



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Onlinesensor til måling af ozon i vand

MUDP-rapport

December 2017

Redaktion: Paw Petersen, OxyGuard

Tekst: Paw Petersen, OxyGuard

ISBN: 978-87-7120-901-3

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>1.</b>	<b>Indledning – Problemstilling</b>	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>Projektets aktiviteter</b>	<b>5</b>
2.1	Indledende teknisk udredningsfase	5
2.2	Udvikling af ozonsensor	5
2.3	Test af ozonsensor	5
<b>3.</b>	<b>Indledende teknisk udredning</b>	<b>6</b>
3.1	Litteraturstudie	6
3.2	Anbefalinger til ny ozonsensor	6
3.3	Udvælgelse af sensorchip og indledende afprøvning	7
3.4	Opbygning af ozonlaboratorie hos OxyGuard	8
<b>4.</b>	<b>Udvikling af ozonsensor</b>	<b>11</b>
4.1	Tilkoblet udstyr	11
4.2	Udvælgelse af membran	13
4.2.1	Forsøgsopstilling	13
4.2.2	Fugtmålinger over membranen	17
4.2.3	Resultat af ozonmålinger over membranen	17
4.3	Udvikling af sensorprototype	19
<b>5.</b>	<b>Test af ozonsensor</b>	<b>22</b>
5.1	Test med ozon i luft	22
5.2	Test med opløst ozon	22
5.3	Test af OxyGuards sensorprototype mod referencemåling i vand hos DHI	23
5.4	Konklusioner fra test af sensorprototypen	25
<b>6.</b>	<b>Konklusioner fra projektet</b>	<b>26</b>

# 1. Indledning – Problemstilling

Ozon, med sin høje oxidationsevne, bliver brugt til en række formål i vandbehandlings-applikationer. Til produktion af drikkevand fra overfladevand kræves fjernelse af partikler, naturligt organisk materiale (NOM), mikroorganismer og eventuel forekommende kemiske forurenninger. Ozongas tilsættes hovedsageligt for at oxidere NOM, dvs. for at fjerne farven fra humusstoffer og gøre dem mere biologisk nedbrydelige i det efterfølgende filter. Ozon bruges også for at forbedre effektiviteten af kemiske fældningsprocesser.<sup>1</sup> For eksempel er brugen af ozon ganske udbredt på norske overfladevandværker, der typisk behandler humusrigt vand.

Ozon desinficerer ved at trænge ind i mikroorganismene og oxidere vitale celledele. Ozon kan bl.a. inaktivere parasitter, der ellers tåler høje koncentrationer af klor. På grund af den høje reaktivitet er den aktive ozonkoncentration og opholdstiden i vand (sk. Ct-værdi) svær at styre<sup>2</sup>. Det har ledt til eksempler af utilstrækkelig desinfektion og sygdomsudbrud.<sup>3</sup> Omvendt vil en overdosering føre til en unødigt stor dannelse af biprodukter, for eksempel bromat (som muligvis er carcinogen) fra naturligt forekommende bromid. Evnen til at måle ozon i vand er dermed afgørende for at styre processen.<sup>4</sup>

Ozonkoncentrationen i vand måles normalt med kolorimetri, elektrokemi eller UV absorption. De kolorimetriske metoder forbruger kemikalier og er ikke eget til en onlinemåling med hurtig responstid. Elektrokemiske metoder bestemmer ozonkoncentration ved at måle den strøm, som genereres, når ozon reagerer på katoden. Denne måling er dog ikke specifik for ozon, men vil måle alle de tilstedeværende oxidanter som fx. klor. En tredje metode til måling af ozon baserer sig på UV absorption, men her er problemet, at organisk materiale absorberer i samme bølglængdeområde som ozon<sup>5</sup>. De ozonsensorer, som findes på markedet i dag, benytter sig mest af amperometriske eller spektroskopiske målinger og er tilgængelige i vidt forskellige måleområder og præcision<sup>6</sup>.

De ozonsensorer, som findes på marked i dag til måling i vand, er typisk dyre (>50.000 DKK) og har egenskaber som gør, at de ikke er optimale til procesovervågning. Det er projektets formål at udvikle en prisbillig og robust online-ozonsensor med tilstrækkelig kort responstid.

---

<sup>1</sup> Camel, V. & Bermond, A. (1998) Review paper – The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Research* 32 (11), pp. 3208-3222.

<sup>2</sup> Ødegaard, H., S. Østerhus and E. Melin (2009). Optimal desinfektionspraksis fase 2. Rapport 169, Norsk Vann

<sup>3</sup> SMI (2011) Cryptosporidium i Östersund - Smittskyddsinstitutets arbete med det dricksvattenburna utbrottet i Östersund 2010–2011. Smittskyddsinstitutet, Solna, Sverige

<sup>4</sup> Wang, D., S. Li and X. Zhou (2013). "Control-oriented modeling and real-time control for the ozone dosing process of drinking water treatment." *Environmental Science and Technology* 47(5): 2197-2203.

<sup>5</sup> J. Majewski (2012) Methods for measuring ozone concentration in ozone-treated water, *Przeglad elektrotechniczny*, 88, pp253-55

<sup>6</sup> Orellana, G., et al. (2011) Online Monitoring Sensors, *Treatise on water Science*, vol. 3 (revised 2013), pp. 221-261

## 2. Projektets aktiviteter

### 2.1 Indledende teknisk udredningsfase

Der blev gennemført et litteratur- og markedsstudie med indhentning af viden om den seneste udvikling inden for måling af ozon i vand, hvilke ozonsensorer der findes på markedet, samt hvorvidt der findes patentmæssige eller lignende forhindringer, som projektet skal undgå. Der blev udarbejdet en opstilling af brugerkravene til sensoren. På baggrund af dette blev de **mest lovende teknikker udvalgt** for det videre arbejde. Der blev desuden foretaget en **indledede afprøvning** i laboratoriet for at bekræfte egnetheden af de valgte teknologier samt præcisere, hvor videreudvikling er ønskelig.

### 2.2 Udvikling af ozonsensor

I denne arbejdsopgave blev de sensorteknikker-/teknologier, som var udvalgt i arbejdsopgave 1, videreudviklet og integreret. Målemetoder, der tillader praktisk brug i et online ozonmålesystem, som opfylder de opstillede brugerkrav, udarbejdes og vurderes. For at sensoren skal kunne kommercialiseres, vil de forskellige komponenters pris og tilgængelighed indgå som en vigtig faktor.

### 2.3 Test af ozonsensor

I denne arbejdsopgave vil ozonsensoren fremstillet i arbejdsopgave 2 blive testet i laboratoriet på DHI, og egenskaberne vil blive sammenlignet med de brugerkrav, der er opstillet i arbejdsopgave 1 og 2. Sensoren vil blive testet i forskellige typer af vand, som fx. indeholder humus. Sensorens responstid og nøjagtighed vil blive testet under forskellige nærmere definerede procesforhold, fx. temperatur og hydrauliske betingelser.

# 3. Indledende teknisk udredning

## 3.1 Litteraturstudie

Resultaterne af litteraturstudiet, som er ret omfattende, opsummeres herunder. Studiets anbefalinger til en ny ozonsensor er gengivet i næste afsnit.

Ud af de 12 sensorer, som er sammenlignet i studiet, er tre baseret på UV absorption, mens de resterende ni er baseret på enten amperometriske eller polarografiske målemetoder.

Der er også stor forskel på måleområder og præcision for de forskellige sensorer. Generelt kan de fleste sensorer måle op til 10 mg/l; dog er der nogle, som kun kan måle op til 2 mg/l, mens andre kan måle op til 40 mg/l. Præcisionen varierer - fx angiver en producent en nøjagtighed på 5 %, mens en anden påstår, at deres sensor kan måle med en præcision på 0,2 %. Responstiden for de forskellige amperometriske sensorer ligger mellem 30 og 90 sekunder for opnåelse af 90% af signalet. For den ene UV sensor, som der er fundet responstid på, ligger denne på 99% af signalet på 60 sekunder. Den anbefales anvendt til mikroelektronik-industrien, hvor der ikke er organisk materiale i vandet. Det var også den dyreste sensor.

Der er sendt prisforespørgsler til producenterne, og der er modtaget svar fra halvdelen. Priserne ligger mellem 5.000 og 180.000 kr. De to dyreste sensorer på henholdsvis 90.000 og 180.000 kr. er UV baserede. Den dyreste elektrokemiske sensor koster ca. 22.000 kr., mens den billigste koster ca. 5000 kr. Det er ikke umiddelbart muligt at forklare de meget store prisforskelle. En mulig forklaring kan være forskel i responstid, nøjagtighed, målestabilitet og generel robusthed.

## 3.2 Anbefalinger til ny ozonsensor

Der findes allerede mange ozonsensorer på markedet, hvoraf de fleste er baseret på elektrokemiske måleprincipper. Disse sensorer kan fås til meget forskellige priser. Såfremt en ny sensor skal bygges på dette princip, skal den være væsentligt bedre end de eksisterende og til en konkurrencedygtig pris på mindre end 20.000 kr.

Der findes tre UV baserede sensorer på markedet, og de er meget dyre. Hvis det lykkes at lave en forholdsvis billig og stabil sensor baseret på UV, vil den kunne skille sig ud fra de andre på markedet.

Endelig kan sensoren selvfølgelig bestå af en helt tredje teknologi. Den kunne være baseret på semikonduktorteknologi. Et europæisk forskningsinstitut har udviklet prototyper med denne teknologi og ville gerne indgå i et samarbejde. En fjerde mulighed kunne også være at bruge en teknologi, hvor ozonen er stripet fra vandet og koncentrationen af ozon målt i gasfasen.

I forhold til de eksisterende sensorer skal den nye sensor som minimum have den samme eller helst lavere responstid, dvs. 90% af signalet skal opnås inden for 30-90 sek.

Mht. til måleområdet vurderes det på baggrund af brugerundersøgelsen, at en maks. koncentration på 10 mg/l er tilstrækkelig. Til brug i drikkevand på vandværker med ozonbehandling vil en nedre detektionsgrænse på 0,05 mg/l være tilstrækkelig.

Hvis den også skal bruges som alarmsensor for fisks eksponering i akvakultur, skal den kunne måle ned til 0,001-0,002 mg/l, da højere koncentrationer er skadelige for fiskene. Dette er et meget lavt niveau og ikke muligt med de sensorer, som findes på markedet i dag. Alternativt skal ozonsensoren til akvakultur kun bruges til styring ved ozontilsætning, hvor en detektionsgrænse på 0,1 mg/l vil være tilstrækkelig, da en efterfølgende UV belysning af vandet kan benyttes til at sikre, at fiskene ikke bliver udsat for ozon.

DHI's anbefaling var at undersøge samarbejdsmuligheder vedrørende semikonduktorteknologi, og om det kan betale sig at kommercialisere denne teknologi. Såfremt dette ikke er en mulighed, anbefales det at undersøge muligheden for at lave en sensor baseret på UV teknologi kombineret med en lyskilde bestående af optiske fibre.

### **3.3 Udvalgelse af sensorchip og indledende afprøvning**

Besøg hos det europæiske forskningsinstitut har vist en del om forsøg med metoden og om praktiske muligheder for anvendelse, udvikling og afprøvning af teknologien samt sensorer baseret på teknologien. Det viste sig, at sensoren har et bredt måleområde, og på daværende tidspunkt blev det vurderet, at denne sensor havde største mulighed for anvendelse og videreudvikling.

Der er opnået en samarbejdsaftale, således at OxyGuard kan anvende og videreudvikle teknologien hen mod praktiske sensorer til måling af ozon i drikkevand samt i de lavere koncentrationer, som findes i akvakultur. Forhandlinger, besøg og udarbejdelse af aftalen var en ret langvarig proces, som har forlænget denne del af projektet med ca. 6 måneder i forhold til det forventede. Den færdig samarbejdsaftale var først helt på plads i efteråret 2016.

Man erfarede bl.a. undervejs, at sensorerne fremstilles enkeltvis i hånden. Derfor var det kun muligt for OxyGuard at skaffe et enkelt eksemplar. Et præliminær sæt udstyr (hardware) til brug ved test af sensoren blev designet og bygget. Væsentlige elementer af denne hardware består af en styreenhed til at forsyne og styre sensoren samt udstyr til at modtage målesignalet fra sensoren.

Det skulle sikres, at slutresultatet af projektet er et praktisk målesystem til måling af ozon i vand. Til præsentation, lagring og viderebehandling af målinger skal udstyret være kompatibelt med udstyr, som anvendes henholdsvis på anlæg til drikkevand samt i akvakultur. OxyGuard har derfor i løbet af projektet videreudviklet en ny enhed til OxyGuard Pacific systemet. Da Pacific udstyr primært er designet til akvakulturbrug, er denne ny Pacific enhed designet således, at den er kompatibel med de typer udstyr, som anvendes på anlæg til drikkevand.

Det resulterende udstyr, dvs. en sonde med ozonsensor og eventuelle andre sensorer, en Pacific enhed til forsyning og modtagelse af signalet eller signaler fra sonden samt software til behandling af disse og til videretransmission af resultatet, vil udgøre et integreret system til måling af opløst ozon.

Til at afprøve det præliminær hardware og sikre, at den ene modtagne sensor ikke ville blive beskadiget ved at blive forbundet til hardwaren, blev der indkøbt en sensor fra en anden fabrikant til at fungere som testsensor. Denne sensor har lignende karakteristikker og anvender et lignende måleprincip. Test på den alternative sensor viste, at hardwaren var i orden. Den modtagne sensor blev herefter forbundet til hardwaren. Det viste sig, at en forbindelse til den interne måledel af sensoren manglede, og sensoren virkede derfor ikke. Det var ikke muligt at bestemme, hvorvidt sensoren blev beskadiget under indpakning og transport, eller om skaden var sket hos OxyGuard.

Man besluttede derfor at fortsætte forsøgene med den alternative sensor. Denne sensor har et lidt mindre måleområde, men da den skal bruges på opløst ozon, hvor ozonkoncentrationerne

er mindre end hvis der skulle måles i gas, havde dette ikke afgørende betydning. Da den alternative sensor bruger det samme måleprincip, kan man altid vende tilbage til den oprindelige sensorchip. De forsinkelser, som allerede var indtruffet i projektet, tillod ikke yderlige forsinkelser, og det var derfor vigtigt at fortsætte med udvikling af hardwaren samt testfaciliteterne. Man besluttede også at sørge for, at eventuelt sensordesign, hardwaredesign mm. skulle foretages således, at den oprindelige sensorchip stadig kunne anvendes i udstyret.

### 3.4 Opbygning af ozonlaboratorie hos OxyGuard

Til at foretage de nødvendige test og afprøvninger var det påkrævet, at OxyGuards laboratorie til målinger i væsker blev ombygget og optimeret til arbejdet med ozon og ozonopløsninger. Blandt andet skulle der foretages test med styrede koncentrationer af opløst ozon. Dette omfatter produktion af ilt, omdannelse af ilt til ozon, opløsning af ozon i vand på en kontrolleret måde samt blanding af ozonholdigt og ikke ozonholdigt vand for at opnå styrede koncentrationer af opløst ozon.



Figur 1 Dual Beam Ozone Monitor BMT964 BT

Der er indkøbt to ozonmålere. Den ene er en BMT964 BT ozon analyzer til målinger i  $\text{gram/m}^3$  i gas. Den anden er en Dual Beam ozon monitor fra 2B technologies (vist her). Denne måler lave koncentrationer ozon i ppb området.





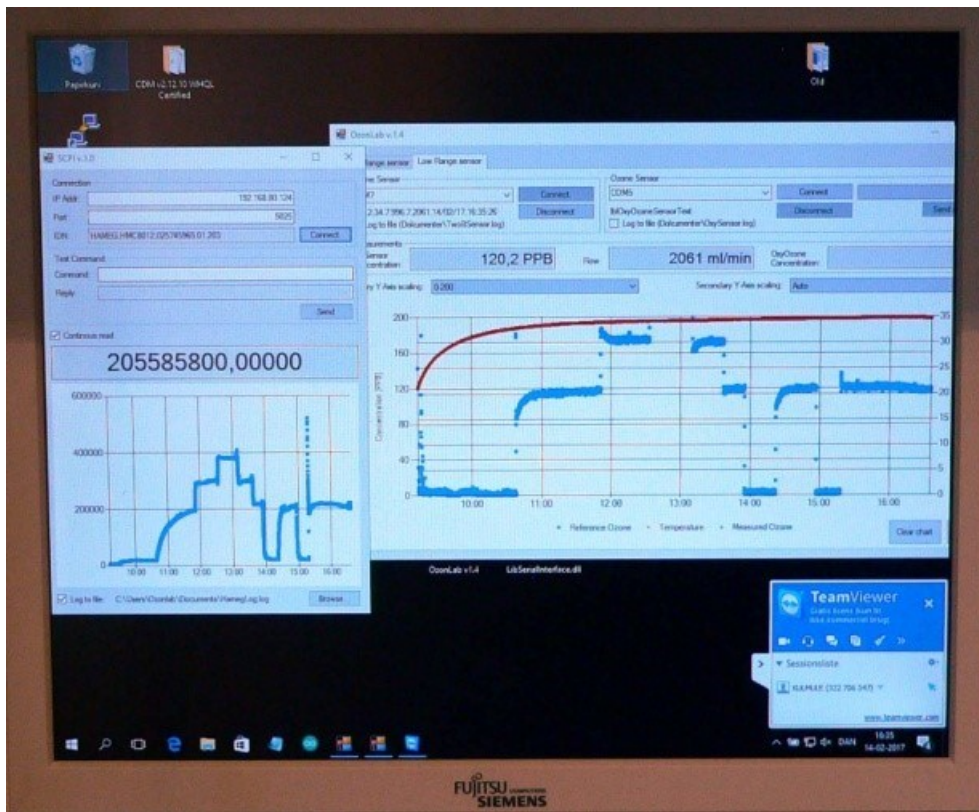
Figur 2 PSA Iltgenerator etableret i laboratoriet

Der er etableret to kilder til ilt i laboratoriet. Den ene er en gasflaske med ren ilt. Den anden er en mindre PSA iltgenerator, som kan levere ilt af lidt mindre renhed i lighed med det, som anvendes mange steder, særligt i akvakultur. Denne generator er vist ovenfor.



Figur 3 BMT Ambient Ozone Simulator

Til at generere ozon er der etableret tre muligheder. Den ene anvender en plasma lysbue, hvor en elektriske afladning genererer ozon. En anden kilde bruger en UV lampe. Den tredje er en BMT ambient ozone simulator, som kan generere forskellige koncentrationer af ozon, alt efter hvad den er indstillet til.



Figur 4 Testresultat vist på PC monteret i laboratoriet

Testresultaterne optages på en PC, som er indkøbt til formålet. PC skærmen, som vises ovenfor, er monteret på væggen i laboratoriet

Herudover er der indkøbt tre gas-flowmålere, som kan indsættes efter behov. Et mindre kammer er etableret, hvor materialer kan placeres til test af, i hvilken grad de påvirkes af ozon. Til begrænsning af ozonudslip til omgivelserne anvendes et andet kammer. Dette indeholder en katalysator, som nedbryder ozon, således at ozon kan fjernes fra gassen.

En stinkskab er indkøbt. Dette er koblet til udsugningsanlægget på OxyGuards domicil. Yderligere forsøg - særligt dér, hvor der måles i vandige opløsninger i åbne beholdere - foretages i dette skab.

## 4. Udvikling af ozonsensor

OxyGuard har nu 30 års erfaring i udvikling, fremstilling og markedsføring af udstyr til måling, overvågning og styring af forskellige vandkvalitetsparametre. Det har fra starten af projektet været klart, at de største udfordringer i dette projekt ligger i sensoren fremfor i det tilkoblede udstyr. Udvikling og design af sådant tilkøbt udstyr er dog en meget vigtig del af projektet, da optimale karakteristika vil give resultatet største mulig anvendelighed og være til gavn for alle de involverede parter.

### 4.1 Tilkøbt udstyr

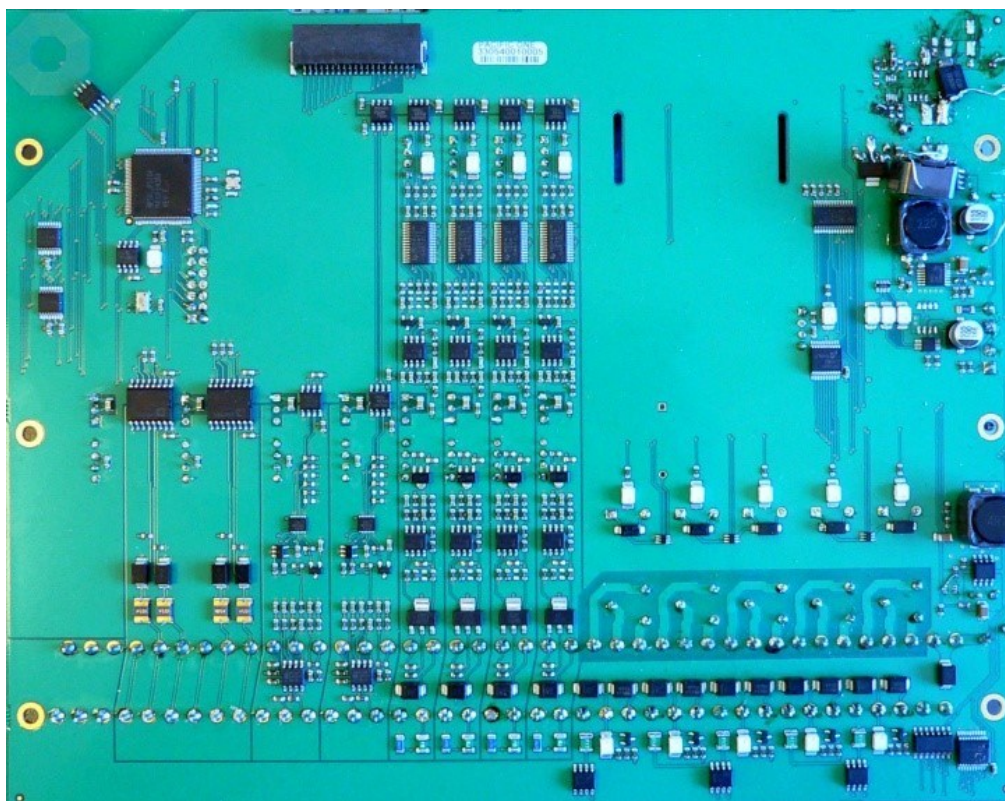
OxyGuard har valgt, at det tilkoblede udstyr skal være en del af OxyGuard Pacific systemet. OxyGuard Pacific er et processtyringssystem specielt designet til akvakulturindustrien og lignende brug, hvor vandkvalitet er vigtigt. Små systemer kan bruges til grundlæggende måle- og overvågningsopgaver, avancerede systemer kan styre hele installationen på en vandværk, fiskeopdræt, udklækningssted (hatchery) eller lignende. Systemet er således meget alsidigt og derfor særligt velegnet til opgaven.

Det mindste Pacific system består af en Pacific Main Unit. Denne enhed har et touch-screen display som operatørinterface, indgange til visse sonder, relæudgange samt on/off ind- og – udgange. Andre enheder med forskellige muligheder for forbindelse af sonder, indgangssignaler samt udgangssignaler kan tilkobles efter behov. Til større systemer kan flere Pacific Main Unit systemer med tilhørende enheder kobles sammen. Commander Pacific software og computerinterface kan tilføjes for at danne et Commander Pacific system, hvor alt kan ses og styres fra computeren. På de enkelte Pacific Main Unit'er kan man til gengæld observere og kontrollere det, som er forbundet til netop det pågældende undersystem. Pacific softwaren har også forskellige industriprotokoller således, at den kan passe sammen med andre PLC systemer.

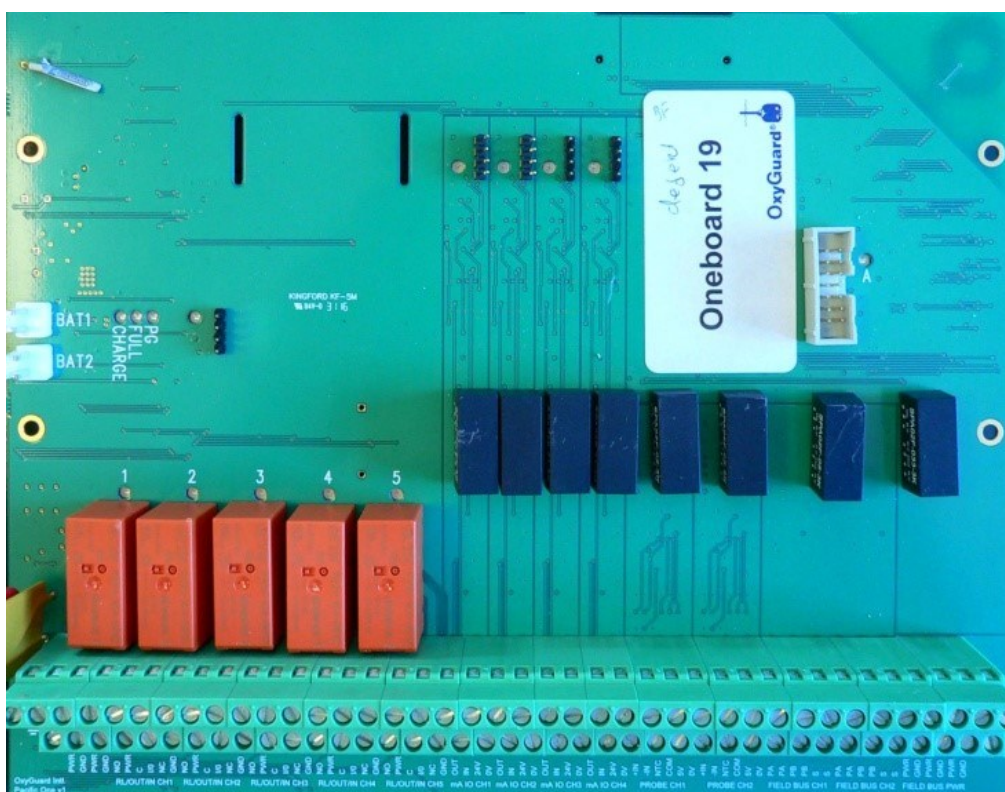
Opgaven her har således været at konstruere en Pacific enhed, velegnet til at udføre en ozonmåling som anvender den sonde, der bliver udviklet, og sende et målesignal til eller styre det udstyr, som almindeligvis vil findes i forbindelse med anvendelse af ozon - både i drikkevandsanlæg og i akvakultur.

Det skønnes, at en enhed med 5 relæudgange, 5 on/off kanaler til ind- eller udgange, 4 analoge (4-20 mA) ind- eller udgange og 2 sondekanaler vil være optimal til formålet. For største fleksibilitet skal enheden kunne fungere som et helt selvstændigt system med eget touch-screen display.

Elektronikken blev designet og det trykte kredsløbskort, som vises nedenfor, blev produceret og afprøvet.



Figur 5 Pacific kredsløbskort udviklet til projektet - bagside



Figur 6 Pacific kredsløbskort udviklet til projektet - forside

Dette kort anvender den samme touch screen display enhed som Pacific Main Unit. Sondekana-  
 lerne har 5V forsyningsudgange, som kan anvendes til at forsyne ozonsensorerne, samt

terminaler til temperaturfølere, der kan anvendes, såfremt temperaturkompensering for sensorens temperatur er påkrævet. Om nødvendigt kan andre kompenseringssignaler, fra andre målesonder eller lignende, kobles til mA indgangene efter behov.

Yderlige test og produktionsmodning af denne enhed vil finde sted.

## 4.2 Udvælgelse af membran

Det næste trin i projektet var at udvikle en online-sonde - eller målekammer - som kan indeholde sensoren. Da både den alternative sensor og den oprindelige sensorchip måler ozon på gasfasen, skulle der anvendes et design, hvor sensoren er monteret bag en membran, som tillader gas at diffundere igennem, men som holder vandet tilbage.

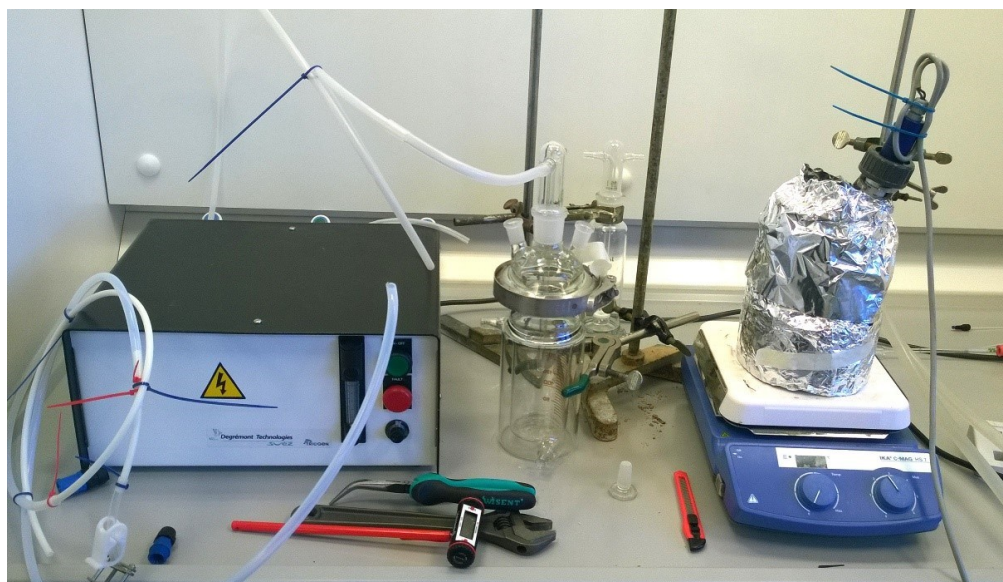
Som led i denne proces blev flere typer membranmaterialer testet af DHI for deres egnethed til opgaven, dvs. testet for hvor diffusionsåbne de er for ozon. Af de materialer, der blev sendt til DHI, var kun én type egnet. Denne type membran er brugt i alle yderlige test og forsøgsopstillinger.

Test af membranen er beskrevet i de følgende afsnit.

### 4.2.1 Forsøgsopstilling

En forsøgsopstilling til karakterisering er blevet opbygget til projektet i DHI's laboratorium i Aarhus. Opstillingen omfatter laboratorieudstyr til referencemåling af ozon i vand samt en forsøgsopstilling til referencemåling af ozon i en lukket kreds (flowcelle), dvs. i luften bag den membran, som adskiller vandfasen fra sensoren.

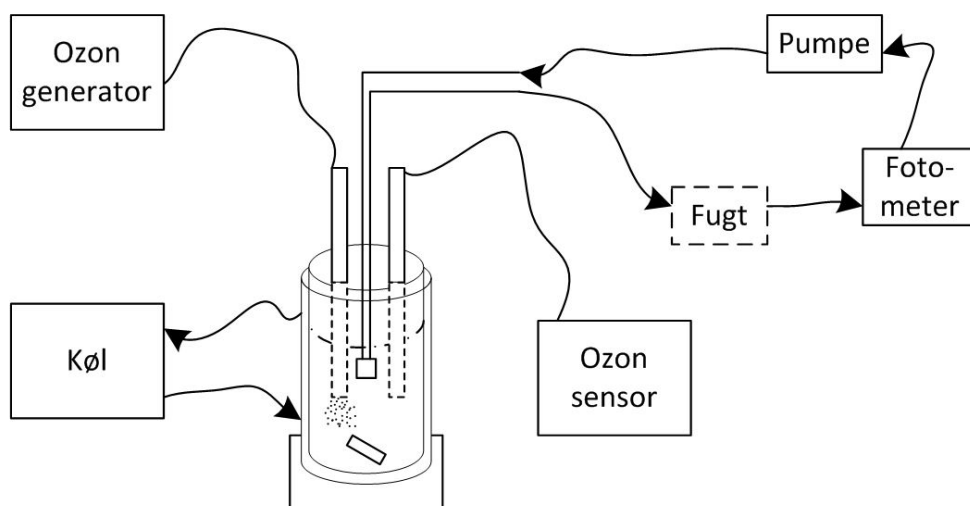
Den forsøgsopstilling, der blev brugt til disse indledende forsøg, var delt op i to. Den første del foregik i stinkskab, hvor selve den vandige ozonopløsning blev lavet, se Figur 7. Den anden halvdel bestod af en opstilling til test af membraner i de speciallavede membranhus. Gasfasen blev ført til en 1 cm kvarts flowcelle i spektrofotometeret, se Figur 8. En principskitse af opstillingen kan ligeledes ses på Figur 9.



Figur 7: Del af opstillingen, hvor ozonopløsningen genereres (DHI, Aarhus).

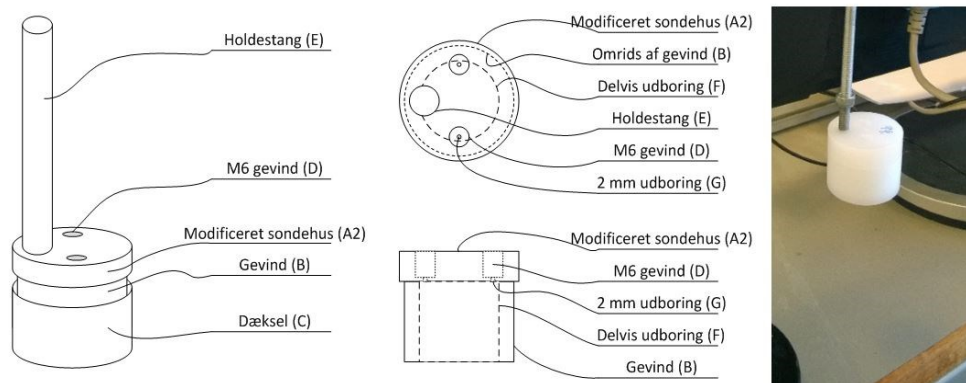


Figur 8: Del af opstillingen, hvor der kan måles på gasfasen (DHI, Aarhus).



Figur 9: Principskitse af opstillingens dele. Membranhuset er rektangleret i midten. Ved gennembobling af ozon fjernes kredsløbet med membranhuset. Ved test af membraner fjernes ozongeneratoren.

Det membranhus, der bruges til at fastholde membranerne under testene, er baseret på et standard membranhus fra OxyGuard, men det er blevet ombygget således, at det er muligt at måle på gasfasen i et spektrofotometer. Membranhuset består af en hul cylinder, der er lukket i den ene ende, og hvor der i den anden ende er et udvendigt gevind til den åbne hætte, som skal fastholde membranen vha. en O-ring. I den lukkede ende er der boret to huller med M6-gevind, som er udboret til 2 mm. Denne udboring muliggør prøvetagning af gasfasen, se Figur 10. Desuden er der boret endnu et hul til en gevindstang, så det er muligt at fastholde membranhuset i den ønskede position.



Figur 10: Til venstre vises en skitsetegning af membranhuset og til højre et eksempel på et produceret membranhus.

Membranerne til forsøgene er leveret af OxyGuard og er udvalgt på baggrund af deres erfaringer. Membranerne er listet med nummer og OxyGuards betegnelse i Tabel 1 herunder. Rækken af flowceller med de testede membraner ses i Figur 11.

Tabel 1: Oversigt med benyttede membraner

Nummer	Membran navn
0.	M863
1.	M692
2.	M792
3.	M234
4.	M492
99.	Ingen membrane*
* Tomt membranhus, uden membran	



Figur 11: Række af flowceller med de testede membraner.

For at måle, hvor meget fugt der evt. skulle passere henover membranerne, er der i gasfasekredsløbet indsat en fugtsensor (S+S, Hygrasgard RPFTF-25-U). Denne sensor er bygget ind i et sensorhus for at kunne holde systemet lukket. Da det ikke kan garanteres, at fugtsensoren kan holde til at blive udsat for ozon, er denne kun en del af kredsløbet, når fugtigheden måles. Sensoren er en kombineret fugt- og temperatursensor. Sensoren monteret i sensorhuset kan ses på Figur 12.



Figur 12: Kombineret fugt- og temperatursensor monteret i sensorhuset.

Den pumpe, der bruges til at cirkulere gasfasen fra membranhuset via fugtsensoren til flowcellen, er en specialbygget membranpumpe med trinløs flowregulering fra Mikrolab (Aarhus). Pumpen er udmålt til at kunne levere 1,8 mL/min ved højeste hastighed. Dog kan flowet afhænge af, hvordan kredsløbet er sammensat, fx længden af slangerne. For at kunne måle ozonkoncentrationen i gasfasen bruges der en kvarts flowkuvette med 10 mm lysvej. Ved at bruge en flowkuvette er det muligt at lave tidsscan på den cirkulerede gasfase og dermed fange tidslige variationer. Flowkuvettens dødvolumen udgør 0,72 mL.



Til at kontrollere ozonkoncentrationen i væsken sideløbende med målingerne i gasfasen bruges en kommerciel amperometrisk Jumo sensor (type 202630). Den har et måleområde på 0-10 mg O<sub>3</sub>/L.

#### 4.2.2 Fugtmålinger over membranen

For at undgå, at fugtsensoren tog skade af ozonen, blev disse tests foretaget, inden vandet blev gennemboblet med ozon.

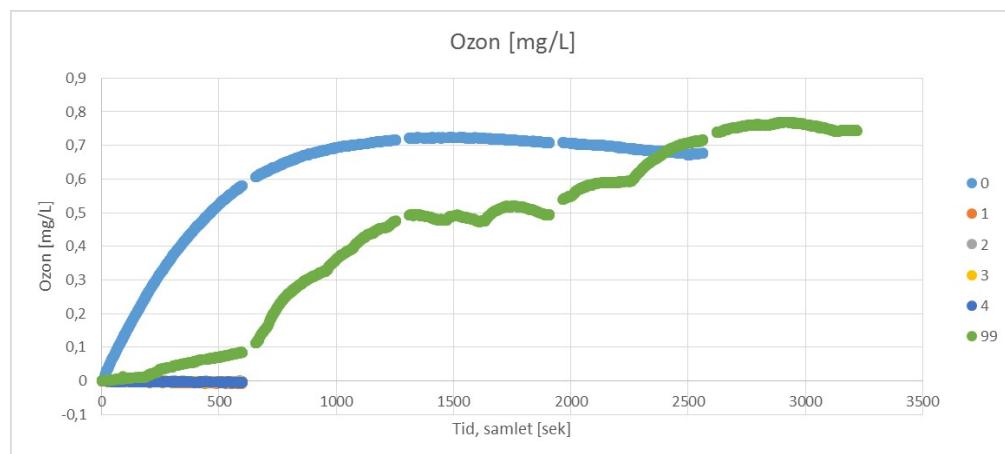
Først nulstilles kredsløbet ved at flushe systemet med luften i laboratoriet til stabil fugtighed. Herefter lukkes kredsløbet, og det kontrolleres, at fugtigheden stadig er stabil. Herefter blev membranhuset sænket ned i det ozonfrie vand. Når luftfugtigheden igen var stabil, blev denne noteret sammen med temperaturen. Til sidst blev der lavet en nulmåling uden en membran monteret i membranhuset, dvs. "membran nummer 99".

Ved 2°C grader var damptrykket så lavt, at ingen ændring af luftfugtigheden bag membranen blev observeret. Ved 20°C sås en lille stigning i fugtindholdet; dog er der for membran 0 sket en stigning på 70,6%. Denne stigning ses ikke ved målingen uden membran, hvilket må betyde, at der ved brugen af membran 0 skal tages højde for et øget fugtindhold ved design af den bagvedliggende sensor.

#### 4.2.3 Resultat af ozonmålinger over membranen

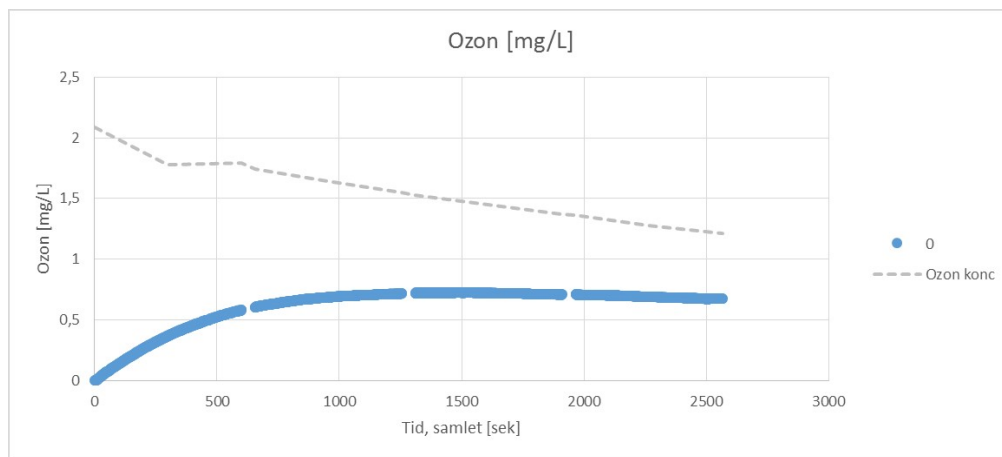
De følgende grafer viser ozonmålingerne udført henholdsvis med de fem forskellige membraner og uden membran. Forsøgene er udført ved en vandtemperatur på 2°C. Startkoncentrationen for ozon var omkring 2 mg/L. Ozonkoncentrationen i bægerglasset blev løbende aflæst på Jumo sensoren.

På Figur 13 herunder er de 6 målinger samlet for at kunne sammenligne dem. Det ses tydeligt, at membran 0 er den eneste af de fem membraner, som er permeabel for ozon. Cellen uden membran reagerede langsommere end cellen med membran 0. Der er ingen umiddelbar forklaring på dette.



Figur 13: Ozonmålinger udført ved 2°C. Der er kun respons ved membran 0 og uden membran (99). Bemærk, at målingerne for membran 1-4 kun er foretaget i 600 sekunder.

Herunder er målingen for membran 0 vist (Figur 14). Ozonkoncentrationen i gasfasen stiger op til ca. 0,75 mg/L for derefter at falde, hvilket skyldes den faldende mængde ozon i vandet. Mellemrummene i kurven skyldes korte tidsserier på spektrofotometeret à 600 sekunder.



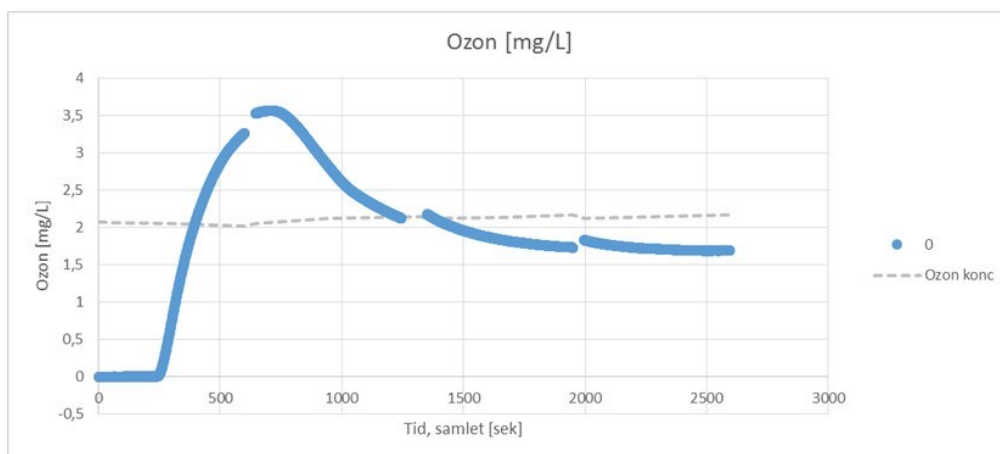
Figur 14: Ozonmålinger udført ved 2°C. Her vist for membran 0 sammen med den aflæste ozon koncentration i vandet. Der ses en fin respons på ozon med denne membran.

For at måle den uhindrede overgang af ozon til gasfasen inde i membranhuset blev der også lavet en måling uden membran (nr. 99). Denne er målt over fem tidsskan à 600 sekunder, se Figur 15. Mængden af ozon i vandet er aflæst løbende og er også vist på figuren. Kurveforløbet for opbygningen af ozonkoncentrationen i gasfasen er noget ujævn sammenlignet med forløbet for membran 0. Årsagen hertil er ukendt, men er ikke undersøgt nærmere.



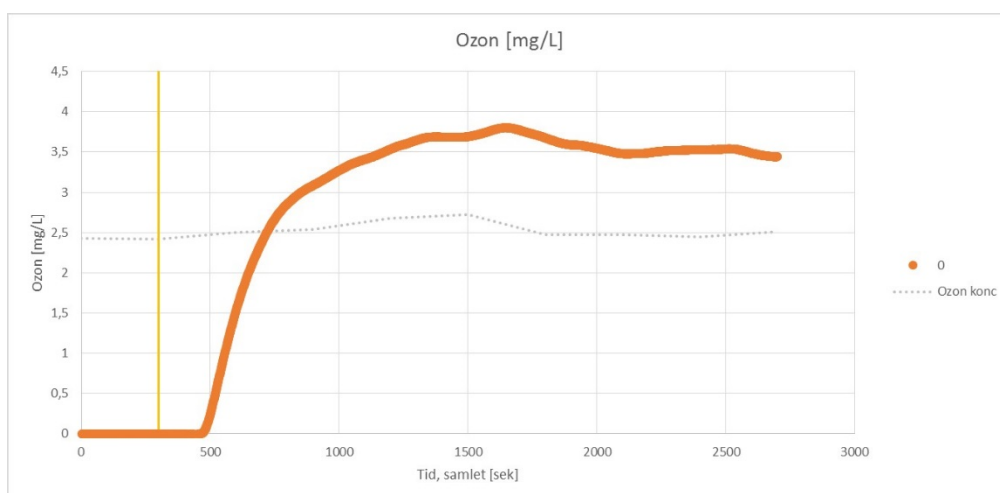
Figur 15: Ozonmålinger udført ved 2°C. Her vist uden membran (99) sammen med den aflæste ozonkoncentration i vandet. Som forventet er der en respons fra ozon.

Også ved 20°C var kun membran 0 gennemtrængelig for ozon (Figur 16). Ozonkoncentrationen i gasfasen steg op til ca. 3,5 mg/L for derefter at falde til et niveau på ca. 1,6 mg/L. Mellemrummene i kurven skyldes korte tidsskan på spektrofotometeret, som er anvendt til referencemåling. For membran 1 til 4 blev der lavet et tidsskan à 900 sekunder, uden at der kom nogen respons på ozon.



Figur 16: Ozon målinger udført ved 20°C. Her vist membran 0 sammen med den aflæste ozon koncentration i vandet. Som forventet er der et respons fra ozon

Da den indledende måling ved 2°C for membran 0 blev foretaget uden en fastholdt ozonkoncentration i vandet, er denne gentaget med gennembobling. Resultaterne af dette forsøg kan ses på Figur 17 herunder. Her opnås en koncentration i gasfasen på omkring 3,5 mg/L ved en væskekoncentration på 2,5 mg/L. Den grå stiplede linje viser ozonkoncentrationen i vandet, og den lodrette gule streg viser hvornår membranhuset blev nedsænket i vandet.



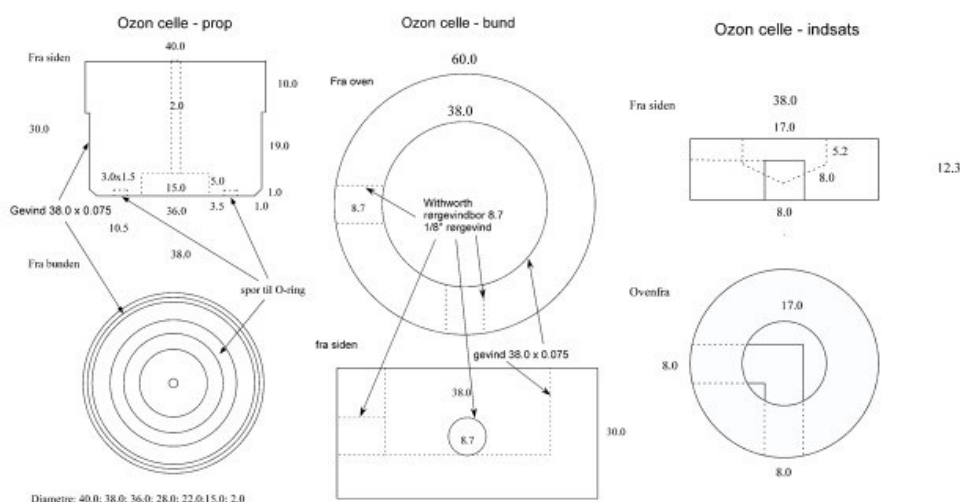
Figur 17: Gentagelse af ozonmålinger for membran 0 udført ved 2°C, men under samme betingelser som ved 20°C. Her vist med den aflæste ozonkoncentration i vandet. Den gule linje viser nedsænkningstidspunktet. Som forventet er der en respons fra ozon.

Ud af de fem testede membraner ses det tydeligt, at membran nummer 0 er den eneste, som er permeabel for ozon. Membran nummer 0 vil derfor være egnet som membran til en ozon-sensor. Dog skal det bemærkes, at denne membran også er permeabel over for vanddamp, og der skal derfor tages højde for dette i design af sensor.

### 4.3 Udvikling af sensorprototype

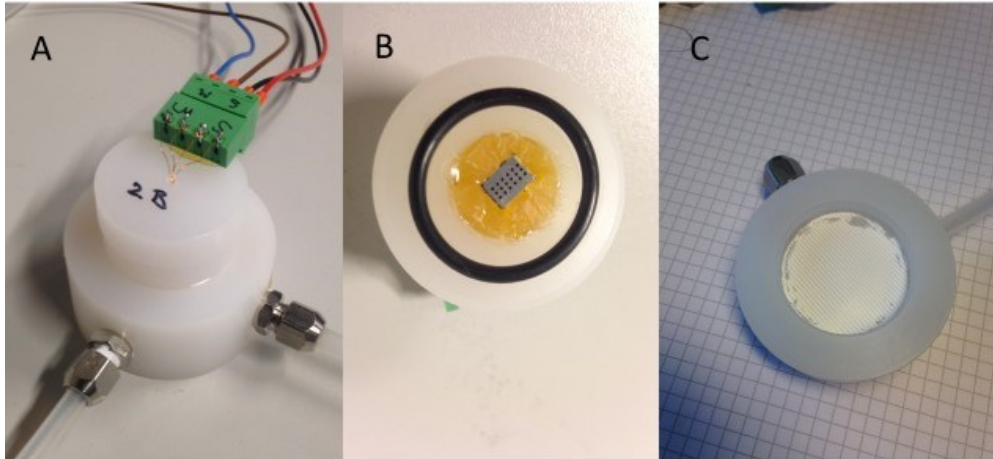
Præliminære forsøg blev foretaget med et målekammer, hvor sensoren var anbragt bag membranen, ovenpå et cylindrisk kammer, hvorigennem vandet - eller den gas, der blev målt på - strømmede. Det viste sig, at der er bestemte fysiske aspekter af designet, som af forskellige grunde har stor indflydelse på responstiden. Der blev derfor udviklet videre på målelammeret, og en type blev fremstillet med god responstid som beskrevet i det følgende afsnit

Den alternative ozonchip, som er en robust mikroelektro-mekanisk system (MEMS) sensor, blev indsat i en flowcelle (Figur 18 og 19) fremstillet i polyvinylidenfluorid (PVDF). Fire tynde dobbeltlakerede kobbertråde blev loddet fast på sensoren de relevante steder, således at en spænding på 5 V kunne påføres sensorens varmelement via to tråde, og den med O<sub>3</sub>-koncentrationen variable modstand kunne måles med de to øvrige. Sensoren blev anbragt i udhulingen i bunden af proppen, og kobbertrådene blev ført gennem et 2,0 mm hul og ud til toppen, hvor de blev loddet til en konnektør. Udhulingen i bunden af proppen blev udfyldt med varmelim af typen 3M Scotch-Wild 3738 TCQ<sup>7</sup>, hvor også MEMS-sensoren blev forankret således, at den lå i plan med bunden af proppen. En sort ozonbestandig O-ring blev anbragt i det tilpassede spor i proppens bund, efter at den var smurt med silikone. Cellebunden blev smurt med silikone hele vejen rundt i bundens kant, undtagen ved de to udgangshuller, og indsatsen blev anbragt med de udfræsede gange nedad således, at gangene var placeret ud for bundens huller. Kanten mellem indsats og bund blev også smurt, og to stykker membran på 38 diameter blev placeret ovenpå indsatsen. Den nederste var en forstærket membran. Til sidst blev proppen skruet fast i bunden, og to slangeholdere (tilkoblingsfittings) blev skruet ind i hvert sit hul i bunden. En flowcelle (probe 1B) af denne type blev testet med O<sub>3</sub> i luft og O<sub>3</sub> i vand, før den blev sendt til nærmere karakterisering hos DHI i Aarhus.



Figur 18: Flowcelle fremstillet i 3 dele af PVDF-plast. Alle talangivelser er i mm. De tre dele er: 1) En prop med gevind (38 x 0,075 mm) på siden, i bunden er et nedfræsede spor til en O-ring samt en udhuling til sensorchippet. Desuden er der et 2,0 mm gennemgående hul til fire dobbeltlakerede kobbertråde, der forbinder sensoren med omverdenen. 2) En bund med et indre gevind tilsvarende proppens gevind og to huller i siden vinkelret på hinanden udført med Withworth rørgevindbor 8,7 mm og 1/8" rørgevind. 3) En indsats bestående af en skive (38,0 x 12,3 mm) med to udfræsede kanaler (8,0 x 8,0 mm) vinkelret på hinanden, fræsede fra siden indtil centrum, og et på 17,0 mm boret fra oven netop ned til kanalerne.

<sup>7</sup> Materialet Ethylene Vinyl Acetate (EVA) er modstandsdygtig over for ozon.



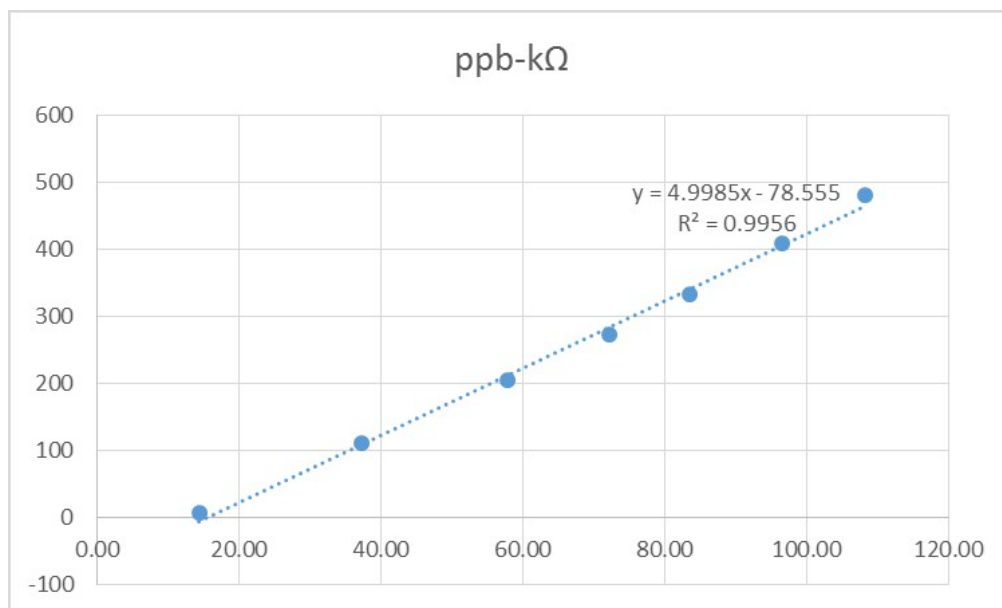
Figur 19: Fotos af flowcelle. A. er den samlede flowcelle tilkoblet elektronik og vandgennemstrømning, der sker gennem 6,0 mm PVDF slanger. B. er flowcellens prop set nedefra monteret med O-ring og sensorchippen forankret i varmlim. C. er bunden med indsats og den nederste forstærkede membran monteret.

# 5. Test af ozonsensor

## 5.1 Test med ozon i luft

En flowcelle blev anvendt til at bestemme sammenhængen mellem  $O_3$  koncentrationen i luft og MEMS-sensorens respons, dvs. variationen af sensorens modstand. Flowcellen blev monteret med to 6,0 mm PVDF slanger (Palle Knudsen Kunststoffabrik). Den ene PVDF slange fra flowcellen blev koblet til en Ozone Monitor, Dual Beam Model 205 (2B Technologies, Inc. USA), hvilket sikrede et flow gennem cellen på  $2190 \pm 22$  ml/min. Den anden indgang til flowcellen blev tilsluttet en BMT Ambient Ozone Simulator (BMT Messtechnik, GmbH Berlin) til fremstilling af ozonberiget luft. Variationen i sensorens modstand blev målt med et HMC 8012 Digital multimeter (Rhode & Schwarz, Tyskland), og data blev registreret på en PC ved hjælp af SCPI-software (Oxyguard, Christian Jensen). Figur 20 er en grafisk fremstilling af disse målinger, hvor sensors respons i  $k\Omega$  er afbildet mod  $O_3$ -koncentrationen målt med 2B ozon monitoren. Det ses, at denne respons er tæt på at være lineær. Responstiden for 2B monitoren var omkring 20 sekunder, mens 90 % responstiden for MEMS-flowcellen var ca. 30 sekunder. De målte ozonkoncentrationer lå fra 5 til 500 ppb.

Denne flowcelle er testet i luft både med og uden membraner. Der sås ikke nogen væsentlig forskel i responstid.

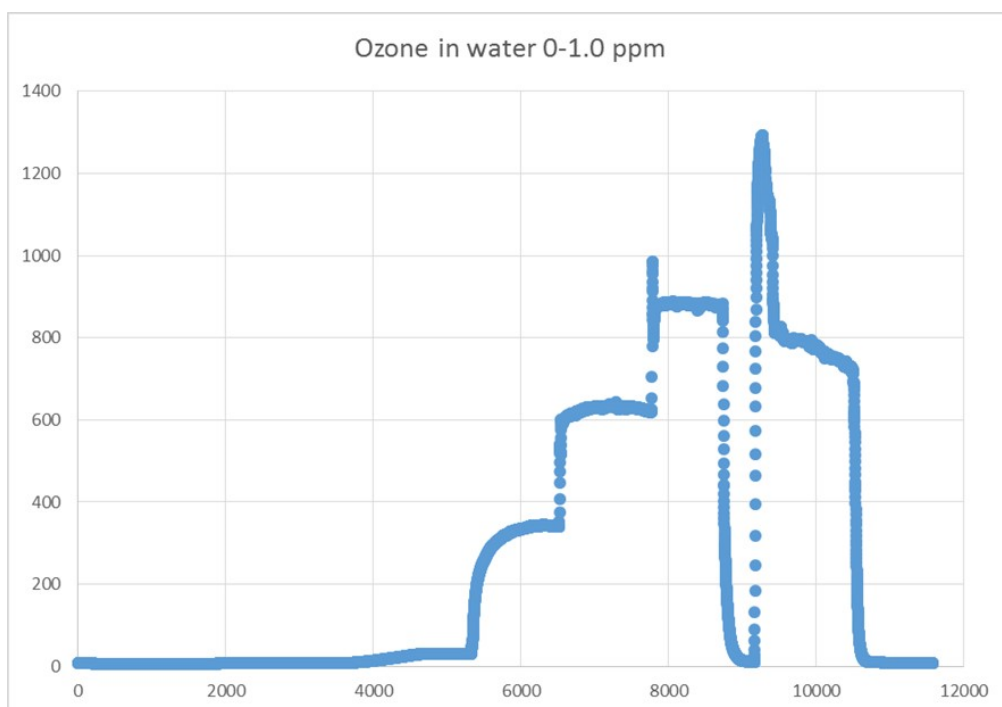


Figur 20: MEMS-sensorens respons til forskellige  $O_3$ -koncentrationer i luft. X-aksen er i  $k\Omega$  og er modstanden i sensoren ved forskellige  $O_3$ -koncentrationer i luft målt i ppb (Y-aksen).

## 5.2 Test med opløst ozon

En tilsvarende flowcelle (2B) blev benyttet ved en undersøgelse af responsen med opløst  $O_3$ . Ozon blev fremstillet ved hjælp af en ozongenerator, der tidligere er målt til at generere  $156$   $g/m^3$  ved et  $O_2$ -flow på  $1$  l/min. Den  $O_3$ -berigede ilt blev boblet igennem en 2 l flaske med Milli-Q vand. Ved hjælp af indigo-metoden blev  $O_3$ -koncentrationen heri bestemt til  $35$  ppm. I en beholder med ca.  $5,4$  l destilleret vand blev en Eheim pumpe (Type 1001.220, Eheim GmbH, Deizisau, Tyskland) anbragt helt dækket med vand, og afgangsslangen bestående af  $6,0$  mm PVDF slange blev tilsluttet flowcellen. Pumpen blev sat til lavest pumpehastighed, hvilket tidligere var bestemt til ca.  $150$  l/h. Afløbet fra flowcellen blev ført tilbage til vandbadet. MEMS-

sensoren blev tilsluttet en 5 V stabiliseret strømforsyning og modstanden målt med HMC-multimeter og logget på PC med SCPI-software. O<sub>3</sub>-koncentrationen i vandbeholderen blev varieret ved at tilsætte portioner af 50 ml O<sub>3</sub>-beriget vand fra 2 l flasken. Ozonkoncentrationen blev løbende målt med indigo-metoden i prøver fra vandbeholderen og simultant fra prøver udtaget ved flowcellens udløbsslange. Ozonkoncentrationerne varierede fra 0,1 til 1,0 ppm målt med indigo (Katerina Spiliotopoulou). Desværre var indigomålingerne ikke helt konsistente. Forløbet af responsen fra MEMS-sensoren er beskrevet grafisk i Figur 21. X-aksen er tidsforløbet i sekunder, og Y-aksen er den målte modstand i kΩ over sensoren. Ved 3900 sek. tilsættes 50 ml O<sub>3</sub>-beriget vand. Ved 5300 sek. tilsættes atter 50 ml O<sub>3</sub>-vand. Kurvens forløb skyldes dårlig opblanding i vandbeholderen. Der blev sørget for bedre omrøring ved tilsætning af 3. portion (6500 sek.) og 4. portion (7750 sek.). Ved 8700 sek. blev pumpen flyttet fra vandbadet over i et bægerglas med destilleret vand og ved 9150 sek. tilbage i vandbadet. Ved 10500 sek. blev pumpen atter anbragt i bægerglasset. Der sås ikke nogen væsentlig forøgelse af responstid i forhold til målingerne i luft. Forsøget viste også, at det var muligt at måle O<sub>3</sub>-koncentrationer i vand på under 0,1 ppm med den anvendte opstilling.



Figur 21: Grafisk fremstilling af forsøg med måling af opløst ozon. X-aksen er tiden i sekunder, og Y-aksen er MEMS-sensorens respons i kΩ.

Det synes nødvendigt at udføre flere forsøg med ozon indløst i vand, hvor indigo-målingerne bliver udført med større akkuratess. Også bedre opblanding i vandbadet samt temperatur målinger er nødvendige. Det ovenfor beskrevne forsøg med opløst O<sub>3</sub> skal udelukkende ses som præliminært. Det vil desuden være nødvendigt at kunne måle temperatur, luftfugtighed og tryk ved MEMS-sensoren for at kunne karakterisere sensoren over for disse parametre.

Et eksemplar af sensoren i målekammeret blev derfor sendt til DHI, Aarhus til videre afprøvning. Denne afprøvning er beskrevet i følgende afsnit.

### 5.3 Test af OxyGuards sensorprototype mod referencemåling i vand hos DHI

Samme forsøgsudstyr som for test af membran blev anvendt, dog tilpasset OxyGuards sensorprototype i flowcelle-konfiguration. Spektrofotometret blev anvendt til referencemålingen.

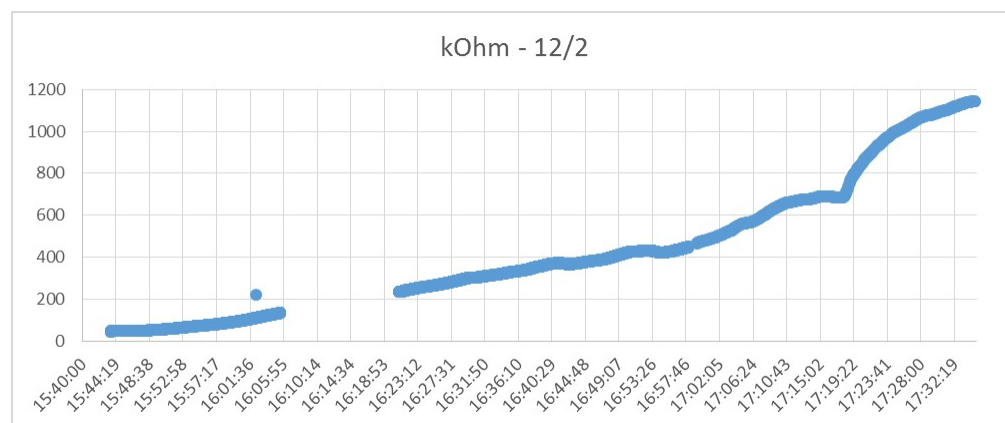
Sensorprototypens måleområde og responstid skulle kvantificeres som et indledende arbejde for karakterisering af sensoren ifølge standarden EN ISO 15839<sup>8</sup>.

Planen var at gennemføre en "trappe-test" med stigende ozonkoncentration, således at den målte modstand fra cellen skulle nå et fast leje ved hvert trin. Dette skulle finde den øvre grænse for måleområdet.

For at identificere den nedre grænse for måleområdet skulle generatoren sættes på laveste trin, og gasflowet trinvist justeres fra 1 L/h til 10 L/h for at "fortynde" ozongassen. Det er desuden muligt at lave fortyndinger og derved opnå endnu lavere koncentrationer.

Den første testserie blev – som for test af membranerne – udført ved 2°C. Efter tænding af sensoren var modstanden konstant omkring 60 kΩ. Der kunne umiddelbart ikke registreres noget udslag på modstandssignalet for ozon ved disse indstillinger (data ikke vist her).

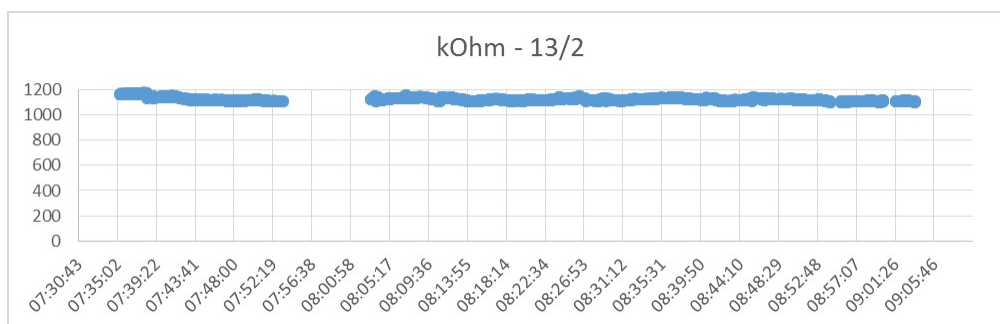
Ved 20°C var der en opløbsfase, hvor modstanden steg fra omkring 60 kΩ til næsten 1200 kΩ i løbet af 2 timer (Figur 22). Planen var at logge modstanden over natten, men loggeren gik i stå. Næste morgen var der et stabilt modstandsniveau på omkring 1200 kΩ (Figur 23). Koncentrationen af ozon var på dette tidspunkt stabilt omkring 1 mg/l, målt med spektrofotometer.



Figur 22: Forsøg ved 20°C, gasflow 1 L/H, ozon 1 [-], pumpe ca. 260 mL/min. Målt modstand.

<sup>8</sup> EN ISO 15839:2006. Water quality. On-line sensors/analysing equipment for water. Specifications and performance tests.





Figur 23: Fortsættelse af modstandslogning fra foregående figur.

## 5.4 Konklusioner fra test af sensorprototypen

Det kan konkluderes fra test af sensorchip og sensorprototype, at målemetoden er velegnet til formålet, dvs. måling af lave ozonkoncentrationer i vand. Det vurderes desuden, at prisen for de nødvendige komponenter tillader udvikling af en konkurrencedygtig sensor.

Både ved tests hos OxyGuard og hos DHI blev det observeret, at der ved opstart af målingerne med sensorprototypen gik relativt lang tid, inden der blev opnået stabile og korrekte målinger. Når denne tilstand var opnået, var responstiden til stepændringer kort. En forklaring på dette kunne være, at de materialer, der udgør måleopstillingen, skal opnå en form for ligevægt med ozonen, som omgiver dem. En anden forklaring kunne være, at der findes materialer på overflader i måleopstillingen, som reagerer med ozon, således at det tager tid, inden al overfladematerialet har reageret, og der opnås stabilitet. Det sker på trods af, at testopstillingerne og ozonprototypen er designet med materialer, der er så inerte over for ozon som muligt.

Det er vigtigt, at der efter en rimelig opstartstid opnås stabile, korrekte målinger, som reagerer hurtigt på ændringer i ozonkoncentrationen. Det er på denne måde, sensoren hovedsageligt skal bruges. Disse erfaringer viser, hvor vanskeligt det kan være at måle ozon samt at oprette forsøgsopstillinger dertil.

Der forestår en del arbejde med at klarlægge de mekanismer, der ligger til grunde for ovenstående observationerne, således at man kan sikre, at fremtidig brugere af den ozonmåler som bliver markedsført, får en god og fyldestgørende vejledning i udstyrets anvendelse. Det bør bl.a. undersøges, hvilken betydning temperaturen og flowhastigheden over membranen har for sensorens opstartstid, dvs. tiden indtil modstanden for en specifik ozonkoncentration er stabil.

Før en markedsintroduktion bør sensoren karakteriseres for nøgleparametre ifølge ISO 15839. Undersøgelsen i standarden begynder med at undersøge måleområdet (range). Derefter måles responstider, som er en forudsætning for resten af kvantificeringen af parametrene i standardens testprogram.

Der er også blevet udviklet en sonde uden målekammer til fritstående målinger i luft og vand. Det er denne type sonde, der ville blive produktionsmodnet og markedsført sammen med OxyGuards nyudviklede Pacific enhed, som bliver et nyt udstyr til måling af opløst ozon.

## 6. Konklusioner fra projektet

Den første konklusion kan udledes af litteratur- og markedsstudiet: Der er brug for en bedre og billigere metode til måling af opløst ozon. En lavere detektionsgrænse, en lavere målegrænse og en lavere pris end ved de nuværende muligheder er ønskelig. En ny sensor skal også være nem at anvende.

Hovedkonklusionen af projektet er, at der er et godt potentiale for videreudvikling og markedsføring af metoden med en sensor af semikonduktortype, anbragt i et passende sondehus og forbundet med passende udstyr til at give målesignaler, der er kompatible med gængs praksis.

Projektet har været ramt af en del forsinkelser. Dette kan forventes ved alle udviklingsprojekter - og særligt når det, som her, drejer sig om en ny type måleapparat til en måling, der hidtil har vist sig at være meget vanskelig. Hidtil har man anvendt kemisk analyse eller indirekte, afledte målinger, for eksempel målinger af redox-potentiale. For eksempel anvendes sidstnævnte i øjeblikket flere steder til at indikere omfanget af organiske stoffer, der nedbrydes af ozon i akvakulturanlæg. For at virke kræver denne type målinger imidlertid, at vandets beskaffenhed er ret konstant.

- OxyGuard forventer, at præliminære resultater ville blive introduceret til OxyGuards distributører ved virksomhedens 30 års jubilæum i maj måned
- De første prototyper forventes leveret i maj 2017
- Sensoren vil få "verdenspremiere" på AquaNor udstillingen i august 2017

Som led i udviklingen af anvendelse og måling af ozon har OxyGuard ansat en ph.d.-studerende, som nu på andet år forsker videre i emnet. I samarbejde med DHI vil der blive foretaget yderligere test, inden de første prototyper sendes ud.

Foruden dette forsker OxyGuard i særlige teknologier til opløsning af gas i vand med speciel fokus på rensning af vand og indløsning af ozon. Til dette vil et nøjagtigt, pålideligt og hurtigt måleapparat til opløst ozon være meget værdifuldt.

OxyGuard har i løbet af projektet øget sine kompetencer inden for ozon i vand, bl.a. gennem et erhvervs-ph.d. forløb<sup>9</sup>. OxyGuards arbejde med ozon blev præsenteret ved en konference i USA<sup>10</sup>.

Projektets største udfordring har været tid, men resultaterne har været gode og er meget positive for fremtiden. Det er lykkedes at lave en sensor, som kan anvendes specielt til styring af dosering af ozon til vand. Det er dette område, som har det største potentiale i fremtidens vandindustri.

---

<sup>9</sup> <http://www.dtu.dk/nyheder/nyhed?id=2C8DC475-EB2A-41BF-9C1A-5B17452781BF>

<sup>10</sup> 11<sup>th</sup> Conference on Recirculating Aquaculture – Roanoke, USA, 20 August 2016



### **Onlinesensor til måling af ozon i vand**

Projektet har haft til formål at udvikle en prisbillig og robust online-ozonsensor med tilstrækkelig kort responstid til at kunne indgå i processtyringen af ozondoseringen.



Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)