprincipe vertoont daarom in het onderste meetbereik een zeer goede resolutie.

Mechanisch robuuste sensor

De LDO-sensorkap is bijzonder ongevoelig voor mechanische belastingen. Het scheuren van het membraan tijdens het bedrijf of door reinigingswerkzaamheden van de gebruiker is uitgesloten.

Lange standtijd van de sensor

Het pulserende blauwe activeringslicht garandeert een intensieve luminescentie en desondanks een extreem lange levensduur van de sensorkap. Op basis van de uitstekende ervaringen op de lange termijn geeft HACH LANGE op de sensorkap een garantie van 24 maanden!

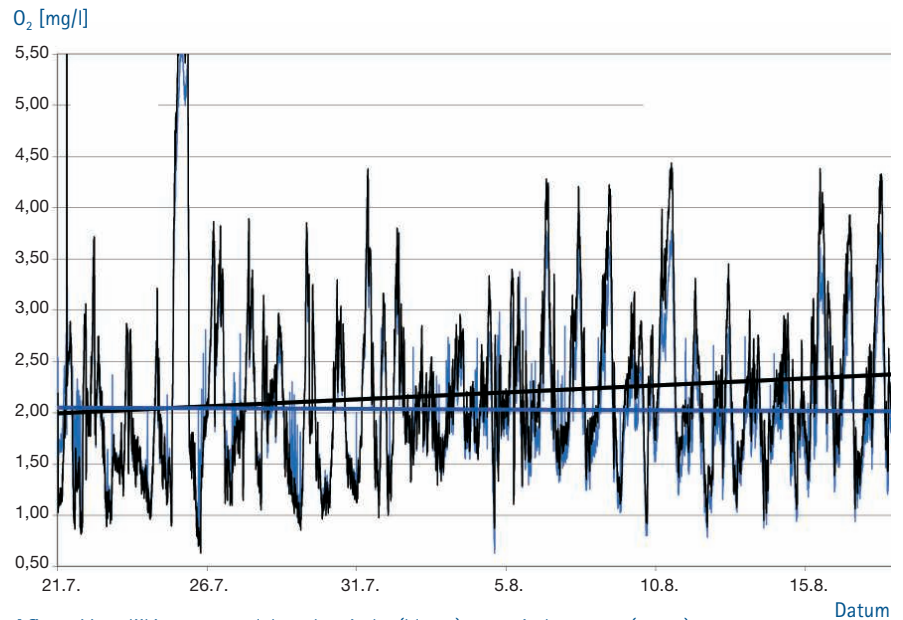


Afb. 7: Zelfs onder zware gebruiksomstandigheden blijft het benodigde onderhoud aan de LDO-sensor minimaal.

**24 MAANDEN!
GARANTIE**

Voor de meting zendt de activerings-LED een blauwe lichtimpuls uit. Deze korte, energierijke impuls spaart de luminofoor en zorgt voor een betrouwbare meting gedurende een periode van meer dan twee jaar!

Meetresultaten uit de praktijk



Afb. 8: Vergelijking tussen elektrochemische (blauw) en optische sensor (zwart)

De LDO-sensor meet betrouwbaarder dan conventionele sensoren en bespaart energiekosten.

Meetresultaten

Afbeelding 8 toont de meetresultaten van de optische zuurstofsensor samen met de metingen van een conventionele elektrochemische sensor over een periode van vier weken. Het meetpunt is het beluchtingsbassin van een communale zuiveringsinstallatie.

De zuurstofregeling is gebaseerd op de meetwaarden van de elektrochemische sensor. De regeling stelt de beluchting zodanig in dat de door de elektrochemische zuurstofsensor geleverde meetwaarde gemiddeld overeenkomt met de gewenste instelwaarde. Te lage resultaten leiden hierdoor tot een ongewenst hoge zuurstofconcentratie in het beluchtingsbassin, die op grond van de integratie in het gesloten regelcircuit echter niet onmiddellijk kunnen worden waargenomen.

In het getoonde voorbeeld ligt de gemiddelde waarde van de zuurstofcon-

centratie in het beluchtingsbassin na afloop van de desbetreffende periode van vier weken op basis van het te lage resultaat van 0,4 mg/l boven het gewenste gemiddelde van 2 mg/l. Hiermee gaan procestechnische nadelen gepaard zoals de verspreiding van zuurstof in de denitrificatiezone. De werkelijke zuurstofconcentratie in het beluchtingsbassin wordt door de nieuwe optische sensor aangegeven.

Met het oog op het milieu en bedrijfskosten moeten onnodig hoge zuurstofconcentraties in het beluchtingsbassin worden voorkomen. Voor de noodzakelijke energie voor de beluchting van actief slib geldt overeenkomstig het ATV-werkblad A 131 [1, 2]:

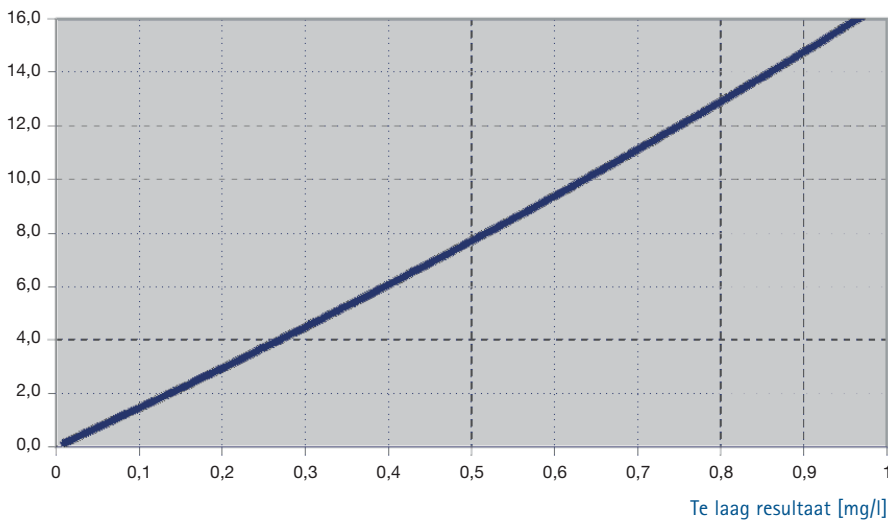
$$N \sim C_s / (C_s - C_x)$$

waarin

C_s : aangenomen zuurstofverzadigingsconcentratie

C_x : zuurstofconcentratie.

Extra energiebehoefte [%]



Afb. 9: Extra energie door te lage resultaten bij de zuurstofmeting (uitgaande van een zuurstofconcentratie van 2 mg/l en een verzadigingsconcentratie van 9,0 mg/l)

De benodigde energie N en daarmee ook de energiekosten voor de zuurstofinbreng in het beluchtingbassin stijgen dus met de zuurstofconcentratie C_x .

Uitgaande van een zuurstofverzadigingswaarde $C_s = 9,0$ mg/l en een instelwaarde van de zuurstof van 2,0 mg/l wordt in afbeelding 8 de extra benodigde energie op basis van te lage resultaten bij de zuurstofmeting weergegeven. Het in het voorbeeld getoonde te lage resultaat van 0,4 mg/l leidt tot een verhoging van de benodigde energie voor de zuurstofinbreng van 6%.

Als we er rekening mee houden dat 60-70% van de op zuiveringsinstallaties gebruikte energie voor het beluchten van actief slib wordt gebruikt, wordt duidelijk dat zulke te lage resultaten altijd moeten worden vermeden.

Samenvatting

De bijzondere kenmerken van de optische LDO-zuurstofsensoren van HACH LANGE zijn de pulserende activering door middel van energierijk, blauw licht en de permanente controle van het meetsysteem door middel van rode referentiestraling. LDO wordt hierdoor de ideale zuurstofsensoren: met maximale nauwkeurigheid zelfs bij lage concentraties, met langdurig stabiele, driftvrije meetwaarden en met minimaal onderhoud. De werkzaamheden van de gebruiker worden beperkt tot het één keer per twee jaar vervangen van de sensorkap en het af en toe reinigen van de sensor.

De slotsom: LDO neemt de gebreken van de conventionele elektrochemische sensoren weg en overtreft andere optische systemen.



Afb. 10: De LDO-sensor is ook verkrijgbaar in een draagbare variant voor gebruik in het veld of het laboratorium.

Literatuur en technische gegevens

Literatuur

- [1] Merkblatt ATV-DVWK -A 131:
Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, mei 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,
Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag, 4. Aufl. 1995, pag. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360

Technische gegevens

Artikelnummer	LXV416.99.00001
Omschrijving	Sensor voor opgeloste zuurstof met sensorkap
Meetprincipe	Luminescentie, optisch
Activering	Pulserend blauw licht
Kalibratie	Niet nodig
Meetbereiken	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200 % O ₂ verzadiging; 0,1 – 50 °C
Meetnauwkeurigheid	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Reproduceerbaarheid	± 0,5 % van de eindwaarde van het meetbereik
Responstijd	T90 < 40 sec (20 °C), T95 < 60 sec (20 °C)
Temperatuurbereik	0 – 50 °C
Temperatuursensor	NTC geïntegreerd, automatische temperatuurcompensatie
Sensorkabels	10 m aangegoten kabel met verbindingstekker naar controller
Minimale flow	Geen
Materiaal	NORYL, roestvrij staal 316
Afmetingen L x D	292 x 60 mm
Garantie	24 maanden op sensor en sensorkap
Montagewijzen	Vast in het bassin gemonteerd of aan een ketting; op de leuning, inline op aanvraag; in de bypass

Wijzigingen voorbehouden.

HACH LANGE services



De snelste weg voor bestellingen, informatie en advies: Bel ons gewoon!



Ondersteuning op lokatie door onze specialisten.



Kostenbesparende procesoptimalisering met de HACH LANGE trailer.



www.hach-lange.com actueel en nauwkeurig, met downloads, informatie en shop.



Garantieverlenging met onderhoudscontract.



Regelmatige klanteninformatie via de post en e-mail.