

Jerzy FRĄCZEK
Instytut Automatyki
Politechnika Śląska

PROBLEMY DOSKONALENIA METODY CIĄGŁEGO WYZNACZANIA CHLORU
POZOSTAŁEGO W WODZIE UZDATNIONEJ

Streszczenie. W pracy przedstawiono główne problemy związane z tworzeniem modelu monitora chloru pozostającego ze stałym odczynnikiem. W monitorze wykorzystuje się metodę "redox" z zastosowaniem elektrody jodkowo-platynowej.

1. Wstęp

Możliwości wyznaczenia chloru pozostającego w wodzie uzdatnionej zostały zaprezentowane w materiałach na II Konferencję : "Sterowanie systemem wodno-gospodarczym na obszarze aglomeracji miejsko-przemysłowej" [1] . Dokonano przeglądu metod ciągłej analizy, omówiono właściwości elektrod jonoselektywnych możliwych do stosowania w analizie oraz przedstawiono podstawowe koncepcje monitorów stosowanych do wyznaczenia chloru pozostającego. Na tym tle zaprezentowano dotychczasowe prace Instytutu Automatyki oraz najbliższe zamierzenia w zakresie opracowania krajowego monitora chloru pozostającego w wodzie uzdatnionej. Z zapowiedzianych prac zostały wykonane :

a/ W Zakładzie Doświadczalnym Elektroniki i Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Śląskiej wykonano dokumentację techniczną [2] oraz model monitora chloru pozostającego MCl_2-1 wg koncepcji Instytutu Automatyki omówionej w [1] . Koncepcja oparta jest na metodzie jodometrycznej z dozowanym reagentem ciekłym. Obecnie dokonuje się badań właściwości metrologicznych monitora.

b/ Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii UMCS w Lublinie opracował elektrodę jodkową. Elektroda została przebadana w zakresie potrzeb metody jodometrycznej wyznaczenia chloru pozostającego [3] .

c/ Dla zapewnienia możliwości realizacji metody REDOX przy jodometrycznym

wyznaczaniu chloru pozostałego. została wykonana i wstępnie przebadana elektroda jodkowo-platynowa [3,4]. Właściwie jest to zmodyfikowana elektroda jodkowa ES-PK-J⁻, wykonana w UMCS. Właściwości elektrody jodkowo-platynowej są omówione w materiałach na niniejszą konferencję [5].

- d/ Rozpoczęto prace nad monitorem chloru pozostałego ze stałym odczynnikiem jodkowym. Omówiony w [1] monitor firmy ORION typ SLeD nie posiada kłopotliwych pompek perystaltycznych, a ładunek stałego odczynnika jodkowego jest wystarczający na pół roku pracy monitora. Dotychczasowe wstępne wyniki badań nad uzyskaniem stałego odczynnika jodkowego pozwoliły na opracowanie wstępnych założeń monitora ze stałym odczynnikiem [6].

Docelowo dążyć się będzie w Instytucie Automatyki do określenia właściwości metrologicznych i eksploatacyjnych monitora z reagentem ciekłym MCl_2-1 , wykonania modelu monitora z odczynnikiem stałym MCl_2-SO-2 i w dalszej kolejności określenia jego właściwości metrologicznych i eksploatacyjnych. Pomimo przewidywań o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych monitora ze stałym odczynnikiem, dopiero wykonanie nakreślonego programu badawczego pozwoli zdecydować o ostatecznej postaci i użyteczności monitorów. Problemy, które są przedstawione w dalszej części pracy, dotyczą w znacznej mierze monitora ze stałym odczynnikiem, gdyż w obecnym stadium prowadzonych prac dostrzega się możliwość jego realizacji.

2. ZNACZENIE KONTROLI ZAWARTOŚCI CHLORU POZOSTAŁEGO Cl_2

Przebieg reakcji chloru w wodzie zależy od jej składu, temperatury oraz pH [7]. Powstające przy tym związki, jak: kwas podchlorawy ($HOCl$), anion kwasu podchlorawego (ClO^-), jednochloramina (NH_2Cl) i dwuchloramina ($NHCl_2$) mogą mieć różne wzajemne proporcje w sumarycznej ilości chloru pozostałego. Ilustrują to następujące dane zaczerpnięte z [7]:

- a/ przy chlorowaniu wody nie zawierającej azotu amonowego, gdy $pH = (3,5 + 6,0)$, wówczas chlor wolny występuje prawie w 100 % w postaci związku $HOCl$. Natomiast przy podwyższeniu pH do 9,0 wolny chlor w 97 % występuje w postaci związku ClO^- ;
- b/ przy chlorowaniu wody zawierającej amoniak, w obszarze pH 4,4 do 8,5 powstają związki NH_2Cl oraz $NHCl_2$ z różną przewagą: przy $pH = (5+6,5)$ przeważa $NHCl_2$, a powyżej $pH = 7,5$ przeważa NH_2Cl . Wpływ zmiany temperatury jest istotny i np. przy $pH = 6$ zmiana temperatury z $25^\circ C$ do $0^\circ C$ powoduje wzrost udziału $NHCl_2$ z 20 % do 40 %.

Znajomość związków przy reakcji chloru w wodzie jest niezbędna do ekonomicznego i skutecznego uzyskania wymaganych efektów dezynfekcyjnych, smakowych i zapachowych. W szczególności odgrywają tu rolę następujące czynniki:

- a/ Skuteczność bakteriobójcza różnych związków chloru pozostałego jest różna. Największą wykazuje HOCl . Przyjmując ją za 100 % , dla pozostałych siły bakteriobójcze wynoszą odpowiednio [7] : dla NHCl_2 - 60 % , NH_2Cl - 22 % oraz dla OCl^- - 1,25 % . Wartość pH podwyższona do wartości 9-10 będzie niekorzystnie wpływać na niszczenie bakterii chlorem. W stosunku do wirusów obserwuje się natomiast efekt odrotny. Przy wyższym pH są one niszczone skuteczniej.
- b/ Wymaga się, aby chlor pozostały Cl_2 występujący w postaci chloru wolnego był na poziomie 0,3 + 0,5 mg / dm³ Cl_2 . Gdy natomiast występują chloraminy, to zawartość chloru pozostałego Cl_2 w tej postaci związanej winna być na poziomie 1,5 mg/dm³ Cl_2 przy pH = 6+7. Wymienione zawartości chloru wolnego i związanego są równoważne pod względem wyczuwalności zapachowej [7] .

Na tle wyżej przedstawionych zagadnień wyraźniej rysuje się znaczenie ciągłej kontroli zawartości chloru pozostałego Cl_2 w wodzie uzdatnionej. Widać, iż znajomość stężenia chloru pozostałego Cl_2 to tylko jeden z elementów stanowiących informację o prawidłowym przebiegu procesu dezynfekcji oraz uzyskiwaniu właściwych cech smakowych i zapachowych. Znajomość pH , temperatury i składu wody podlegającej chlorowaniu wypełniają niezbędną zestaw informacji.

3. WYZNACZANIE CHLORU POZOSTAŁEGO METODĄ "REDOX"

Uzyskiwanie informacji o chlorze pozostałym może być dokonywane w różny sposób. Np. polski monitor "AQUALER" [8] posiada tor pomiarowy do pomiaru potencjału "redox" przy zastosowaniu elektrody platynowej. Pt 201 oraz elektrody odniesienia kalomelowej AgCl/P201 . Uważa się, iż przy tym zestawie elektrod, gdy potencjał "redox" osiąga wartość 650 mV, zawartość chloru pozostałego jest na poziomie doprowadzającym do prawie natychmiastowej inaktywacji wirusów [9] .

Firma Pye Unicam Ltd. preferuje metodę "redox" jako najlepszą ze znanych [10]. Zaleca przy tym swoje elektrody : platynową Pt-800 oraz elektrodę odniesienia. Dodatkowo zaleca pomiar koncentracji chlorków Cl^- elektrodą JS550-Cl. Jako alternatywną metodę firma zaleca pomiar Cl_2 oraz OCl^- za pomocą elektrody jodkowej JS550-J. W tym ostatnim przypadku trzeba korzystać z metody jodometrycznej o kontrolowanej zawartości jonów jodków I^- .

Podany wyżej sposób wyznaczania potencjału "redox" nie jest jednoznacznie związany z zawartością chloru pozostałego. Bardziej miarodajne jest oznaczanie metodą jodometryczną omówione szerzej w [1] na przykładzie monitora firmy ORION serii 1000 oraz koncepcji monitora Instytutu Automatyki typ MCl_2-1 . Najbardziej charakterystyczne a zarazem niezbędne w tych

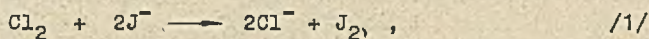
monitorach są :

- 1/ odczynniki jodkowe o stałej zawartości jonów jodku J^- , uzupełniane w specjalnych pojemnikach monitora, dozowane w sposób ciągły podczas analizy ;
- 2/ pompki perystaltyczne dozujące odczynnik jodkowy w ściślejszej proporcji do dozowanej wody, w której oznacza się chlor pozostały.

Wyeliminowanie pompek perystaltycznych oraz odczynnika jodkowego ciekłego było możliwe dzięki :

- 1/ zastąpieniu odczynnika ciekłego odczynnikiem stałym ,
- 2/ zastosowaniu elektrody kombinowanej platynowo-jodkowej, której pierwszym reprezentantem jest elektroda firmy ORION typ 97-70 [11].

Monitor firmy ORION typ SLeD, wykorzystujący powyższe zmiany, omówiono w [1]. Teoretycznie potencjał uzyskiwany przy tej elektrodzie jest funkcją tylko jodu J_2 , który powstaje przy reakcji chloru Cl_2 z jodkiem J^- . Ilość J_2 jest równa ilości Cl_2 . Ilustrują to następujące równania :



$$\Delta E = E_0'' + \frac{S}{2} \log [J_2], \quad /2/$$

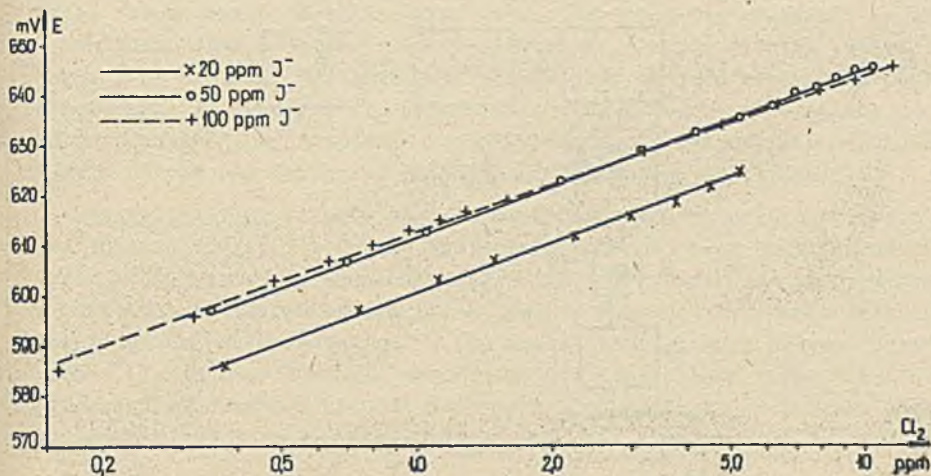
gdzie : ΔE - różnica potencjałów na wyjściu elektrody jodkowo-platynowej,

E_0'' - potencjał stały,

S - nachylenie charakterystyki elektrody jodkowej
(58 mV/ dekadę przy 20°C).

Jak już wspomniano we wstępie, w Instytucie Automatyki prowadzone są prace nad otrzymaniem odczynnika stałego. Prace nie są zakończone, ale obecny stan badań rokuje pomyślne ich zakończenie. Bardziej zaawansowane są prace w zakresie opracowania elektrody jodkowo-platynowej. Wspomniane we wstępie modyfikacje elektrody jodkowej ES-PK- J^- dały pomyślny rezultat. Pierwsze egzemplarze elektrody jodkowo-platynowej są wykonywane w UMCS. Wyniki badań z elektrodą próbną miały na celu przede wszystkim ustalenie wymagań odnośnie stałości dozowania jonów jodku J^- [3]. Częstkowe wyniki badań przedstawia rys.1. Jak widać, w znacznym zakresie zmian dozowania jonów jodku potencjał "redox" jest od tych zmian niezależny.

Uzyskany rezultat jest bardzo ważny przy pracach nad odczynnikiem stałym. Tutaj bowiem trzeba określić wymagane i dopuszczalne intensywności wydzielania się jonów jodku J^- zależnie od intensywności omywania odczynnika, rozmiaru objętościowego odczynnika, temperatury oraz pH środowiska. Wymagane są także ustalenia : podstawowy odczynnik stały, nośnik i jego postać, optymalny "ładunek" przewidywany jako ładunek w monitorze i sposób jego usytuowania w strumieniu przepływającej wody.



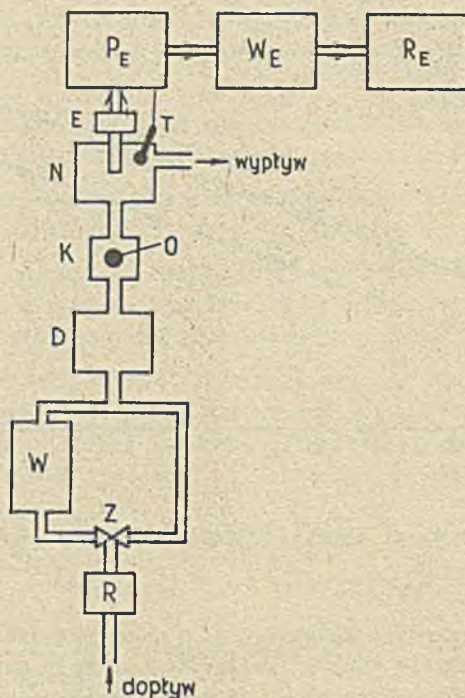
Rys.1. Charakterystyki elektrody doświadczalnej jodkowo-platynowej wg [3].

Firma ORION wykorzystuje kadunek, który jest wystarczający na 750 godzin pracy przy przepływie wody 3 l/min. Jest to dość znaczny przepływ wody w porównaniu do przepływu ok. 0,15 l/min, przewidywanego dla monitora MCl₂-1. Rozmiary ładunku odczynnika stałego są nieznaczne i nie przekraczają objętości komory z jedną elektrodą.

4. PROPOZYCJA UKŁADOWA MONITORA ZE STAŁYM ODCZYNNIKIEM

Zakres pomiaru chloru pozostałego, wynikający z własności elektrod platynowo-jodkowych, może zawierać się w granicach od 0,01 mg/dm³ Cl₂ do 100 mg/dm³ Cl₂. Potrzeby omówione w pkt. 2 wskazują, iż podatawowy zakres może wynosić (0,1 - 1) mg/dm³ lub być rozszerzony do 5 lub 10 mg/dm³ Cl₂ (w przypadku rozszerzenia zastosowania monitora).

Układ monitora proponowany jako model MCl₂-SO-2 przedstawiono na rys. 2. Próbkę wody przepływa przez regulator ciśnienia i przepływu R. Podczas pomiaru próbka przepływa z zaworu trójdrożnego Z do pasywnego dyfuzora D, gdzie następuje ustalenie pH próbki. Następnie w komorze K następuje wydzielenie się jonów jodku, co przy obecności chloru wolnego w wodzie Cl₂ prowadzi do wydzielenia się jodu J₂. Pomiar zawartości jodu J₂ następuje w naczynku pomiarowym N za pomocą elektrody jodkowo-platynowej E.



Rys.2. Propozycja układowa monitora typ $\text{MCl}_2\text{-SO}_2$ ze stałym odczynnikiem.

Sprawdzenie poprawności działania monitora następuje przy przepuszczeniu próbki pozbawionej chloru pozostałego. Wówczas próbka z zaworu trójdrożnego Z przepływa przez oczyszczacz węglowy W.

Schemat elektryczny w części pomiarowej nie będzie zasadniczo odbiegał od schematu jak dla monitora $\text{MCl}_2\text{-1}$. Elektroda jodkowo-platynowa E połączona jest z wejściem przetwornika "redox" P_E typ N-5142. Na wyjściu przetwornika przewiduje się podłączenie wskaźnika analogowego W_E typ L133 oraz rejestrator analogowy R_E typ NSK. Przewiduje się możliwość sygnalizacji przekroczenia granicy dolnej i górnej zawartości chloru pozostałego Cl_2 . W odróżnieniu od modelu $\text{MCl}_2\text{-1}$ w układzie monitora ze stałym odczynnikiem wprowadza się automatyczną kompensację wpływu zmian temperatury próbki. W tym celu dokonuje się pomiaru temperatury w naczynku N za pomocą czujnika termometrycznego T. Kompensacja układowa przewidziana jest w przetworniku P_E .

Regulacja pH próbki wody jest bardzo istotna. Zależnie od pH proces tworzenia się jodu J_2 pod wpływem chloru zawartego w różnych związkach omówionych w pkt.2 będzie przebiegał z różną sprawnością. Dla potrzeb analiz laboratoryjnych firma ORION dostarcza specjalny odczynnik kwaśny. W monitorze SLeD wymaganą rolę regulatora pH spełnia dyfuzor pasywny. Wartość pH zostanie ustalona ostatecznie przy badaniu odczynnika stałego. Parametrami wyjściowymi dla dyfuzora są : a/ wymagane pH oraz dopuszczalne jego wahania, b/ natężenie przepływu wody, c/ zakres zmienności temperatury (prace nad dyfuzorem znajdują się w stadium początkowym).

Węgiel aktywny używany jest do usuwania nadmiaru chloru w procesie uzdatniania wody [7]. Bardzo skutecznie sorbuje chlor przy filtracji przez złożo węglowe o wysokości 0,4 do 1,2 m. Pojemnik z węglem aktywnym w monitorze ze stałym odczynnikiem posłuży więc do otrzymania próbki pozbawionej chloru pozostałego. W ten sposób kontrolowana będzie "zero" monitora. Ten sposób kontroli pracy monitora zastosowała firma ORION w monitorze SLeD. Obecnie prowadzone są prace nad ustaleniem ładunku z węglem aktywnym i nad jego skutecznością.

5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono niektóre problemy, które są aktualnie rozwiązywane w Instytucie Automatyki w celu doprowadzenia do stworzenia uzasadnionego modelu monitora chloru pozostałego ze stałym odczynnikiem. Nie jest tajemnicą, iż proces tworzenia w znacznej mierze polega na odtwarzaniu drogi, która doprowadziła czołowe firmy do konstrukcji stosowanych od wielu lat. Jest to na obecnym etapie zasadnicza metoda postępowania, która pozwoli w stosunkowo krótkim czasie zdobyć niezbędne doświadczenie w problematyce właściwego wyboru metody analizy oraz w konstrukcji monitora. Każde z wytyczonych zadań :

- a/ zbadanie właściwości elektrod jodkowo-platynowych,
- b/ opracowanie i zbadanie układu kompensacji wpływu zmian temperatury otoczenia,
- c/ opracowanie i zbadanie odczynnika stałego jodkowego,
- d/ opracowanie i zbadanie pojemnika z węglem aktywnym,
- e/ opracowanie i zbadanie dyfuzora pasywnego dla regulacji pH próbki,

stanowi w sobie poważne przedsięwzięcie i wymaga w większości znacznego udziału chemików obeznanych z technologią uzdatniania wody oraz instrumentalnymi metodami badania wody i ścieków.

LITERATURA

- [1] FRĄCZEK J. : O możliwości kontroli zawartości chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych. Zesz.Nauk. Politechniki Śląskiej, Automatyka, zesz.60, 1981.
- [2] ZDEMP. Dokumentacja techniczna monitora chloru pozostałego typ MCl₂-1 Gliwice 1982.
- [3] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Badania nad ustaleniem parametrów chemicznych warunkujących wymagania metrologiczne oznaczenia zawartości wolnego chloru w wodzie uzdatnionej. Sprawozdanie nr 1, Gliwice, czerwiec 1981 (niepublikowane).
- [4] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Elektroda platynowo-jodkowa do monitora wolnego chloru w wodzie uzdatnionej. Załącznik do sprawozdania nr 3, Gliwice, lipiec 1982 (niepublikowane).
- [5] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Badania modelu elektrody platynowo-jodkowej, przeznaczonej do wykorzystania w monitorze wolnego chloru (w niniejszym zeszycie).
- [6] FRĄCZEK J. : Wstępne założenia monitora do wyznaczania wolnego chloru w wodzie uzdatnionej ze stałym odczynnikiem. Instytut Automatyki, Gliwice, listopad 1982 (niepublikowane).
- [7] KOWAL A.L. : Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
- [8] MERA-ELWRO. Monitor jakości wody i stanu ścieków AQUAMER 51,52. Dokumentacja techniczno-ruchowa.
- [9] HERLIANOWICZ W. i inni : Fizyko-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
- [10] PYE UNICAM Ltd. : Analytical Equipment. Zestaw prospektów wraz z korespondencją wyjaśniającą. Sierpień 1980.

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА БЕСПРЕРЫВНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТКОВ ХЛОРА В УТИЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

/ Резюме /

В работе даются главные проблемы касающиеся постройки модели индикатора остатков хлора с постоянным реагентом. В индикаторе используется метод "редокс" с применением иодо- платинового электрода.

ON THE IMPROVEMENT OF REMAIN CHLORINE CONTINUOUS ASSIGNEMENT IN
THE TREATED WATER

Summary. Main problems connected with chlorine monitor model (with constant coefficient) design are presented. The "redox" method is applied and iodide-platinum electrode is used.