

# Ölerfassung mittels UV- angeregter Fluoreszenz

## Aufgabenstellung

Nach dem Wasserhaushaltsgesetz (§1) ist "jedermann verpflichtet ..., die nach den Umständen erforderliche Sorgfalt anzuwenden, um Verunreinigungen des Wassers ... zu verhüten". Bei Anlagen, bei denen die Gefahr besteht, dass bei betrieblichen Störungen Öle in ein Gewässer gelangen, bedingt die geforderte Sorgfalt eine kontinuierliche Überwachung des Auslaufs.

Da es sich bei den Ausläufen von Anlagen welche Öl enthalten könnten nicht um Reinwasser handelt sondern typischerweise um Kühl-, oder Abwasser, enthält dieses Wasser häufig noch eine erhebliche Schmutzfracht (Sand, Schlamm, Schlick, Algen, Salze, usw.). Zudem sind auch die Betriebsbedingungen wie Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Füllstand usw. nicht konstant. Diese Randbedingungen führen häufig dazu, dass die Erfassung von Öl nicht sicher funktioniert. Bei der Messung in offenen Gerinnen, Becken, Tanks oder größeren Rohrleitungen wird immer nur eine Teilmenge des Wassers erfasst. Das entnehmen einer repräsentativen Probe mit durchschnittlichem Ölanteil ist daher faktisch nicht möglich, da die Ölverteilung innerhalb des Wasserstroms in Abhängigkeit von Wassertiefe, Temperatur, Fließgeschwindigkeit und Ölart unvorhersehbar schwankt. Fast alle Ölarten oder zumindest deren Bestandteile sind leichter als Wasser und haben daher die Eigenschaft aufzuschwimmen, aus diesem Grund ist an der Wasseroberfläche sowie im oberen Bereich großer Rohrleitungen die höchste Ölkonzentration zu erwarten. Der Ölmonitor Modell FLUCOmat (FLU-103) nutzt diesen Aufschwimmeffekt des Öls um die maximale Ansprechempfindlichkeit zu gewährleisten.

## Überblick über verschiedene Messmethoden

Zur Ölerfassung finden viele verschiedene Methoden ihren Einsatz:

- **UV- angeregte Fluoreszenz**
- **Infrarotreflexion**
- **Ultraschallreflexion**
- **Absorptionsphotometrie**
- **Leitfähigkeitsmessungen an der Wasseroberfläche**
- **kapazitive Messungen**
- **Transfer von Öl in ein Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe und spektroskopische Analyse des Lösungsmittels**
- **Lichtstreuung / Trübungsmessung**
- **Transfer von Kohlenwasserstoffen in die Gasphase (z. B. durch Strippen mit Luft) und deren Nachweis in der Gasphase (z. B. mit einem FID)**

Methoden, die in Kontakt mit der Flüssigkeit arbeiten, z.B. eintauchende Elektroden oder Durchflusszellen, werden unter anderem durch folgende Einflüsse in Ihrer Funktion erheblich beeinträchtigt:

- **Verschmutzung der Elektroden**
- **Algenbildung**
- **Ölverschmutzung von Messzellen**
- **Leichte Bewegungen der Oberfläche**

Es ist ein erheblicher Wartungsaufwand erforderlich, um die Funktion dieser Systeme sicherzustellen. Die Vielzahl der möglichen Störungen bei den genannten Methoden führt dazu nach einem Verfahren zu suchen, bei dem der Sensor des Geräts nicht direkt mit dem zu überwachendem Wasser in Kontakt steht. Da das zu detektierende Öl in der Regel an der Oberfläche des Gewässers schwimmt und nicht homogen verteilt ist, ist ein Verfahren geeignet, wo der Sensor über der Wasseroberfläche positioniert wird. Das Öl muss mit einer geeigneten Strahlungsmethode detektiert werden, ohne direkten Kontakt mit der Flüssigkeit.

Hier bietet sich die Messung der Reflexion von elektromagnetischer Strahlung an der Wasseroberfläche an. Einen Hinweis auf die mögliche Empfindlichkeit dieser Methode liefert die Beobachtung mit dem menschlichen Auge. Selbst dünne Ölfilme führen zu Interferenz- Farbmustern, die vom Auge leicht erkannt werden. Durch Bewegungen der Wasseroberfläche (Wellen) sowie durch schwimmende Stoffe kann jedoch auch diese Methode beeinträchtigt werden. Um diese Einflüsse zu minimieren, erscheint es sinnvoll, nach einem Verfahren zu suchen, bei dem „spezifische Signale“ des aufschwimmenden Öls detektiert werden. Diese Signale werden von einer Detektoroptik erfasst, welche nicht mit dem Wasser in Kontakt kommt.

Ein solches Verfahren wird durch die Messung der Fluoreszenz des Öls realisiert.

- **Mit UV- Strahlung wird das Öl zur Fluoreszenz angeregt**
- **Eine Detektoroptik erfasst die Fluoreszenzstrahlung**

Auch dieses Verfahren kann durch Störgrößen beeinflusst werden

- **Der Einfluss von extremen Umgebungslicht mit schwankender Intensität**
- **Starke Wellenbewegungen an der Wasseroberfläche**

Durch die geeignete gerätetechnische Ausführung wird die Wirkung dieser Störungen auf die Ergebnisse jedoch weitgehend minimiert.

# Die Fluoreszenzmethode

## Prinzip:

Energie ( $E_1 = hv_1$ ), hier in Form von ultravioletter Strahlung, wird von einem Atom oder Molekül absorbiert.

Die Elektronen werden angeregt in einen höheren Energiezustand zu wechseln. Beim zurückfallen der angeregten Elektronen in den Grundzustand, wird die Strahlungsenergie ( $E_2 = hv_2$ ) wieder freigesetzt, allerdings nicht vollständig mit der gleichen Wellenlänge wie bei der Energieaufnahme, sondern zusätzlich mit einer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum sowie als Wärmestrahlung ( $E_3$ ).

$$E_1 = E_2 + E_3$$

Die abgestrahlte Wellenlänge (Fluoreszenz-strahlung) ist Stoffspezifisch.

Öl enthält unter anderem aromatische- Verbindungen. Da jede Ölsorte eine andere Zusammensetzung aufweist, ist auch das Fluoreszenzspektrum der verschiedenen Öle unterschiedlich, liegt aber in der Regel zwischen 350 und 500nm.

Durch die Wahl der anregenden Wellenlänge, können Empfindlichkeit und Selektivität beeinflusst werden:

- Zum Detektieren der Fluoreszenz sollten nur diejenigen Wellenlängen (385nm bis 395nm) ausgewählt werden, bei denen Öl eine starke Fluoreszenz zeigt. Während bei gleichen Wellenlänge, störende Substanzen wie z. B. optische Aufheller, eine geringe Fluoreszenz zeigen. **Im Wellenlängenbereich von 385-395nm ist die Intensität der UV-Lampe ebenfalls gering, was zu einer Reduktion der Signalinterferenz durch direkte Reflexion führt.**

- **UV-Intensität der UV-Quelle**

Die hier beschriebene Methode hat eine Empfindlichkeit von einem Tropfen (ca. 0,1 ml) pro m<sup>2</sup> Fläche. Dies hängt jedoch von den Verfahrensbedingungen und der Installation des Systems ab (Wellen, Fließgeschwindigkeit, Abstand von der Oberfläche, etc.).

## Technische Realisierung

Das Gerät ist für den Dauereinsatz mit geringem Wartungsaufwand in industriellen Umgebungen entwickelt. Einflüsse durch externe Störungen werden durch die Konstruktion auf ein Minimum reduziert.

### Modell FLUCOmat (FLU-103) Lampen:

Als UV- Quelle werden UV-Lampen oder optional UV-LED-Arrays eingesetzt. Die UV-Quellen sind über der Detektoroptik angeordnet und decken einen Erfassungsbereich von ca. 30cm Durchmesser ab. Dieses Design ermöglicht die Ölerfassung selbst von bewegten Wasseroberflächen. Wellen bis zu 3cm haben keinen Einfluß auf die Ansprechempfindlichkeit des Systems.

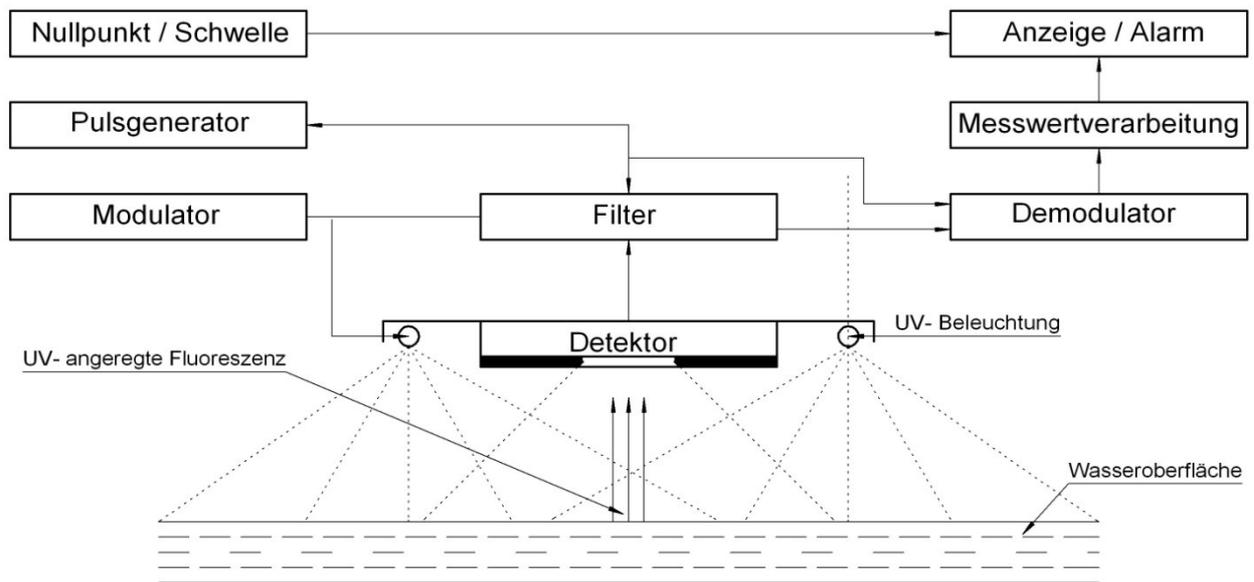
### Modell FLUCOmat (FLU-103) Detektoroptik:

Die Empfängeroptik zur Erfassung der Fluoreszenz ist für eine Entfernung von etwa 400mm zwischen Wasseroberfläche und Sensor optimiert. Änderungen des Abstands zwischen Sensor und

Wasseroberfläche von mehr als 75mm müssen durch eine geeignete Installation ausgeglichen werden (z. B. Installation auf Pontons, ein Ultraschallgesteuertes Liftsystem, Bypass-Container, etc.).

#### Modell FLUCOmat (FLU-103) Signalverarbeitung:

Ein Regelkreis garantiert für die gleichbleibend hohe Empfindlichkeit des Photomultipliers. Dieser Detektor wird verwendet, um die Fluoreszenzstrahlung der Öle zu erfassen. Die Modulation der UV- Lampen kompensiert Einflüsse durch Schwankungen im Umgebungslicht mittels der Demodulation der Empfangssignale.



#### Modell FLUCOmat (FLU-103) Status Signale:

Die korrekte Funktion des Systems wird durch die permanente Überwachung der folgenden Parameter gewährleistet:

- **UV- Intensität jeder UV-Lampe**
- **Uv- Modulation / Signal- Demodulation**
- **Empfindlichkeit Photomultiplier**
- **Überwachung Netzteil**

Störmeldungen werden von vier LED's angezeigt. Ein gemeinsames Relais meldet einen Ausfall oder eine Fehlfunktion zum Kontrollraum.

Die Resultate werden über den Analogausgang übertragen.

## Betriebserfahrungen

Das Modell FLUCOmat (FLU-103) ist bereits für viele Anwendungen im Einsatz:

- Öl am Trinkwasserreservoir
- Turbinenöl in Kraftwerken
- Hydrauliköl
- Öl im Kühlwasser
- Wärmetauscheröl
- Öl in Produktionswasser
- Öl im Rückhaltebecken
- Direkteinleitung Flüsse / Seen
- Einleitung öffentlichen Abwasser-Systeme
- Wasserdurchsatz von Turbinen
- Wasser aus verschiedenen Kollektoren
- Regenwasser

Modell FLUCOmat (FLU-103) Laborergebnisse:

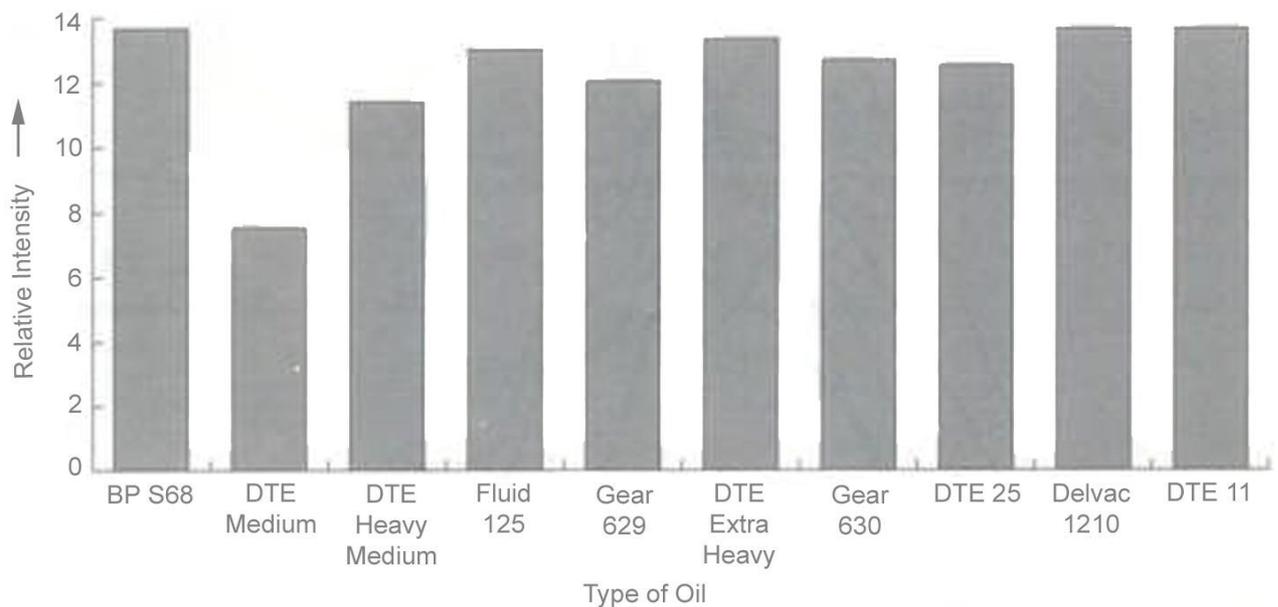


Bild 2, zeigt die Empfindlichkeit für mehrere Öle, die unter Verwendung eines Laboraufbaus nachgewiesen wurden.

### **Modell FLUCOmat (FLU-103) Anwendungsbeispiel:**

Ölüberwachung in einem Kraftwerk.

Hauptsächlich finden Sie die folgenden Abwässer in einem Kraftwerk:

- **Kühlwasser**
- **Wasser aus Wärmetauschern**

Das Wasser wird möglicherweise durch, Schmieröl, Wärmetauscher Öl, Turbinenöl, etc. und wird in der Abwasseraufbereitungsanlage (Bild 6) behandelte. Das Modell FLUCOmat (FLU-103) wird hier zur sicheren Ölüberwachung des Auslaufs eingesetzt

### **Modell FLUCOmat (FLU-103) Abstrakt:**

Es gibt viele Ölwarngeräte auf dem Markt. Die meisten von ihnen verursachen erheblichen Wartungsaufwand beim Betrieb über lange Zeiträume. Das Modell FLUCOmat, (FLU-103) reduziert durch zuverlässige Technik und durch die berührungslose Abtastung der Wasseroberfläche die Wartung auf ein Minimum.