



Misura ottica della concentrazione di ossigeno nell'acqua reflua

L'ottimizzazione della fornitura di ossigeno è un elemento fondamentale nelle strategie di controllo e funzionamento degli impianti di trattamento acque reflue civili ed industriali.

Nel 2003 HACH LANGE è stata la prima azienda a introdurre sul mercato il concetto di misura a luminescenza → **LDO** (**L**uminescent **D**issolved **O**xygen) per la determinazione → *dell'ossigeno disciolto* nelle acque. La tecnologia LDO è basata su una luce blu pulsante che porta grossi vantaggi in termini di elevata accuratezza, lunga vita operativa e costi di manutenzione ridotti al minimo. Dal momento della sua introduzione sul mercato, i vantaggi di questo metodo hanno permesso di sostituire le metodiche elettrochimiche convenzionali. Il presente report illustra il background tecnico e l'esperienza pratica di migliaia di utenti rimasti soddisfatti in tutti il mondo.

Autore: Dott. Michael Häck
Specialista in applicazioni per
tecnologia di misura dei processi
e delle acque reflue
HACH LANGE, Düsseldorf



Principio di funzionamento del sensore LDO

L'ossigeno è un parametro chiave per il controllo ottimale degli impianti di trattamento acque reflue.

I sensori elettrochimici devono essere periodicamente calibrati, sottoposti a manutenzione e puliti per prevenire l'insorgere di derive nella misura.

Il metodo di misura ottico LDO elimina gli svantaggi ed i punti deboli dei sensori elettrochimici.

Il sensore LDO richiede ridotta manutenzione ed è estremamente affidabile.

Analisi dell'ossigeno negli impianti di trattamento acque reflue

Il controllo e la regolazione della degradazione della materia organica, della nitrificazione e denitrificazione dipendono fortemente dalla concentrazione dell'ossigeno nella vasca di aerazione. Pertanto, per gli operatori degli impianti di trattamento acque reflue, la questione non è "se" ma, semplicemente, come si possa misurare in continuo ed in modo affidabile la concentrazione di ossigeno nei fanghi attivi.

Una caratteristica dei metodi elettrochimici per la misura dell'ossigeno è l'inesorabile consumo dell'anodo e dell'elettrolita durante il funzionamento. Entrambi i processi provocano inevitabilmente delle derive dei valori misurati, con conseguente ottenimento di risultati non affidabili e non precisi. Tali effetti possono essere contenuti soltanto grazie a periodiche calibrazioni e sostituzioni dell'elettrolita.

Nel 2003 è stato sviluppato e lanciato sul mercato un sensore per la misura dell'ossigeno assolutamente innovativo: l'LDO HACH LANGE. Tale sensore è basato sulla luminescenza di un polimero brevettato e misura la concentrazione

di ossigeno eseguendo una misura puramente fisica, quella del tempo. Dato che quest'ultima non è soggetta a deriva, l'utente non deve calibrare il sensore. In questo modo i principali svantaggi delle celle di misura elettrolitiche sono stati eliminati. La caratteristica più importante del metodo di misura ottico è la possibilità di ottenere valori misurati stabili e precisi per lunghi periodi. Anche la manutenzione richiesta per assicurare misure dell'ossigeno precise è stata drasticamente ridotta.

Metodo di misura ottico

Il metodo ottico di misura dell'ossigeno disciolto elimina gli svantaggi legati ai metodi di misura elettrochimici tradizionali. Il principio LDO si basa sul fenomeno fisico della luminescenza, definita come la proprietà di alcuni materiali di emettere luce quando vengono eccitati da uno stimolo diverso dal calore. Nel caso del principio LDO, lo stimolo è la luce. Scegliendo una combinazione di polimero luminescente idoneo ed opportuna lunghezza d'onda della luce d'eccitazione, l'intensità della luminescenza ed il tempo richiesto affinché questa si affievolisca dipendono dalla concentrazione

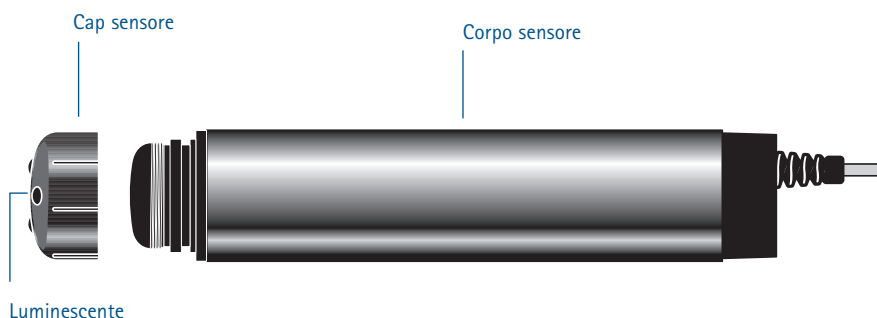


Fig. 1: Sensore LDO con cap sensore

d'ossigeno con cui è a contatto il materiale.

Il sensore LDO HACH LANGE comprende due componenti (Fig. 1).

Il sensore (cap) con polimero chemiluminescente ed ossigeno-sensibile su materiale trasparente; il corpo sonda con un LED blu che emette l'impulso luminoso incidente ed un LED rosso che funge da elemento di riferimento, un fotodiodo ed un'unità di analisi elettronica.

Durante il funzionamento il cap è avvitato sul corpo sonda ed immerso in acqua. Le molecole di ossigeno provenienti dal campione da analizzare sono pertanto a contatto diretto con la sostanza chemi-luminescente.

Per eseguire una misura, il LED di eccitazione trasmette una luce blu ad impulsi. La luce blu, di elevata energia, consente di eseguire misure estremamente precise. L'impulso luminoso (50 msec) passa attraverso il materiale trasparente, presente sulla sostanza chemi-luminescente, a cui trasferisce parte della propria energia radiante. Questo permette che alcuni degli elettroni presenti nel polimero passino dal livello di energia base ad uno più elevato. Nel giro di microsecondi essi tornano

quindi al livello originale passando attraverso diversi stadi intermedi ed emettendo l'energia che perdono sotto forma di luce rossa (Fig. 2).

Quando le molecole di ossigeno sono a contatto con il polimero, si creano due effetti:

In primo luogo le molecole di ossigeno sono in grado di assorbire l'energia degli elettroni di livello più elevato, permettendo loro di tornare al livello di energia base senza emettere luce. Quanto maggiore è la concentrazione di ossigeno, tanto più grande è la riduzione dell'intensità della luce rossa emessa.

Le molecole di ossigeno causano pertanto degli "shock" nel polimero luminescente ed un ritorno più rapido degli elettroni dal livello di energia più elevato. La durata della luce rossa emessa viene pertanto ridotta.

Entrambi i fenomeni si riferiscono "quenching". La Figura 4 mostra i relativi effetti: l'impulso luminoso trasmesso dal LED blu al momento $t=0$ colpisce il lumiforo, che risponde immediatamente emettendo luce rossa. L'intensità massima (I_{max}) ed il tempo di riduzione della luce rossa dipendono dalla concentrazione di ossigeno presente (il tempo t è

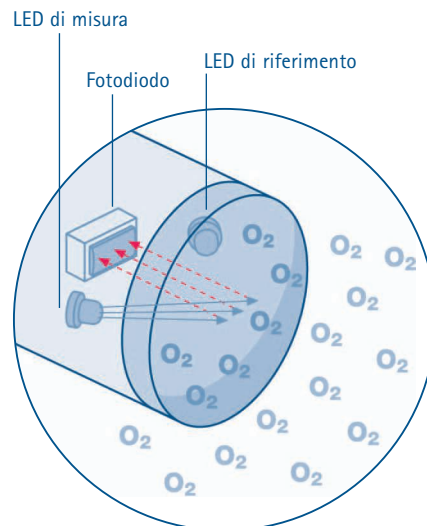


Fig. 2: Principio di funzionamento dell'LDO HACH LANGE

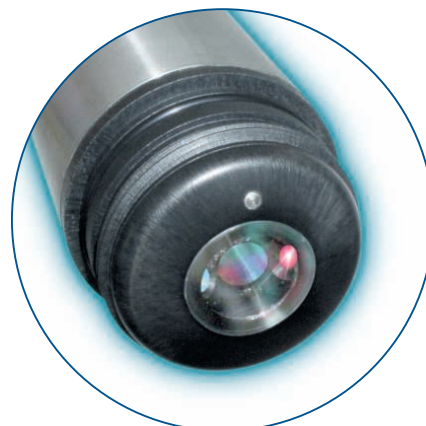


Fig. 3: LED blu e rosso del sensore

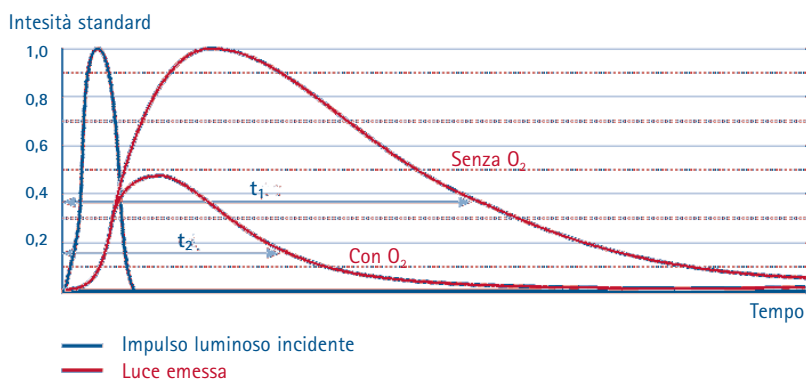


Fig. 4: Intensità della luce di eccitazione blu e della luce rossa emessa nel tempo

La luce blu, di elevata intensità, permette di ottenere misure ad alta risoluzione. Pertanto la luce blu è sinonimo di precisione elevata, che non può invece essere ottenuta con luce a bassa energia, ad es. quella verde.

Vantaggi del sensore LDO

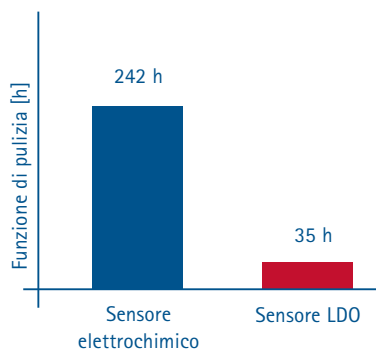


Fig. 5: Costo annuo tipico per la pulizia in un impianto di trattamento acque reflue con 12 sonde per ossigeno

Il sistema di misura LDO è bilanciato prima di ogni misura.



Fig. 6: La superficie della sonda è semplice da pulire.

definito in questo caso come il tempo che trascorre dall'eccitazione a quando l'intensità della luce rossa ritorna ad essere 1/e dell'intensità massima).

Per determinare la concentrazione di ossigeno, si analizza la durata t della luce rossa. La misura dell'ossigeno si basa pertanto su una misura puramente fisica, quella del tempo.

La scelta della luce di eccitazione blu ad impulsi porta all'emissione di una luminescenza rossa intensa e facilmente misurabile, assicurando così range di misura elevati ed un basso limite di rilevanza

Il sensore è continuamente bilanciato con l'ausilio del LED di riferimento rosso montato nella sonda. Prima di ogni misura trasmette un raggio di luce, con caratteristiche di radiazione note, riflesso dal polimero luminescente. Il raggio passa poi attraverso il sistema ottico, allo stesso modo della luce incidenza.

Vantaggi della tecnologia LDO

I metodi elettrochimici diffusi per la misura dell'ossigeno disciolto richiedono che l'utente esegua una manutenzione periodica. Pulizia, calibrazione, sostituzione della membrana e dell'elettrolita, manutenzione dell'anodo sono attività necessarie ed inevitabili, in quanto rappresentano l'unico modo per contenere entro limiti accettabili la tendenza dei sensori a fornire risultati non affidabili. Data l'assenza di qualsiasi metodo alternativo e l'importanza del parametro dell'ossigeno negli impianti di trattamento biologici, gli utenti erano rassegnati ad accollarsi tale carico di lavoro aggiuntivo.

Il nuovo metodo di misura ottico fornisce invece un'alternativa! Rispetto ai metodi elettrochimici, quelli ottici offrono agli utenti vantaggi notevoli in termini di qualità dei valori misurati e di entità della manutenzione richiesta (Fig. 5).

Nessuna calibrazione

Il metodo ottico LDO misura la concentrazione di ossigeno tramite una misura del tempo, non soggetta a deriva. L'eventuale usura o fotosbiancamento del polimero chemi-luminescente del cap influenzano l'intensità ma non la durata della luce rossa emessa, che dipende esclusivamente dalla concentrazione di ossigeno del campione. Tutti i componenti ottici sono regolati prima di ogni misura in riferimento ad un impulso luminoso proveniente dal LED rosso, che è trasmesso esattamente lungo lo stesso percorso della luminescenza emessa. Pertanto non si possono verificare calibrazioni errate da parte dell'utente.

Niente sostituzioni di membrane o elettrolita

Nel metodo LDO, l'elettrolita, gli elettrodi e la membrana sono sostituiti dal rivestimento sensibile all'ossigeno del cap sensore. Tutto quel che l'utente deve fare è sostituire tale cap ogni due anni.

Elevata accuratezza delle misure

La luce d'eccitazione blu e ricca d'energia assicura l'elevata accuratezza della misura del sensore LDO.

Non è necessario tenere in movimento il campione

I metodi di misura elettrochimici determinano la corrente o la tensione prodotte dalla riduzione dell'ossigeno in ioni idrossido sul catodo. Per compensare tale "consumo di ossigeno", le molecole di ossigeno devono diffondersi negli elettroliti in maniera continua. L'impoverimento delle molecole di ossigeno nelle immediate vicinanze del sensore può essere impedito soltanto tenendo in movimento il campione attorno al sensore.

Il metodo LDO non implica alcun consumo di ossigeno. Le molecole di ossigeno devono semplicemente stare a contatto con lo strato sensibile all'ossigeno. Il campione non deve essere mantenuto in movimento attorno al sensore.

Insensibile alle contaminazioni

Se la conversione dell'ossigeno in una cella di misura elettrochimica è limitata, in quanto lo sporco presente sulla membrana impedisce la diffusione, si otterranno risultati di misura non affidabili. Il principio di misura LDO non comporta alcun consumo di ossigeno. Pertanto, lo sporco da parte di fattori che non consumano ossigeno aumenta semplicemente il tempo di risposta, ma non causa l'ottenimento di valori di misura non affidabili.

Nessun avvelenamento del sensore da H₂S

L'H₂S gassoso causa la formazione sull'anodo delle celle di misura elettrochimiche di uno strato di solfito d'argento quasi insolubile, che rende inutilizzabili le celle stesse. Il polimero luminescente dell'LDO è resistente all'H₂S ed a numerose altre sostanze chimiche.

Il sensore può pertanto essere utilizzato senza problemi anche per le applicazioni più difficili.

Tempi di risposta rapidi

Il metodo ottico richiede soltanto che le molecole di ossigeno siano a contatto con il polimero ossigeno-sensibile. I tempi di risposta del metodo di misura ottico sono pertanto espressi in secondi.

Ottima sensibilità alle basse concentrazioni di ossigeno

La sensibilità dell'effetto di misura (modifica della durata della luminescenza/ variazione della concentrazione di ossigeno ($\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$)) aumenta man mano che la concentrazione di ossigeno diminuisce. Il principio di misura fornisce pertanto una risoluzione particolarmente elevata nel range di misura basso.

Sensore robusto

Il cap è particolarmente resistente alle sollecitazioni meccaniche. In questo modo sono escluse rotture delle membrane durante il funzionamento o mentre l'utente sta eseguendo interventi di manutenzione.

Lunga vita operativa del sensore

La luce d'eccitazione blu ad impulsi garantisce non solo un'intensa luminescenza ma anche una vita operativa estremamente lunga del sensore. Grazie all'ottima esperienza nel lungo periodo, HACH LANGE fornisce una garanzia di 24 mesi sul cap!



Fig. 7: Il sensore LDO funziona normalmente persino negli ambienti più difficili. L'entità della manutenzione richiesta è comunque minima.

**GARANZIA DI
24 MESI!**

Per eseguire una misura, il LED di misura trasmette un impulso di luce blu. Tale impulso, breve e ricco d'energia, produce un'eccitazione minima sul polimero chemi-luminescente ed assicura letture affidabili per ben oltre due anni!

I risultati di misura nella pratica

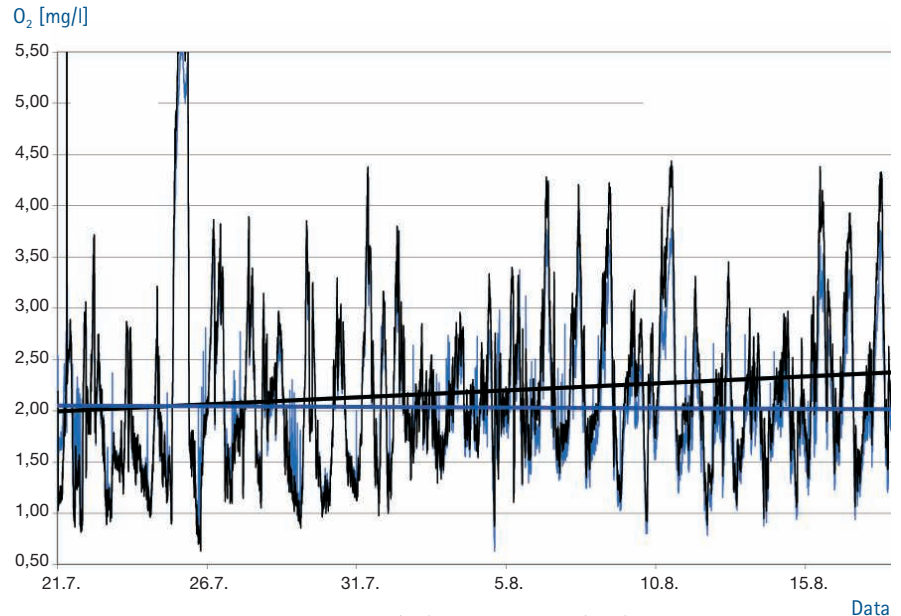


Fig. 8: Confronto tra sensore elettrochimico (blu) e sensore ottico (nero)

Il sensore LDO misura in maniera più affidabile rispetto ai sensori convenzionali e porta a elevati risparmi energetici.

Risultati di misura

La Figura 8 mostra i risultati di misura del sensore per ossigeno ottico unitamente a quelli di un sensore elettrochimico convenzionale, su un periodo di quattro settimane. La posizione di misura era la vasca di aerazione di un impianto di trattamento acque reflue civile.

L'ossigeno è regolato in base ai valori misurati dal sensore elettrochimico. Il controller imposta l'aeratore in modo che il valore misurato medio fornito dal sensore elettrochimico corrisponda al valore target desiderato. Se il sensore fornisce una lettura inferiore alla concentrazione reale, si ha una concentrazione di ossigeno troppo elevata nella vasca di aerazione, che non viene immediatamente rilevata nel circuito di controllo.

Nell'esempio in questione, le letture per difetto del sensore fanno sì che il valore medio della concentrazione di

ossigeno nella vasca di aerazione (rappresentato dalla linea retta nera) sia di 0,4 mg/l superiore alla media desiderata di 2 mg/l, dopo il periodo dato di quattro settimane. Tale differenza comporta svantaggi tecnici per il processo, quali presenza dell'ossigeno nella zona di denitrificazione. La concentrazione di ossigeno reale nella vasca da aerazione è indicata dal nuovo sensore ottico.

Concentrazioni di ossigeno inutilmente elevate nella vasca d'aerazione andrebbero evitate, in quanto negative ai fini dell'economia del processo. Secondo il foglio di lavoro ATV A 131 [1, 2], l'energia richiesta per aerare i fanghi attivi è:

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

dove

C_s : è la concentrazione di saturazione dell'ossigeno presunta e

C_x : è la concentrazione di ossigeno.

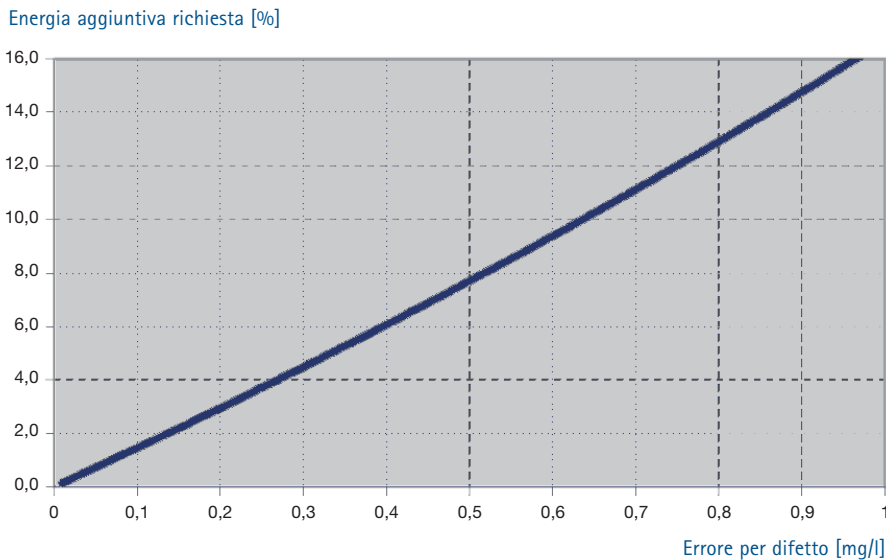


Fig. 9: Energia aggiuntiva richiesta a causa dell'errore per difetto nelle misure dell'ossigeno (basata su una concentrazione di ossigeno di 2 mg/l ed una concentrazione di saturazione di 9,0 mg/l)

Ne consegue che il fabbisogno energetico N_e , quindi, i costi dell'energia per la fornitura dell'ossigeno nella vasca di aerazione, aumentano al crescere della concentrazione di ossigeno C_x .

La Figura 8 mostra l'apporto di energia aggiuntivo attribuibile alle misure dell'ossigeno errate per difetto, presumendo una concentrazione di saturazione dell'ossigeno C_s di 9,0 mg/l ed una concentrazione di ossigeno target di 2,0 mg/l. Nell'esempio, il fatto che le misure indicassero che la concentrazione di ossigeno era di 0,4 mg/l inferiore a quella reale ha determinato un aumento dell'apporto di energia pari al 6 %.

Stante il fatto che un 60-70 % del consumo energetico degli impianti di depurazione è utilizzato per aerare i fanghi attivi, è chiaro che tali risultati errati per difetto andrebbero evitati in ogni caso.

Riepilogo

Le caratteristiche chiave del sensore ottico per ossigeno LDO HACH LANGE sono l'eccitazione ad impulsi mediante luce blu, di energia elevata ed il bilanciamento continuo del sistema di misura mediante un raggio di riferimento rosso. Tali caratteristiche fanno di LDO il sensore per ossigeno ideale, con un'accuratezza massima persino alle basse concentrazioni, valori misurati senza deriva stabili a lungo termine e minima manutenzione richiesta. Tutto quel che l'utente deve fare è sostituire il cap ogni due anni ed occasionalmente pulire il sensore. Conclusione: LDO supera i punti deboli dei sensori elettrochimici convenzionali ed è superiore agli altri sistemi ottici!



Fig. 10: Il sensore LDO è disponibile anche quale modello portatile per l'uso sul campo ed in laboratorio.

Bibliografia & specifiche tecniche

Bibliografia

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

Specifiche tecniche

Codice articolo	LXV416.99.00001
Descrizione	Sonda per ossigeno disciolto con cap sensore
Metodo di misura	Luminescenza, ottico
Eccitazione	Luce blu a impulsi
Calibrazione	Non necessaria
Intervalli di misura	0,1 – 20 mg/l (ppm) O ₂ ; 1 – 200% O ₂ saturazione; 0,1 – 50 °C
Accuratezza	± 0,1 mg/l O ₂ < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O ₂ > 1 mg/l
Riproducibilità	± 0,5% del valore finale dell'intervallo di misura
Tempo di risposta	T90 < 40 sec (20 °C), T95 < 60 sec (20 °C)
Intervallo di temperatura	0 – 50 °C
Sensore termico	NTC integrato, compensazione termica automatica
Cavo sensore	10 m cavo rinforzato con quick-disconnect plug
Flusso campione minimo	Non richiesto
Materiale	NORYL, acciaio inox 316
Misure L x D	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 pollici)
Garanzia	24 mesi sulla sonda ed cap del sensore
Kit di montaggio	In vasca, montaggio fisso o con catena; montato su binario; in-line su richiesta; in bypass

Soggetto a modifiche.

Servizi HACH LANGE



Servizio di assistenza continua per effettuare ordini o per richiedere informazioni.



Supporto tecnico e assistenza analitica attraverso il nostro personale altamente qualificato.



Ottimizzazione dei processi grazie al Trailer HACH LANGE.



www.hach-lange.it sempre aggiornato per informazioni, metodiche, offerte e anche per i vostri ordini!



Assistenza tecnica qualificata per mantenere il vostro sistema analitico sempre efficiente con contratti di manutenzione personalizzati.



Aggiornamenti e informazione costante ai nostri clienti via posta ed email.