ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1985
Seria : AUTOMATYKA z. 79 Nr kol. 848

Jerzy FRĄCZEK
Instytut Automatyki
Politechnika Śląska

MONITORY CHLORU POZOSTAŁEGO W WODZIE UZDATNIONEJ

Streszczenie. W pracy przedstawiono model monitora chloru pozostałego z dozowanymi odczynnikami oraz model ze stałym odczynnikiem jodkowym. Zaprezentowano dotychczasowe wyniki badań nad ustaleniem własności monitorów.

1. WSTĘP

Możliwość kontroli zawartości chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych przedstawiono w materiałach II Konferencji (1981 r.):"Sterowanie systemem wodno-gospodarczym na obszarze aglomeracji miejsko-przemysłowej" [1] . Dokonano przeglądu metod ciągłej analizy, omówiono własności elektrod jonoselektywnych możliwych do stosowania w analizie oraz przedstawiono podstawowe koncepcje monitorów stosowanych do wyznaczania chloru pozostałego. W materiałach III Konferencji (1983 r.) natomiast przedstawiono możliwości doskonalenia metody ciągłego wyznaczania chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej [2] rozumiane głównie jako możliwości zastąpienia dozowania odczynników w metodzie jodometrycznej odczynnikiem stałym oraz regulacją pH w tzw. dyfuzorze pasywnym.
W rezultacie dotychczasowych prac uzyskano :

1) W Zakładzie Doświadczalnym Elektroniki i Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Śląskiej wykonano dokumentację techniczną oraz model monitora typ MCl_2-1 wg koncepcji Instytutu Automatyki. W monitorze są dozowane reagenty ciekłe. Dokonano badań monitora w celu określenia własności metrologicznych [3,4] .

2) W Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii UMCS w Lublinie wykonano elektrodę platynowo-jodkową [5] , stanowiącą modyfikację elektrody jodkowej ES-PK-J^-. Określono właściwości elektrody z punktu widzenia wymagań metody REDOX (stosowanej w monitorach wg koncepcji Instytutu Automatyki).

3) Zbadano właściwości elektrody jodkowej EJ-1 z Zakładu Produkcji Elementów Aparatury Fizyko-chemicznej "HYDROMET" w Gliwicach [6,7]. Przewiduje się jej modyfikację do postaci elektrody platynowo-jodkowej ja-

ko alternatywę do zmodyfikowanej elektrody ES-PK-J^-.

4) Na podstawie wyników uzyskanych przy badaniach : a) monitora MCl_2-1 [3,4] , b) reaktora z odczynnikiem stałym, kolumny z węglem aktywnym oraz dyfuzora pasywnego [6,8,9] wykonano w Zakładzie Doświadczalnym Elektroniki i Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Śląskiej model monitora typ MCl_2-SO-2 z odczynnikiem stałym wg koncepcji Instytutu Automatyki [10]. Model przechodzi obecnie badania laboratoryjne i przewiduje się w najbliższym czasie poddanie badaniom w warunkach przemysłowych dwu monitorów tej serii.

Zakończenie badań monitora chloru pozostałego ze stałym odczynnikiem w warunkach przemysłowych pozwoli na podjęcie decyzji odnośnie do ostatecznych zmian konstrukcyjnych i układu elektrycznego, gwarantujących przydatność monitora do założonego stosowania. W oparciu o doświadczenie zdobyte przy tworzeniu modeli monitora można będzie podjąć decyzję o celowości wykorzystania monitora do analizy zawartości innych składników niż Cl_2. Jest to naturalny nasuwający się kierunek postępowania widoczny np. w postępowaniu firmy ORION [11].

2. REALIZACJA METODY REDOX

W metodzie "redox", przy jodometrycznym wyznaczaniu chloru Cl_2, potencjał, jaki powstaje na wyjściu elektrody platynowo-jodkowej, jest funkcją koncentracji jodu J_2 , jaki tworzy się przy reakcji chloru Cl_2 z jodkiem J^-. Ilość J_2 jest równa ilości Cl_2. Ilustrują to równania:

$$Cl_2 + 2J^- \longrightarrow 2Cl^- + J_2 , \qquad (1)$$

$$\Delta E = E_o'' + \frac{S}{2} \log [J_2] , \qquad (2)$$

gdzie : ΔE - różnica potencjałów na wyjściu elektrody platynowo-jodkowej,

E_o'' - potencjał stały,

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

Zależnie od źródła jonów jodku J^- wynika cały system hydrauliczny monitora. I tak :

1) <u>W monitorze z dozowanymi odczynnikami</u> [1,2] zachodzi potrzeba dozowania :
   - wody, która podlega kontroli pod względem zawartości chloru Cl_2 ;
   - roztworu jodku potasu, reagującego z wodą zawierającą chlor Cl_2 ; winno się zapewnić pH na poziomie ok. 4,5 (przez odpowiednią zawartość reagenta kwaśnego);
   - wzorcowego roztworu jodku potasu - podczas wzorcowania odpowiadającego określonemu stężeniu Cl_2.

Dozowanie zapewnia się pompami perystaltycznymi lub innymi pompami dozującymi.

2) W monitorze ze stałym odczynnikiem [2,8] przepływająca woda rozpuszcza w reaktorze ze stałym odczynnikiem niezbędną ilość jonów J^- z odczynnika występującego w postaci stałej. Niezbędny poziom pH o wartości ok. 4,5 zapewnia się przez pasywne wprowadzenie do strumienia próbki kwasu przez ścianki wężyka zanurzonego w naczyniu z kwasem. Wężyk stanowi wówczas membranę, przez którą przenikanie następuje na zasadzie różnicy ciśnień cząstkowych [13] . W tym sposobie realizacji metody "redox" najistotniejsze są :

- właściwa postać i rozpuszczalność odczynnika jodkowego stałego ;
- właściwy dobór membrany i kwasu w dyfuzorze pasywnym dla zapewnienia wymaganego pH wody dopływającej do reaktora ze stałym odczynnikiem.

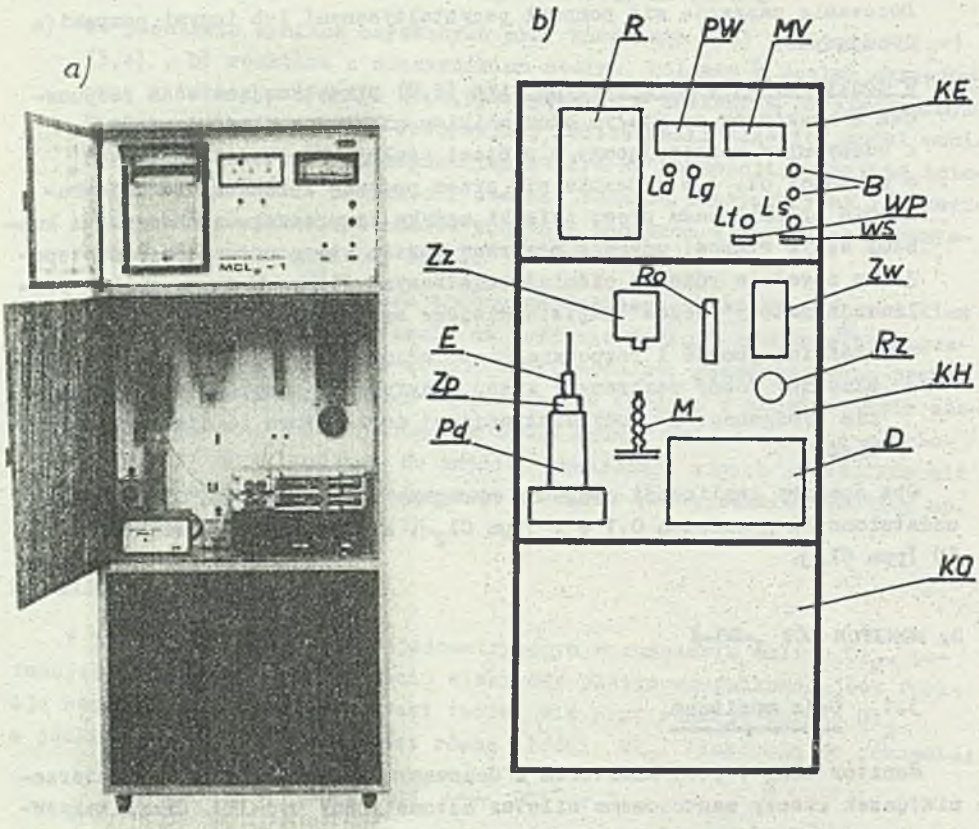
Oba sposoby realizacji obejmują wymagany zakres pomiaru Cl_2 w wodzie uzdatnionej w granicach 0,1 ÷ 1 [ppm Cl_2], z perspektywą rozszerzenia do 10 [ppm Cl_2].

3. MONITOR MCl_2-SO-1

3.1. Opis monitora

Monitor MCl_2-1 jest monitorem z dozowanymi odczynnikami. Do odmierzania dawek cieczy zastosowano diluter automatyczny typ 339. Charakteryzuje się on dużą odpornością chemiczną zespołów pompujących, płynną nastawą dawek dozowanych oraz znaczną wydajnością. Diluter posiada rozbudowany układ sterowania oraz sygnalizację, która nie są wymagane w monitorze. W miejsce dilutera może być stosowana pompka perystaltyczna P-315, której użycie będzie bardziej ekonomiczne. Na rys.1 przedstawiony jest ogólny widok monitora, zaś na rys.2 schemat hydrauliczny.

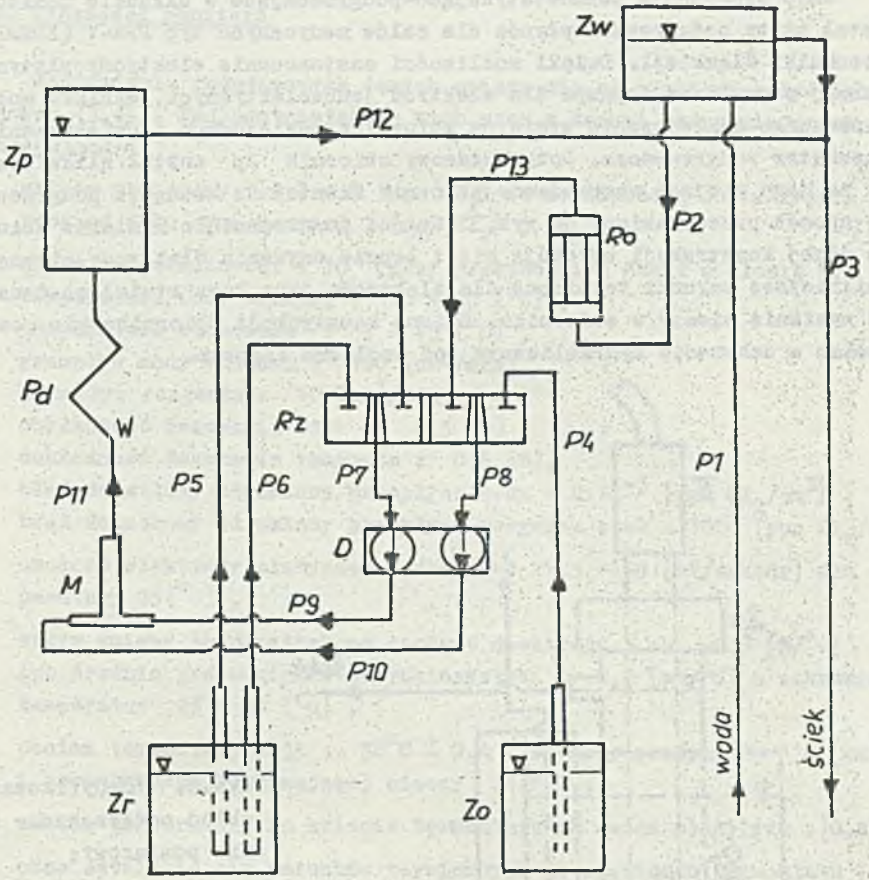
Woda uzdatniona, w której należy kontrolować poziom chloru pozostałego, jest doprowadzana do przelewowego zbiornika wyrównawczego Zw. W przypadku ustawienia rozdzielacza Rz w pozycji "Pomiar" diluter tłoczy cyklicznie kanałem Vw wodę ze zbiornika Zw oraz kanałem Vr reagent ze zbiornika Zr. Ze względu na cykliczną pracę dilutera pływak rotametru Ro umieszczonego w torze wody wykonuje skokowe ruchy wzdłuż skali, co jest jedynie potwierdzeniem przepływu wody. Rozdzielacz Rz pozwala w pozycji "Wzorcowanie" na tłoczenie kanałem Vr reagenta, natomiast kanałem Vw roztworu wzorcowego z pominięciem rotametru Ro . W obu pozycjach rozdzielacza Rz ciecze z kanałów Vr oraz Vw są doprowadzane do mieszacza M. Po zmieszaniu ciecz dopływa do podgrzewacza Pd , gdzie jest podgrzewana i przekazywana do zbiornika pomiarowego Zp . Przelew ze zbiorników Zw oraz Zp jest doprowadzany do wspólnej końcówki wypływowej, którą ciecz



Rys.1. Ogólny widok monitora MCl_2-1: a/ fotografia przed modyfikacją zbiornika pomiarowego ; b/ widok po miniaturyzacji zbiornika pomiarowego:

R - rejestrator NSK ; PW - przetwornik redox typ N-5142 ze zmodyfikowanym układem ; MV - miernik typ RK-2 ; Ld,Lg - lampki kontroli granicy dolnej i górnej ; Ws - wyłącznik sieciowy ; WP - wyłącznik podgrzewacza; Ls, Lt - lampki kontrolne sieci i termostatu ; Zp - zbiornik pomiarowy ; Pd - podgrzewacz ; E - elektroda platynowo-jodkowa ; M - mieszalnik ; D - diluter ; Zz - zbiornik zapasowy ; Ro - rotametr ; Zw - zbiornik wyrównawczy ; Rz - pokrętło rozdzielacza ; KE - komora z elementami elektrycznymi ; KH - komora z elementami hydraulicznymi ; KO - komora na zbiorniki z odczynnikami dozowanymi (Zr , Zo) i części zapasowe.

odprowadzana jest do ścieku. W zbiorniku pomiarowym Zp umieszczona jest elektroda platynowo-jodkowa. Jest ona podłączona do przetwornika redox PW. Przetworzony w przetworniku sygnał, będący funkcją stężenia chloru Cl_2 w wodzie uzdatnionej, przekazywany jest do miernika MV. Do wyjścia przetwornika PW jest także podłączony rejestrator R. Miernik wyposażony

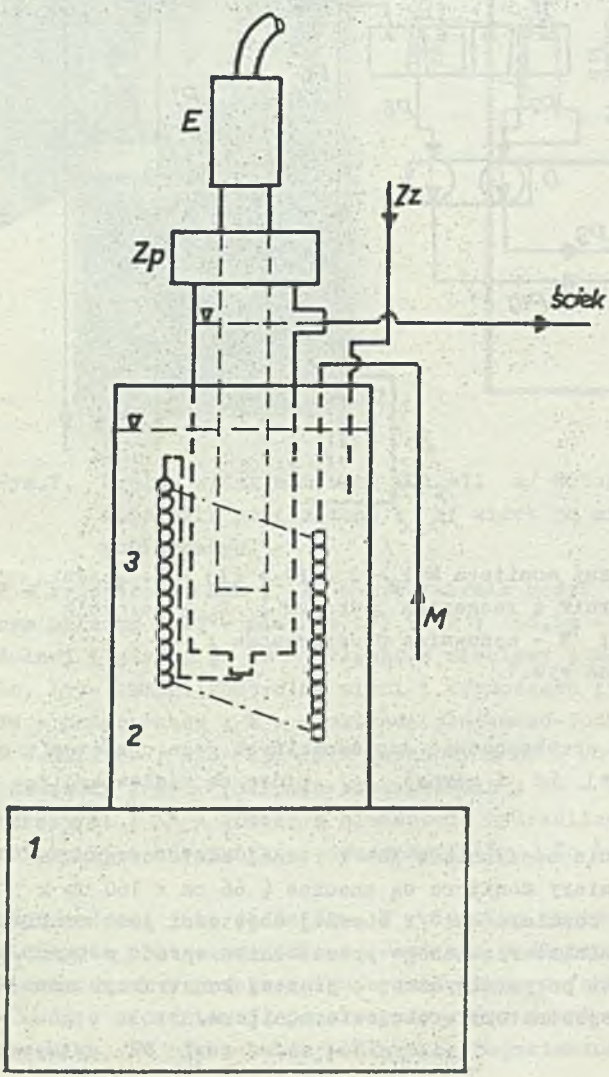


Rys.2. Schemat hydrauliczny monitora MCl_2-1: P1 ÷ P13 - połączenia hydrauliczne ; Z_r - zbiornik z reagentem jodkowym ; Z_o - zbiornik z odczynnikiem wzorcowym ; W - wężownica podgrzewacza ; pozostałe oznaczenia jak na rys.1.

jest w układ sygnalizacji przekroczenia dopuszczalnych granic stężenia chloru pozostałego : dolnej Ld i górnej Lg , które są nastawiane ręcznie.

Przyjęta zasada dozowania odczynników jak i rodzaj zastosowanych urządzeń sprawiają, że rozmiary monitora są znaczne (66 cm x 160 cm x x 41,5 cm). Zredukowanie rozmiaru do 1/2 obecnej objętości jest możliwe przez : umieszczenie zminiaturyzowanego przetwornika wprost w termostacie, zastosowanie pompki perystaltycznej o prostej konstrukcji oraz zrezygnowanie z montażu rejestratora w obudowie monitora.

Jako urządzenie termostatyzująco-podgrzewające w układzie monitora został użyty podgrzewacz płynów dla celów medycznych typ PPK-1 (ZDEMP Politechniki Śląskiej). Dzięki możliwości zastosowania elektrody platynowo-jodkowej o wymiarze typowym dla elektrod jonoselektywnych, wynikła możliwość znacznego zmniejszenia wymiarów zbiornika pomiarowego i umieszczenia go wewnątrz podgrzewacza. Dotychczasowy zbiornik Zp został zlikwidowany i na jego miejsce wprowadzony zbiornik wmontowano wewnątrz podgrzewacza w sposób przedstawiony na rys.3. Oprócz pomniejszenia wymiarów zbiornika w nowej konstrukcji uzyskuje się : lepsze omywanie elektrody cieczą, stabilniejsze warunki termiczne dla elektrody oraz korzystniejszą dynamikę w wymianie cieczy w zbiorniku. Zmiana konstrukcji zbiornika nie powoduje zmian w schemacie hydraulicznym pod względem ideowym.



Rys.3. Zmodyfikowany układ podgrzewacz- zbiornik pomiarowy:

1 - układ sterująco - -zasilająco - podgrzewający ;
2 - zbiornik grzewczy ;
3 - wężownica ;
Z_p - zbiornik pomiarowy ;
E - elektroda platynowo-jodkowa.

3.2. Własności monitora

Zestawienie podstawowych danych opiera się na wynikach badań laboratoryjnych [3,4] . Najistotniejsze z nich wraz z danymi uzupełniającymi są następujące :

- zakres pomiarowy : 0,1 ÷ 1 [ppm Cl_2] (z możliwością rozszerzenia zakresu od dołu oraz powyżej 1 [ppm Cl_2]) ,
- klasa niedokładności : 10 (przy przetworniku Redox o klasie 0,5),
- temperatura wody badanej : 10 ÷ 40 [°C] ,
- temperatura otoczenia : 5 - 45 [°C] ,
- przepływ wody badanej : 100 [cm^3/min] ,
- przepływ reagenta : 10 [cm^3/min] ,
- dokładność dozowania wody : 0,5 [%] ,
- dokładność dozowania reagenta : 0,5 [%],
- błąd dodatkowy od zmiany przepływu wody : 2.10^{-3} [ppm Cl_2/cm^3] ,
- błąd dodatkowy od zmiany przepływu reagenta : $-4 . 10^{-3}$ [ppm Cl_2/cm^3],
- czułość elektrody platynowo-jodkowej : 27,5 - 29 [mV/dekadę] dla temperatury 25[°C] ,
- wpływ zmiany temperatury na czułość elektrody : ok. -0,3 [%/°C] lub średnio przesunięcie charakterystyki o -0,2 [mV/°C] w zakresie temperatur 25 ÷ 45 [°C] ,
- poziom termostatyzacji : 38°C ± 0,4 [°C] przy przepływie 110 [cm^3/min] i temperaturze dopływającej cieczy 21[°C] ,
- zmiana temperatury na wylocie termostatu od zmian przepływu : [0,2°C/cm^3]
- czas ustalania się warunków termicznych po włączeniu termostatu : ok. 4,5 [godz] ,
- szybkość rozchodzenia się cieczy w układzie hydraulicznym :

  1/ kanał cieczy wzorcowej (kanał wody) : ok. 25 [s] w tym :
  - dojście do pompy : ok. 10 [s] ,
  - z pompy do podgrzewacza : ok. 5 [s] ,
  - przez podgrzewacz do komory pomiarowej : ok. 10 [s] ;

  2/ kanał reagenta :
  - dojście do mieszalnika : ok. 55 [s] ,
  - z mieszalnika do komory pomiarowej - razem z przepływającą cieczą wzorcową lub wodą : ok. 10 [s] ;
- własności dynamiczne :

  1/ dla wzrostu stężenia : stała czasowa ok. 7 [s], opóźnienie ok. 25 [s]
  2/ dla spadku stężenia : stała czasowa ok. 90 [s], opóźnienie ok. 25 [s]
- przetwornik : Redox typ N-5142 ze zmianami w celu uzyskania zakresu podstawowego ok. 30 [mV] i wstępnej kompensacji ok. 550 [mV] ;

- miernik : typ Pk-2 na wyjściu przetwornika redox, zakres 0 ÷ 5 mA ; skala opisana co 0,1 [ppm Cl_2] z ręczną nastawą granicy dolnej i górnej ;
- rejestrator : typ NSK o zakresie 0 ÷ 5 [mA];
- sposób ustalania "zera" i "czułości " : jak wymagane zgodnie z instrukcją użytkowania przetwornika redox typ N-5142.

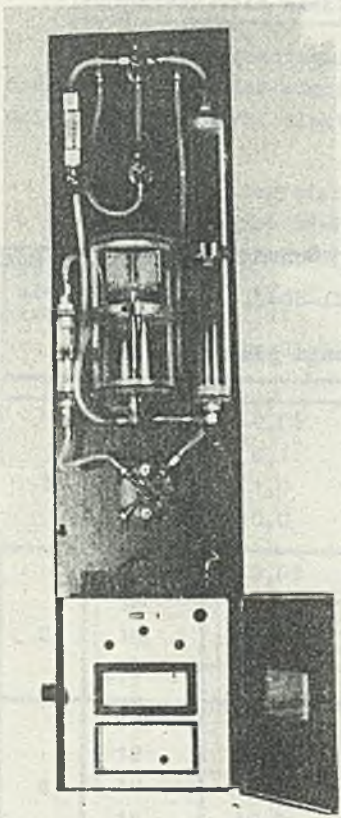
4. MONITOR MCl_2-SO-2

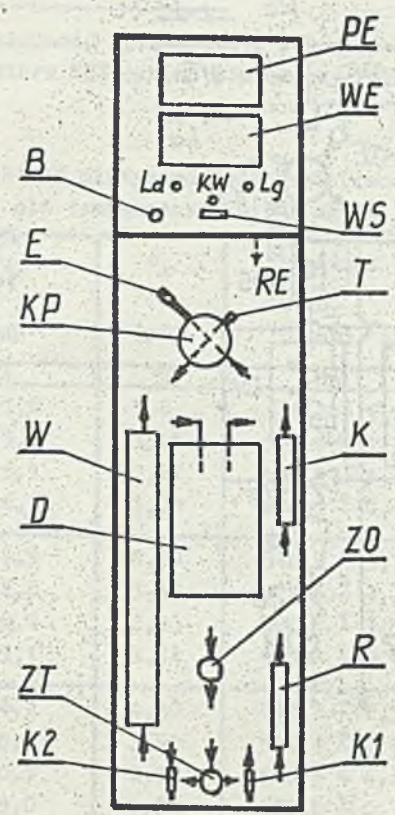
4.1. Opis monitora

Monitor MCl_2-SO-2 jest monitorem z odczynnikiem stałym jodkowym. Ten fakt wpływa decydująco na pozbycie się pompek dozujących i pociąga za sobą konieczność przyjęcia odmiennego niż w monitorze MCl_2-1 sposobu cyklicznej kontroli wskazań. W monitorze MCl_2-1 kontrolę wskazań dokonuje się przez stosowanie roztworu wzorcowego odpowiadającego określonej zawartości Cl_2. W monitorze MCl_2-SO-2 kontroli poddaje się "zero", gdyż taki sposób kontroli nie wymaga dozowania cieczy wzorcowej, a tym samym stosowania pompki dozującej. Z jednej strony jest to uproszczenie, z drugiej jednak stwarza dodatkowe problemy "jakości zera". Zagadnienie to zostanie omówione oddzielnie, gdyż jest związane z przebiegiem charakterystyki elektrody platynowo-jodkowej.

Na rys.4 przedstawiony jest ogólny widok monitora, zaś na rys.5 schemat hydrauliczny łącznie z blokowym elektrycznym.

Woda podlegająca analizie winna być doprowadzana z rurociągu o odpowiednim ciśnieniu gwarantującym przepływ przez monitor. Doprowadza się ją przez dolot K1 do zaworu odcinającego ZO. W pozycji "pomiar" zawór trójdrożny ZT umożliwia przepływ wody bezpośrednio do dyfuzora pasywnego DP, gdzie następuje właściwe ustalenie pH wody. Za dyfuzorem wody dopływa do komory K z odczynnikiem stałym OS , gdzie następuje wymywanie jonów jodku J^- i następnie podczas reakcji z chlorem wytwarzanie jodu J_2 . Za komorą reakcji próbka przepływa do komory elektrodowej N , gdzie następuje pomiar zawartości jodu J_2 za pomocą elektrody platynowo-jodkowej E . Elektroda platynowo-jodkowa połączona jest z wejściem przetwornika Redox PE typ N-5142. Na wyjściu przetwornika podłączony jest wskaźnik WE typ RK-2 wyskalowany w jednostkach ppm lub mg/dm^3. Miernik posiada możliwość nastawienia sygnalizacji przekroczenia granicy dolnej i górnej zawartości chloru pozostałego Cl_2. W tym celu w monitorze odpowiednio wprowadzono sygnalizację świetlną Ld i Lg . W odróżnieniu od monitora MCl_2-1 w układzie monitora ze stałym odczynnikiem wprowadzono automatyczną kompensację wpływu zmian temperatury próbki. W tym celu dokonuje się pomiaru temperatury w komorze elektrodowej N za pomocą czujnika termometrycznego T . Kompensacja układowa przewidziana jest w prze-

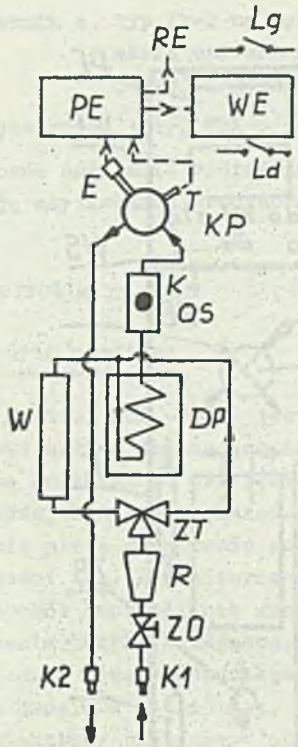




Rys.4. Ogólny widok monitora MCl_2-SO-2: a/ Fotografia monitora ze zdjętą pokrywą, b/ widok z rozmieszczonymi urządzeniami:

RE - wyjście do podłączania rejestratora NSK ; PE - przetwornik Redox typ N-5142 (ze zmodyfikowanym układem); WE - miernik typ PK-2 ; Ld, Lg - lampki kontroli granicy dolnej i górnej ; WS - wyłącznik sieciowy ; KW - kontrola włączania sieci ; B - bezpiecznik ; E - elektroda platynowo-jodkowa ; KP - komora pomiarowa ; T - czujnik termometru ; W - zasobnik na węgiel aktywny ; K - komora z odczynnikiem stałym OS ; D - zbiornik dyfuzora pasywnego ; R - rotametr ; ZT - zawór trójdrożny ; ZO - zawór odcinający ; K1 - dolot próbki ; K2 - odpływ próbki.

tworniku PE. Podczas kontroli "zera" zawór trójdrożny ZT ustawiony jest w położenie "kontrola". Wówczas próbka przepływa przez kolumnę z węglem aktywnym W , gdzie następuje pochłanianie chloru pozostałego z przepływającej próbki. Przy próbce pozbawionej chloru pozostałego dokonuje się regulacji wskazań przetwornika PE do wskazania odpowiadającego początkowi skali.



Rys.5. Schemat hydrauliczny monitora MCl-SO-2.

Oznaczenia jak na rys.4.

4.2. Własności monitora

Monitor MCl_2-SO-2 w wersji modelowej jak na rys.4 jest poddawany obecnie badaniom w warunkach laboratoryjnych. Pozwolą one na ustalenie właściwości metrologicznych monitora.przy założeniu takich samych warunków pracy monitora,jakie obowiązują dla monitora MCl_2-1. Już obecnie jednak w oparciu o badania przeprowadzone na zestawach laboratoryjnych można przewidzieć niektóre własności monitora. Wyniki tych badań są zawarte w opracowaniach [6,8,9] . Pomija się w tym referacie omawianie odczynnika stałego oraz komory, w której jest on umieszczony, gdyż te zagadnienia są przedmiotem oddzielnego referatu na niniejszej konferencji [8] . Poniżej przedstawia się natomiast niektóre z ważniejszych własności dotyczących zasadniczo części składowych monitora.

Charakterystyka elektrody i kontrola "zera"

Z uwagi na ograniczoną dokładność sporządzania roztworów wzorcowych oraz ograniczoną dokładność pomiaru SEM ogniwa pomiarowego wyznaczono średnie charakterystyki elektrod.

Tablica 1.

Charakterystyki elektrod platynowo-jodkowych (zmodyfikowanych jodkowych ES-Pk-J^-) dla temperatury 20[°C] wg [9]

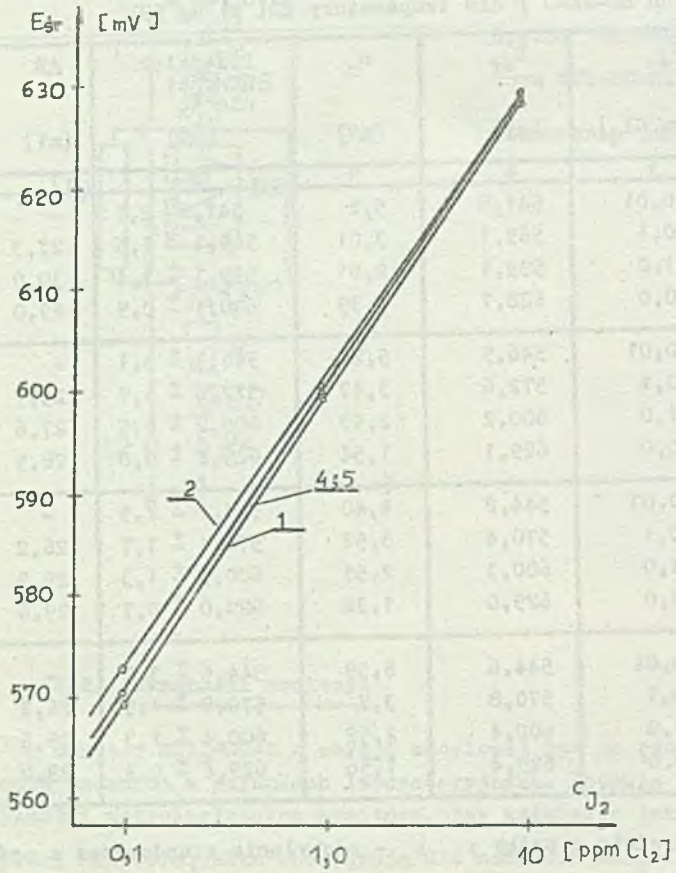
Nr elektrody	Liczba pomiarów n	C_{J_2} [ppm Cl_2]	$E_{śr}$ [mV]	s_x [mV]	Przedział ufności dla $\bar{E}_x$ [mV]	ΔE [mV]
1	2	3	4	5	6	7
1	16	0,01	541,8	5,8	541,8 ± 2,7	-
	19	0,1	569,1	3,01	569,1 ± 1,5	27,3
	18	1,0	599,1	2,81	599,1 ± 1,4	30,0
	12	10,0	628,1	1,39	628,1 ± 0,9	29,0
2	13	0,01	546,9	5,20	546,9 ± 3,1	-
	18	0,1	572,6	3,47	572,6 ± 1,7	25,7
	18	1,0	600,2	2,93	600,2 ± 1,5	27,6
	15	10,0	629,1	1,54	629,1 ± 0,8	28,9
4	14	0,01	544,2	4,40	544,2 ± 2,5	-
	18	0,1	570,4	3,52	570,4 ± 1,7	26,2
	18	1,0	600,3	2,57	600,3 ± 1,3	29,9
	15	10,0	629,0	1,32	629,0 ± 0,7	29,6
5	13	0,01	544,6	6,59	544,6 ± 3,9	-
	16	0,1	570,8	3,7	570,8 ± 1,9	26,2
	17	1,0	600,4	2,52	600,4 ± 1,3	29,6
	14	10,0	629,4	1,56	629,4 ± 0,9	29,0

$E_{śr}$ - wartość średnia z próby ; s_x - odchylenie standardowe z próby ; $\bar{E}_x$ - wartość oczekiwana z populacji ; ΔE - przyrosty SEM średniej na dekadę zmiany stężenia Cl_2 .

Wyniki pomiarów zestawione są w tablicy 1. Z przedstawionych danych wnioskujemy, iż przyrosty potencjałów na dekadę zmian stężenia Cl_2 powyżej stężenia 0,1 [ppm Cl_2] różnią się nieznacznie. Natomiast poniżej stężenia 0,1 [ppm Cl_2] maleje. Wraz ze wzrostem stężenia Cl_2 zmniejsza się niepewność pomiarów, co uwidacznia się zmniejszeniem przedziału ufności. Dla małych natomiast stężeń wpływ zakłóceń w postaci niepożądanych układów "redox" oraz utleniania jonów jodku tlenem zaabsorbowanym z powietrza, jak i znaj-

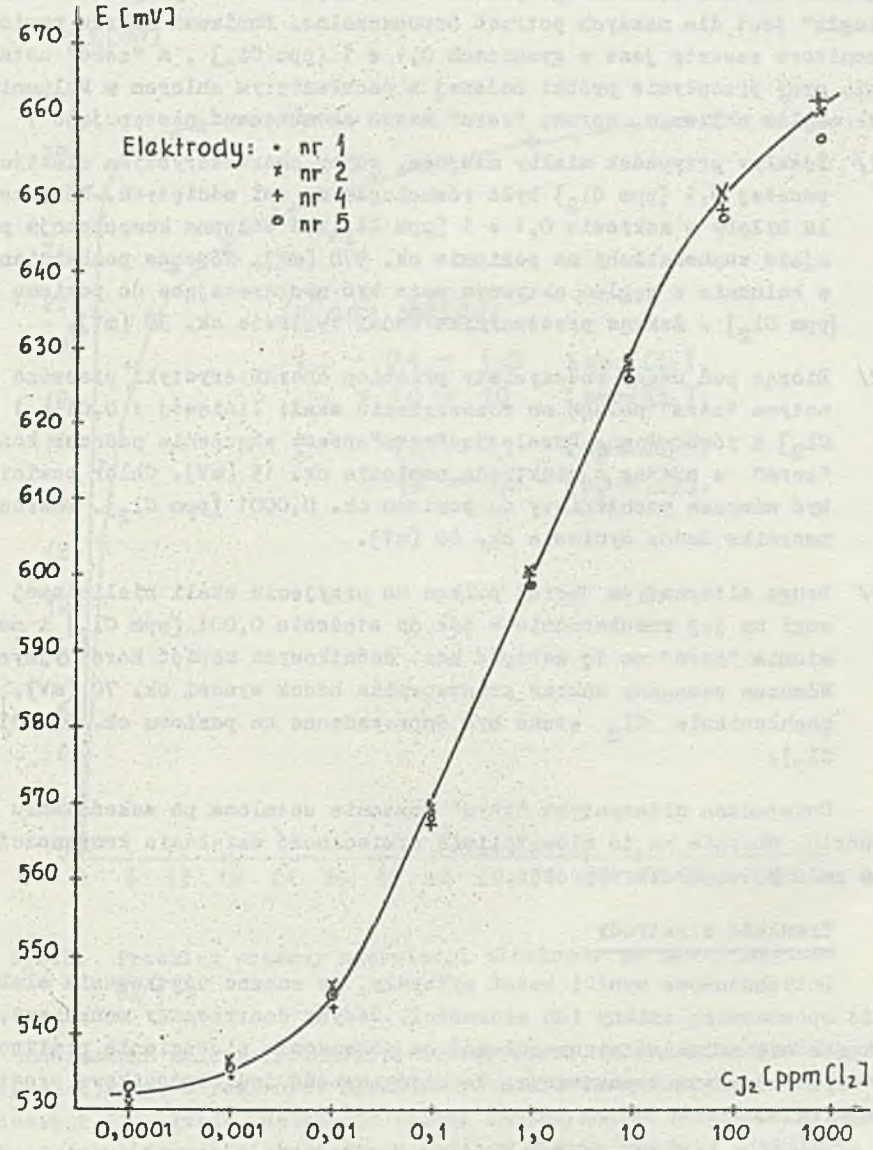
dującym się w roztworze, odgrywa znaczniejszą rolę.

Elektrody mogą być stosowane wymiennie. Średnie charakterystyki wg danych z tablicy 1 są wykreślane na rys.6. Widać z nich jak rozbiegają się one im bliżej początku skali, czyli "zera". Sposób ustalenia "zera" zależy w dużym stopniu od nieliniowości charakterystyki poniżej stężenia 0,1 [ppm Cl_2] .



Rys.6.
Wykresy charakterystyk elektrod w skali półlogarytmicznej dla temperatury [°C] wg [9]

Dla prześledzenia tego problemu korzystamy z pomiarów wykonanych w szerokim zakresie zmian stężeń : 0,0001 ÷ 1000[ppm Cl_2][9], które miały służyć do określenia zakresu liniowego dla stosowanych elektrod. Charakterystyki przedstawione są na rys.7. Z przebiegu charakterystyk wnioskujemy, iż praktycznie dla stężeń od 0,01 [ppm Cl_2] do 10 [ppm Cl_2] charakterystyka elektrody w układzie półlogarytmicznym jest liniowa. Poniżej stężeń 0,01 [ppm Cl_2] natomiast jest nieliniowa i praktycznie dla bardzo małych stężeń (poniżej 0,001 [ppm Cl_2] jest w przybliżeniu równoległa do osi odciętych. Nie oznacza to, że pomiar tymi elektrodami jest niemożliwy dla bardzo małych stężeń. Dowodem na to jest praca [14] , w której



Rys.7. Charakterystyki elektrod platynowo-jodkowych dla stężeń jodu odpowiadających stężeniom chloru od 0,0001 [ppm Cl_2] do 1000 [ppm Cl_2] wg [9]

są przedstawione pomiary w zakresie 3 - 100 [ppb Cl_2] . Nie stanowi to jednak dla nas centralnego problemu i przyjęcie " w przybliżeniu równoległa" jest dla naszych potrzeb dopuszczalne. Ponieważ zakres pomiarowy monitora zawarty jest w granicach 0,1 ÷ 1 [ppm Cl_2] , a "zero" ustala się przy przepływie próbki badanej z pochłoniętym chlorem w kolumnie z węglem aktywnym, sprawę "zera" można skomentować następująco :

1/ Idealny przypadek miałby miejsce, gdyby charakterystyka elektrody poniżej 0,1 [ppm Cl_2] była równoległa do osi odciętych. Wówczas skala byłaby w zakresie 0,1 ÷ 1 [ppm Cl_2] zaś wstępna kompensacja potencjału zachodziłaby na poziomie ok. 570 [mV]. Wówczas pochłanianie Cl_2 w kolumnie z węglem aktywnym może być wystarczające do poziomu $<0,1$ [ppm Cl_2] . Zakres przetwornika Redox wyniesie ok. 30 [mV].

2/ Biorąc pod uwagę rzeczywisty przebieg charakterystyki pierwsza alternatywa "zera" polega na rozszerzeniu skali liniowej : 0,01 ÷ 1 [ppm Cl_2] z równoczesną korelacją "zera" przez włączenie podczas kontroli "zera" w szereg z elektrodą napięcia ok. 15 [mV]. Chlor powinien być wówczas pochłonięty do poziomu ok. 0,0001 [ppm Cl_2]. Zakres przetwornika Redox wyniesie ok. 60 [mV].

3/ Druga alternatywa "zera" polega na przyjęciu skali nieliniowej z uwagi na jej rozszerzenie w dół do stężenia 0,001 [ppm Cl_2] i nastawiania "zera" na tę wartość bez dodatkowych napięć korekcyjnych. Wówczas wymagany zakres przetwornika Redox wynosi ok. 70 [mV], zaś pochłanianie Cl_2 winno być doprowadzone do poziomu ok. 0,0001 [ppm Cl_2].

Ostateczna alternatywa "zera" zostanie ustalona po zakończeniu badań modelu. Wpłynie na to niewątpliwie skuteczność działania kompensacji wpływu zmiany temperatury próbki.

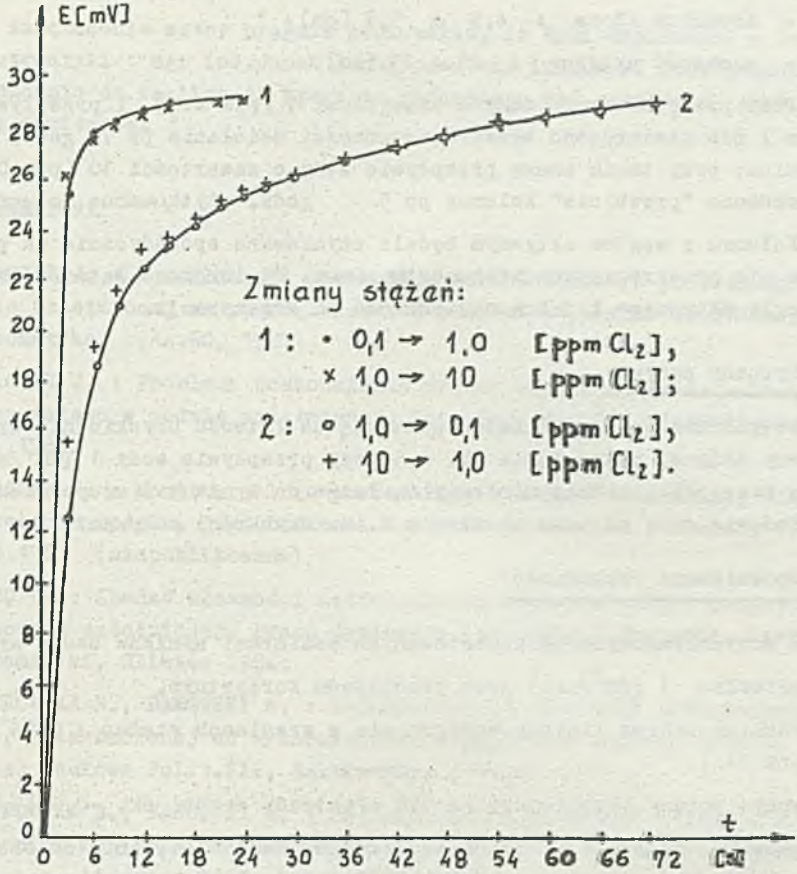
Trwałość elektrody

Dotychczasowe wyniki badań wykazały, że roczne użytkowanie elektrod nie spowodowało zmiany ich własności. Jedyny dostrzegany mankament, to mogąca się pojawiać nieszczelność na połączeniu pierścienia platynowego z wyprowadzeniem wewnętrznym. Ta niesprawność jest stosunkowo prosta do usunięcia.

Typowa trwałość elektrod podawana przez różne firmy wynosi 1 rok [1] lub też nie jest ona podawana.

Właściwości dynamiczne elektrody

Odpowiedź elektrody na skok stężenia od niższego do wyższego różni się od odpowiedzi na skok od stężenia wyższego do niższego. Skoki były realizowane poprzez przełożenie elektrody z jednego roztworu do drugiego o innym stężeniu. Przykładowe wyniki badań są przedstawione na rys.8.



Rys.8. Przebieg czasowy odpowiedzi elektrody na skoki stężenia wg [9]

Obserwowano zmianę dynamiki elektrody przez zmianę intensywności omywania elektrody. W roztworze nieruchomym stwierdzono znaczne odstępstwo od inercji I rzędu. Natomiast zmiana intensywności mieszania w zakresie możliwym w monitorze nie zmienia w istotny sposób dynamiki elektrody. Stwierdzono, że w zakresie zmian przepływu od 0,15 [dm^3/min] do 1,64 [dm^3/min] czas ustalania się wskazań pozostaje bez zmian, zaś dynamika monitora dla przepływu 1 [dm^3/min] będzie głównie zależna od dynamiki elektrody.

Złoże z węglem aktywnym

Ustalono, że wymiary złoża z węglem aktywnym powinny mieć wymiary :

- średnica złoża : 4,5 ÷ 5,5 [cm],
- wysokość aktywna : 22 ÷ 25 [cm].

Przy przepuszczaniu wody o zawartości 1 [ppm Cl_2] i przepływie 1 [dm^3 / min] nie stwierdzono braku skuteczności działania po 70 godz. pracy. Natomiast przy takim samym przepływie wody o zawartości 10 [ppm Cl_2] stwierdzono "przebicie" kolumny po 5 godz. użytkowanua kolumny.

Kolumna z węglem aktywnym będzie użytkowana sporadycznie na przeciąg czasu nie przekraczający kilkunastu minut. Stwierdzono łatwość regeneracji węgla aktywnego i dobrą skuteczność po regeneracji.

Dyfuzor pasywny

Dotychczasowe wyniki badań wskazują na łatwość uzyskiwania wymaganego pH wody badanej na poziomie ok. 4,5 przy przepływie wody 1 [dm^3/min]. Zarówno kwas, jak i rodzaj membrany są łatwe do wymiany i uzupełnienia. Obecne badania mają na celu ustalenie m.in. szybkości zużywania się kwasu.

Spodziewana dokładność

Z dotychczasowych udokumentowanych pomiarami wyników badań wynika :

- przepływ 1 [dm^3/min] jest przepływem korzystnym,
- możliwy zakres liniowy zawiera się w granicach stężeń : 0,04 ÷ 10 [ppm Cl_2],
- wpływ zmiany temperatury na SEM elektrody wynosi ok. -0,3 [%/°C] ,
- głównymi składnikami błędu względnego wskazań stężenia chloru pozostałego Cl_2 są : błąd pomiaru SEM elektrody wnoszony przez przetwornik Redox, błąd wynikający z powtarzalności generowanego SEM przez elektrodę oraz błąd "zera".

Dla powyższych ustaleń, przy założeniu : korekcji wpływu zmian temperatury z dokładnością ± 1 [°C] oraz niepełnego przereagowania chloru na poziomie 5 [%] chloru - błąd względny pomiaru, odniesiony do zakresu obejmującego 4 dekady stężenia chloru pozos-tałego, nie przekroczy 9 [%]. To wnioskowanie jest ważne dla obu alternatyw ustalania "zera".

5. ZAKOŃCZENIE

Oba opisane modele monitorów można przewidywać do stosowania przemysłowego. Bardziej perspektywiczny jest model MCl_2-SO-2. Najistotniejsze będą wyniki badań w warunkach przemysłowych . Takie badania są przewidywane

w stacjach uzdatniania wody GOP. W obecnej chwili już widoczne są możliwości zmniejszenia gabarytowego modelu MCl_2-SO-2. Zostanie to uwzględnione w serii próbnej monitora.

Na zakończenie autor pragnie podkreślić, iż byli dyplomanci w Instytucie Automatyki : mgr inż.Jacek Basoń oraz mgr inż.Jacek Stec przyczynili się znacznie do realizacji programu badawczego nad ustalaniem właściwości modeli monitorów.

LITERATURA

[1] FRĄCZEK J. : O możliwości kontroli zawartości chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych. Zesz.Nauk.Pol.Śl. Automatyka, z.60, 1981.

[2] FRĄCZEK J. : Problemy doskonalenia metody ciągłego wyznaczania chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej. Zesz.Nauk.Pol.Śl., Automatyka, z. 69, 1983.

[3] FRĄCZEK J. : Monitor chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej MCl_2-1. Wykonanie modelu, jego badania. Instytut Automatyki, Gliwice, listopad 1983 (niepublikowane).

[4] STEC J. : Zbadać własności metrologiczne monitora chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej. Praca dyplomowa (promotor J.Frączek), Instytut Automatyki, Gliwice 1984.

[5] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Badanie modelu elektrody platynowo-jodkowej, przeznaczonej do wykorzystania w monitorze wolnego chloru. Zesz. Naukowe Polit.Śl., Automatyka, z.69, 1983.

[6] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Badania fizyko/chemiczne związane z opracowaniem monitora do oznaczania wolnego chloru. Instytut Automatyki, Gliwice, listopad 1984 (niepublikowane).

[7] HYDROMET (Zakład Produkcji Elementów Aparatury Fizyko/Chemicznej w Gliwicach): Polikrystaliczne elektrody jonoselektywne. Gliwice 1984.

[8] WITKOWSKA B., BĄKOWSKI A. : Oznaczanie zawartości wolnego chloru w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych z wykorzystaniem stałego odczynnika jodkowego (w niniejszym zeszycie), z.79.

[9] BASOŃ J. : Dobór optymalnych warunków pracy monitora chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej ze stałym odczynnikiem. Praca dyplomowa (promotor J.Frączek), Instytut Automatyki , Gliwice 1984.

[10] FRĄCZEK J. : Opracowanie założeń monitora wolnego chloru w wodzie uzdatnionej ze stałym odczynnikiem i elektrodą REDOX. Instytut Automatyki, Gliwice, listopad 1983 (niepublikowane).

[11] SLeD a major breakthrough in the measurement of low-level sodium. Form SLeD/771, ORION Industrial 1977.

[12] ROSS J.W., DIGGENS A.A., (Orion Research Inc.) U.S. 4,049,382 (Cl.23-230 R ; 601 N 33/18), 1977.

[13] DIGGENS.A.A., (Orion Research Inc.) U.S. 4,131,428 (Cl. 23-23oR ; G01N 27/10), 1977.

[14] RIGDON L.P., MOODY G.J., FRAZER J.W. : Determination of Residual Chlorine in Water with Computer Automation and a Residual-Chlorine Electrode. Anal.Chem., Vol.50, No 3, March 1978.

CONSTRAINED CHLORINE MONITORING IN REACHED WATER

S u m m a r y

In the paper a model of constrained chlorine monitor with given substracts and a model with a steady iodine substract are presented. Results of experiments with monitor properties are presented.

МОНИТОРЫ ОСТАВШЕГОСЯ ХЛОРА В ОЧИЩЕННОЙ ВОДЕ

Р е з ю м е

В работе представлена модель монитора оставшегося хлора с дозированными реагентами а также модель с постоянным йодидовым реагентом. Показаны ранее полученные результаты исследований по установлению свойств мониторов.