

Luminescence Dissolved Oxygen (LDO)

SAMENVATTING

De zuurstofconcentratie in actief slib tanks is een van de belangrijkste continu gemeten parameters voor een biologische afvalwaterzuiveringsinstallatie (awzi).

Traditionele meettechnieken zijn gebaseerd op elektrochemische (elektrolytisch of galvanische) meetcellen. Deze conventionele technieken verbruiken elektrolyt en tasten de elektrodes (anode) aan tijdens de meting. Deze effecten leiden tot een drift van het meetsignaal die alleen binnen de limiet kan worden gehouden door regelmatige kalibratie.

Met de nieuwe LDO Sensor is er een volledig nieuwe meettechniek voor de bepaling van zuurstofconcentraties in water ontwikkeld. De optische techniek is gebaseerd op de emissie van licht door een zuurstofgevoelige laag. De meting van zuurstof is niet langer een elektrochemische meting, maar een puur fysische tijdsmeting van lichtemissie. Omdat deze tijdsmeting driftvrij is dient men geen kalibraties meer uit te voeren.

1. Inleiding

In de biologische rwzi bepaalt voor een belangrijk deel de zuurstofconcentratie de aard en snelheid van het zuiveringsproces in de actiefslib installatie. Tijd of ruimtelijk gescheiden aërobe, anoxische en anaërobe zones zijn de basiselementen voor koolstofafbraak, nitrificatie, denitrificatie en biologische eliminatie van fosfaat.

De kennis van de zuurstofconcentratie is noodzakelijk voor de processturing van actief slibinstallaties. Het is dus niet de vraag 'waarom', maar 'hoe' men de zuurstofconcentratie continu kan bewaken.

Tussen 60% en 70% van de energieconsumptie van een awzi wordt gebruikt voor de beluchting van het actief slib. Controle- en reguleringsstrategieën met als doelstelling het energieverbruik van de awzi te optimaliseren, richten zich daarom meestal op de optimalisatie van de beluchting in de aërobe zones.

2. Elektrochemische meettechniek

Het principe van de elektrochemische zuurstofmetingen bestaat meer dan 40 jaar en is gebaseerd op een elektroden combinatie (anode en kathode) in een elektrolytoplossing. Deze zogenaamde elektrochemische cel wordt gescheiden van het monster doormiddel van een zuurstof selectief membraan. De zuurstofmoleculen in oplossing diffunderen door het membraan totdat de partiële druk van de zuurstofmoleculen aan beide zijden van het membraan gelijk is. In meetsondes zonder membraan is het monster zelf de elektrolyt.

Er wordt een verschil gemaakt tussen galvanische en elektrolytische meetcellen. In een galvanische meetcel wordt een spontaan potentiaalverschil bewerkstelligd tussen de anode en de kathode afhankelijk van de elektrochemische samenstelling. Dit is voldoende om de zuurstofmoleculen bij de kathode te reduceren en de corresponderende oxidatieprocessen bij de anode in werking te stellen. Het potentiaalverschil tussen kathode en anode is proportioneel ten opzichte van de zuurstofconcentratie in het monster. Galvanische meetcellen zijn zelf polariserend, dit wil zeggen dat ze na inschakeling onmiddellijk klaar zijn voor gebruik.

Bij *elektrolytische meetcellen* is het potentiaalverschil tussen anode en kathode onvoldoende om zuurstof te reduceren. Een extra polarisatiespanning moet worden aangelegd. Het verschil in spanning is proportioneel ten opzichte van de zuurstofconcentratie. Een stabiele polarisatiespanning wordt slechts opgebouwd na een zogenoemde polarisatieperiode die kan oplopen tot 2 uur. De polarisatietijd dient na elke stroomonderbreking te worden herhaald.

Het basisprincipe voor de elektrochemische meetmethodes is echter dat voor elke zuurstofmolecule gereduceerd aan de anode er een corresponderende oxidatiereactie optreedt bij de kathode. Dit resulteert in de degeneratie van de anode en het verbruik van de elektrolytoplossing. Beide processen leiden onvermijdelijk tot drift van de metingen of lagere resultaten die enkel kunnen worden vermeden door regelmatige kalibratie door de gebruiker.

3. Effecten van lage zuurstofmetingen

Zuurstofsensoren worden voornamelijk gebruikt in gesloten regelkringen. De controller verbonden aan de zuurstofsensor stuurt de beluchters zodat de zuurstofconcentratie op het niveau van het setpoint blijft. Lage meetsignalen van een sensor kunnen op deze manier niet onmiddellijk gedetecteerd worden zodat de actuele zuurstofconcentratie in het actiefslib bekken een stuk boven het setpoint kan liggen. Dit kan leiden tot procesproblemen zoals transport van zuurstof in de anaërobe zones, wat het denitrificatieproces afremt.

Ook om economische redenen dient men onnodig hoge zuurstofconcentraties in de actief slibtank te vermijden. Voor een hoeveelheid energie N nodig voor de beluchting van actief slib geldt het volgende:

$$N \sim C_s / (C_s - C_x) \text{ met } C_s: \text{ aangenomen zuurstofverzadigingsniveau} \\ C_x: \text{ gemeten zuurstofconcentratie}$$

De hoeveelheid energie en de energiekosten voor de beluchting van actiefslibinstallaties stijgen bij een dalend zuurstofniveau C_x .

Bij een zuurstofverzadigingswaarde $C_s = 9.0 \text{ mg/l}$ en een zuurstofsetpoint van 2.0 mg/l wordt het energieverbruik ten gevolge van lage meetwaarden weergegeven in figuur 1. Een meetwaarde van 0.3 mg/l lager dan de werkelijke zuurstofwaarde resulteert in een extra energieverbruik van 4.5%.

Aangezien 60% - 70% van het energieverbruik in een zuiveringsinstallatie gebruikt wordt voor de beluchting van het actief slib is het duidelijk dat lage zuurstofmetingen te allen tijde dienen te worden vermeden.



LDO sonde

4. Optische zuurstofmeettechniek

Met de nieuwe optische zuurstofmeettechniek is er een techniek ontwikkeld die de procesgebonden nadelen van de elektrochemische methodes elimineert.

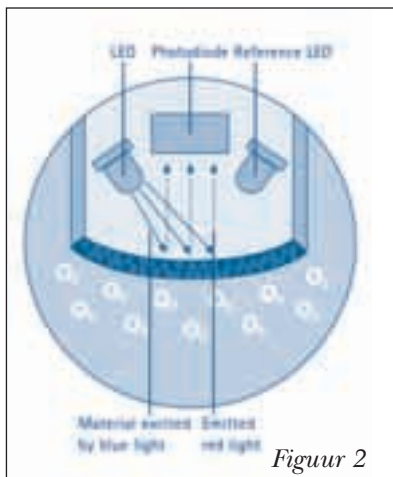
Het principe van de LDO is gebaseerd op het fysische verschijnsel 'luminescentie'. Dit wordt gedefinieerd als de eigenschap van bepaalde materialen (luminofor) om licht uit te zenden (emissie) dat niet wordt geproduceerd door warmte maar door een andere soort van excitatie. Het LDO principe is gebaseerd op excitatie door middel van licht. Bij de selectie van een geschikte luminofor en golflengte voor de lichtproducerende excitatie zijn zowel de intensiteit als het tijdsinterval van de luminescerende straling door de tijd heen afhankelijk van de zuurstofconcentratie in de omgeving van het materiaal.

De LDO sensor omvat 2 componenten, zie Figuur 2:

- Een sensorkap met luminofor, aangebracht op een transparant materiaal
- De sensor met een blauwe en een rode LED, een fotodiode en een elektronische analyse unit (sensorlichaam)

Tijdens de meting is de sensorkap op het sensorlichaam geschroefd en ondergedompeld in het water. De zuurstofmoleculen van het monster zijn op deze manier direct in contact met de luminofor.

Voor de meting stuurt de blauwe LED een lichtpuls uit. Deze gaat door de transparante carrier en transfereert een deel van zijn stralingsenergie naar de luminofor. Dit veroorzaakt een verhoging in energetische staat (excitatie) van de elektronen van de luminofor. Deze energetische staat is echter niet stabiel, de elektronen zullen op een bepaald moment terug vallen naar hun 'natuurlijke' baan. Dit niveau vervalt via een aantal intermediaire niveaus (binnen μs); de energie die hierbij vrij komt vertaalt zich vervolgens in de vorm van rood licht (Figuur 2).



Figuur 2

Wanneer zuurstofmoleculen in contact zijn met de luminofor:

- Zijn deze in staat om de energie van de geëxciteerde elektronen te absorberen zodat deze elektronen kunnen terugkeren in hun oorspronkelijke status zonder dat licht wordt uitgestraald. Bij een stijgende zuurstofconcentratie resulteert dit proces in een dalende intensiteit van het uitgezonden rode licht.
- Veroorzaken deze vibraties in het luminofor waardoor de geëxciteerde elektronen sneller terugvallen naar hun normale toestand. De levensduur van de rode lichtstraling wordt hierdoor verkort.

Beide aspecten worden omschreven als zijnde quenching. De effecten worden beschreven in Figuur 3: de lichtpuls van de blauwe LED op tijd $t=0$ heeft tot gevolg dat onmiddellijk hierop rood licht wordt uitgestraald door de luminofor.

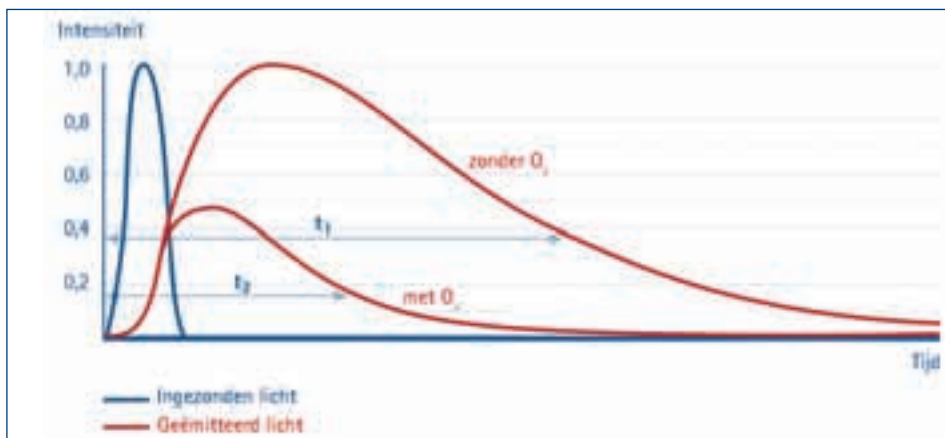
De maximum intensiteit (I_{\max}) en het tijdsinterval van de rode lichtstraal zijn afhankelijk van de zuurstofconcentratie van het medium waarin de luminofoor zich bevindt (de intervaltijd τ wordt gedefinieerd als de tijd tussen excitatie en reductie in de rode lichtstraal tegenover $1/e$ keer de maximum capaciteit).



Figuur 3

Om de zuurstofconcentratie te bepalen wordt de levensduur τ van het rode licht vastgesteld. Op deze manier wordt de zuurstofmeting gereduceerd tot een puur fysische tijdsmeting.

De sensor wordt continu bijgestuurd door middel van de rode referentie LED. Voorafgaand aan elke meting stuurt deze een lichtstraal met gekende karakteristieken naar de luminofoor en passeert het hele optische systeem.



Figuur 4: Intensiteitscurve waarin de blauwe lichtstraal zorgt voor excitatie en de productie van rood licht.

5. Voordelen in gebruik

Traditionele elektrochemische zuurstofmeettechnieken vragen regelmatig onderhoud door de gebruiker. Schoonmaken, kalibreren, vervanging van membranen en elektrolyt, opschuren van de anode en de administratie van deze activiteiten werden tot op heden als noodzakelijk beschouwd. Alleen op deze manier kan de tendens van te lage meetresultaten binnen de aanvaardbare grenzen worden gehouden. Door een gebrek aan alternatieve technieken en het belang van de zuurstofmeting in biologische awzi's worden de onderhoudswerkzaamheden aanvaard door de gebruikers.

Met de nieuwe optische techniek is er nu een alternatief beschikbaar. In vergelijking met de elektrochemische meettechniek biedt de optische meettechniek verschillende voordelen voor de gebruiker op gebied van kwaliteit van de metingen en het onderhoud:

- *Geen kalibratie*
De optische LDO techniek reduceert de zuurstofmeting tot een driftvrije tijds-meting. Slijtage of achteruitgang van het luminescerende materiaal op de sensorkap heeft een effect op de intensiteit maar niet op de tijdsinterval van het uitgestraalde rode licht. Deze wordt enkel bepaald door de concentratie van zuurstof in het monster. Alle optische componenten worden gecorrigeerd voor elke meting door middel van de rode referentie LED.
- *Geen membraan- en elektrolytwissel*
Het LDO procédé vervangt elektrolyt, elektrodes en membranen door een zuurstofgevoelig polymeer op een sensorkap. Deze kap wordt als een schroef-dop 1 keer per jaar vervangen.
- *Geen minimum aanstroomsnelheid*
Elektrochemische zuurstofmeettechnieken evalueren de spanning of voltage die wordt geproduceerd door de reductie van zuurstof tot hydroxide ionen aan de kathode. Om deze zuurstofconsumptie in evenwicht te houden is een continu diffusie van zuurstofmoleculen naar het elektrolyt noodzakelijk. Om te verhinderen dat de zuurstofconcentratie daalt in de onmiddellijke omgeving van het membraan is een constante aanstroom van nieuw monster noodzake-lijk. De nieuwe LDO techniek verbruikt geen zuurstof.
- *Sterk verminderde gevoeligheid aan vervuiling*
Elektrochemische meetcellen zijn snel gevoelig voor verstopping van het membraan waardoor minder zuurstof in de cel zal diffunderen. Dit resulteert in lage meetsignalen. Bij vervuiling van de sensorkap zal de sensorkap minder licht terugstralen maar het tijdsinterval blijft gelijk zodat ook de meting correct blijft. Dit resulteert in aanzienlijk langere reinigingsintervallen.
- *Geen sensorschade door H₂S*
H₂S veroorzaakt een zilverulfide afzettingsslaag op de anode van elektrochemi-sche meetcellen. Deze zeer moeilijk te verwijderen laag veroorzaakt onherstel-bare schade aan de anode. De luminofoor in de LDO is ongevoelig voor H₂S (en talloze andere chemicaliën).
- *Korte responstijden*
De optische meettechniek heeft voldoende aan contact tussen de zuurstof moleculen en de luminofoor. Hierdoor is het resultaat binnen enkele secon-den beschikbaar. Indien gewenst kunnen de responstijden worden vertraagd.
- *Grote gevoeligheid aan lage zuurstofconcentraties*
De gevoeligheid van de meting (verandering in de tijdsduur van de lumines-cerende lichtstraal ten opzichte van een verandering van zuurstofconcentratie ($\Delta\tau/\Delta c_{O_2}$)) neemt toe bij afname van de zuurstofconcentratie. Hierdoor geeft de LDO techniek goede resultaten in het lage meetbereik.
- *Robuuste mechanische sensor*
In vergelijking met de membranen van elektrochemische meetcellen is de sensorkap zeer robuust. Membraanbreuk tijdens de werking of schoonmaken is onmogelijk.

Toon Streppel en Michael Haeck, HACH LANGE