

Jerzy FRĄCZEK
Instytut Automatyki
Politechnika Śląska

TENDENCJE ROZWOJU MONITORÓW CHLORU POZOSTAŁEGO W WODZIE UZDATNIONEJ

Streszczenie. W pracy przedstawiono monitor jonoselektywny mikroprocesorowy w zestawieniu porównawczym z modelami monitorów chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej Cl_2 bez mikroprocesora. Omówiono celowość tworzenia monitora Cl_2 z mikroprocesorem.

1. Wstęp

Wyniki prac prowadzonych w Instytucie Automatyki Politechniki Śląskiej nad krajowymi opracowaniami monitorów chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej Cl_2 były prezentowane na kolejnych Konferencjach: "Sterowanie systemem wodno-gospodarczym na obszarze aglomeracji miejsko-przemysłowej" [1, 2, 3]. W wyniku prowadzonych prac zostały wykonane dwa modele przemysłowe:

1. Monitor MCl_2-1 - z dozowanymi odozynnikiem;
2. Monitor MCl_2-50-2 - ze stałym odozynnikiem.

W obu monitorach wykorzystuje się metodę "redox" z jodometrycznym wyznaczaniem chloru Cl_2 . Wykorzystuje się w tym celu elektrodę platynowo-jodkową, której potencjał wyraża się zależnością:

$$\Delta E = E_0'' + \frac{S}{2} \log [J_2], \quad /1/$$

zaś koncentracja jodu J_2 , jaki tworzy się przy reakcji chloru Cl_2 z jodkiem J^- przebiega według równania:



gdzie: ΔE - różnica potencjałów na wyjściu elektrody platynowo-jodkowej,
 E_0'' - potencjał stały,
 S - nachylenie charakterystyki elektrody jodkowej /58mV/dekadę przy 20°C/.

Prace nad modelami monitorów rozpoczęto w 1977 roku. Pierwszym opracowaniem była praca dyplomowa [4]. Następne opracowania były realizowane w ramach Problemu Rządowego PR-7, aż do jego wygaśnięcia w 1985r.

Składały się na to także dalsze opracowania w postaci prac dyplomowych w liczbie 5 prac.

W pracach prowadzonych w Instytucie Automatyki wzorowano się głównie na bardzo doświadczonej firmie amerykańskiej Orion Research Inc. Z chwilą rozpoczęcia prac nad monitorami, na przełomie roku 1977/78, firma Orion produkowała już typoszereg monitorów z dozowanymi odczynnikami serii 1000 /w tym monitor Cl_2 / [5], typoszereg monitorów SLeD /w tym monitor Cl_2 ze stałym odczynnikiem/ [6] oraz mikroprocesorowany jonometr laboratoryjny Model 901 [7]. Prace własne rozpoczęto od budowy monitora z dozowanymi odczynnikami, gdyż łatwiejsze były do pokonania problemy natury technicznej i technologicznej. Dopiero z większym doświadczeniem można było przystąpić do budowy monitora ze stałym odczynnikiem.

Monitor ze stałym odczynnikiem zostanie poddany próbom eksploatacyjnym w stacji uzdatniania wody. Wykonano 5 sztuk monitora MCl_2-SO-2 i zostaną one gruntownie przebadane. Wyniki badań będą w znacznym stopniu decydowały o podjęciu małoseryjnej produkcji tego monitora.

W chwili obecnej sytuacja znacznie odbiega od tej, gdy rozpoczynano prace nad monitorami. 10-letni okres pozwolił na zdobycie doświadczenia ale zarazem unaoznił, iż brak możliwości koncentracji środków i wysiłku organizacyjnego nie pozwala na rozsądne wykorzystanie uzyskanych wyników. Okres 10-letni trzeba uznać za zbyt długi, gdyż obecna sytuacja zmusza do ponownych analiz i podejmowania kolejnych ważnych decyzji, pomimo iż dotychczasowe modele jeszcze nie są wykorzystane w praktyce przemysłowej. W kraju wchodzi do stosowania: "Jonometr mikroprocesorowy /laboratoryjny/" [8] oraz "Analityzator jonów sodu typ ASJ-86" /wg zasady SLeD/ [9]. Na rynku zagranicznym natomiast do kontroli jakości wody stosuje się już "Monitor jonoselektywny mikroprocesorowy serii 8080" w wykonaniu przemysłowym [10]. Nie jest on jeszcze przewidywany do pomiaru chlorku pozostałego Cl_2 , gdyż można przypuszczać, iż decydują o tym bardziej względy zastrzeżeń patentowych, niż celowość podjęcia takiego przedsięwzięcia.

Przedstawiona sytuacja unaoznia, iż niezależnie od stanu obecnego, nad monitorami chlorku pozostałego Cl_2 należy prace rozwijać w kierunku możliwości ich mikroprocesorowania. Sprzyja temu poszerzenie się grona producentów krajowych jonometrów w tym jonometru mikroprocesorowego laboratoryjnego.

2. Monitor jonoselektywny mikroprocesorowy

Monitor z dozowanymi odczynnikami MCl_2-1 wymagał rozwiązania następujących ważnych problemów:

- a/ opanowania technologii elektrod platynowo-jodkowych;
- b/ dostosowania pomp perystaltycznych do wymogów dozowania próbki wody i odczynników;

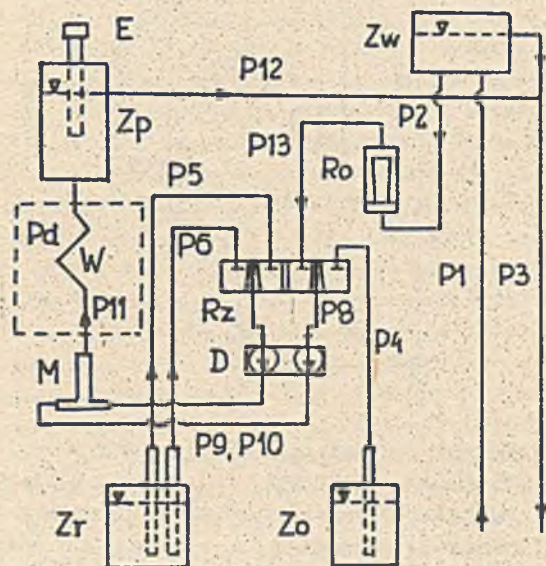
- c/ zapewnienie termostatazacji komory pomiarowej z elektrodą;
- d/ wykonanie odczynników o odpowiednim składzie i wymaganej dokładności.

Monitor ze stałym odczynnikiem MCl_2-SO_2 nie posiada pomp perystaltycznych i przepływ jest ustalany ręcznie zaworem. Wahań przepływu nie są istotne. Problemy istotne, które trzeba było rozwiązać to:

- a/ technologia odczynnika stałego;
- b/ konstrukcja dyfuzora pasywnego do samoczynnego ustalania pH;
- c/ układ kompensacji wpływu zmian temperatury - co pociągało za sobą potrzebę zmian układowych przetwornika "redox";
- d/ konstrukcja pochłaniacza z węglem aktywnym.

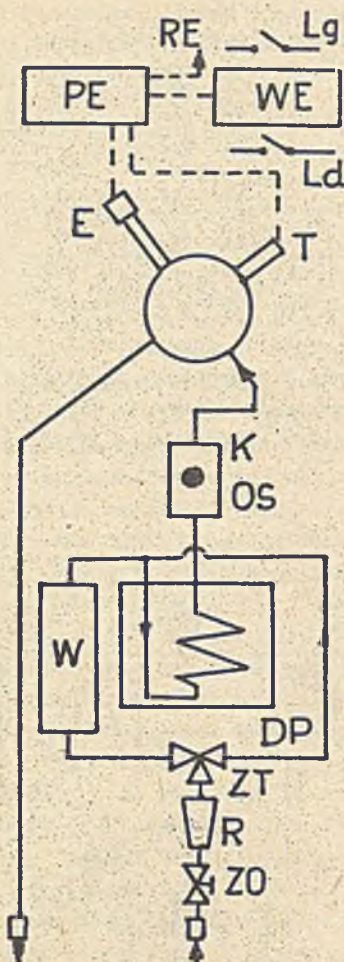
W obu monitorach sygnalizowane są: dolna i górna granica zawartości Cl_2 w wodzie. Przetwornik "redox" oraz miernik wyjściowy są wykonaniami firmowymi. Tylko w przetworniku dokonuje się zmian układowych.

Schematy hydrauliczne monitorów są przedstawione odpowiednio na rys.1 i rys.2.



rys.1. Schemat hydrauliczny monitora MCl_2-1 :

E - elektroda platynowo-jodkowa; M - mieszalnik; D - diluter /pompy perystaltyczne/; P_d - podgrzewacz; W - węzownica podgrzewacza; Z_p - zbiornik pomiarowy; Z_w - zbiornik wyrównawczy; R_o - rotametr; Z_r - zbiornik z reagentem jodkowym; Z_o - zbiornik z odczynnikiem wzorcowym; R_z - pokrętło rozdzielacza; $P_1 + P_{13}$ - połączenia hydrauliczne.



Rys. 2. Schemat hydrauliczny monitora MCl_2-SO-2 :

PE-przetwornik REDOX; WE-miernik; E-elektroda platynowo-jodkowa; KP-komora pomiarowa; T-ozujnik termometru; K-komora z odozynnikiem stałym OS; W-zasobnik na węgiel aktywny; DP-zbiornik dyfuzora pasywnego; ZT-zawór trójdrożny; R-rótametr; ZO-zawór odcinający; RE-wejście do podłączenia rejestratora; L_d, L_g -lampki kontroli granicy dolnej i górnej.

Jak widać stabilizacje, kompensacje i funkcje kontrolne są ograniczone do niezbędnego minimum. Dokładność pomiaru, związana wyłącznie z własnościami monitorów, zależy głównie od: dokładności sporządzenia odozynników, ich właściwego dozowania, własności przetwornika redox, własności elek-

trody, dokładności wzorcowania i częstości jego powtarzania, dokładności stabilizacji temperatury lub kompensacji jej zmian. Na te więc zagadnienia kładzie się nacisk, gdyż tylko one mogą być brane pod uwagę w tych konstrukcjach monitorów.

Zastosowanie mikroprocesora w monitorze jonoselektywnym oprócz dostarczenia więcej informacji o parametrach mierzonych, pozwala także na dostarczanie informacji o stanie samego monitora. W sumie powiększa się dokładność pomiaru, niezawodność pracy monitora jak i jego funkcjonalność. Znacznie ogranicza się udział obsługi w zapewnieniu normalnego toku pracy monitora.

Jako przykład monitora jonoselektywnego mikroprocesorowego niech posłuży monitor serii 8080 [10], którego schemat przedstawiony jest na rys. 3. Obecnie monitor jest przystosowywany do pomiaru zawartości w wodzie jednej z wielkości: amoniaku, jonów fluorkowych, jonów azotanowych lub jonów cyjankowych. Monitor zbudowany jest jako szafa wolno stojąca podzielona na 4 sekcje: elektroniczną, analiz, reagentów oraz poboru próbki.

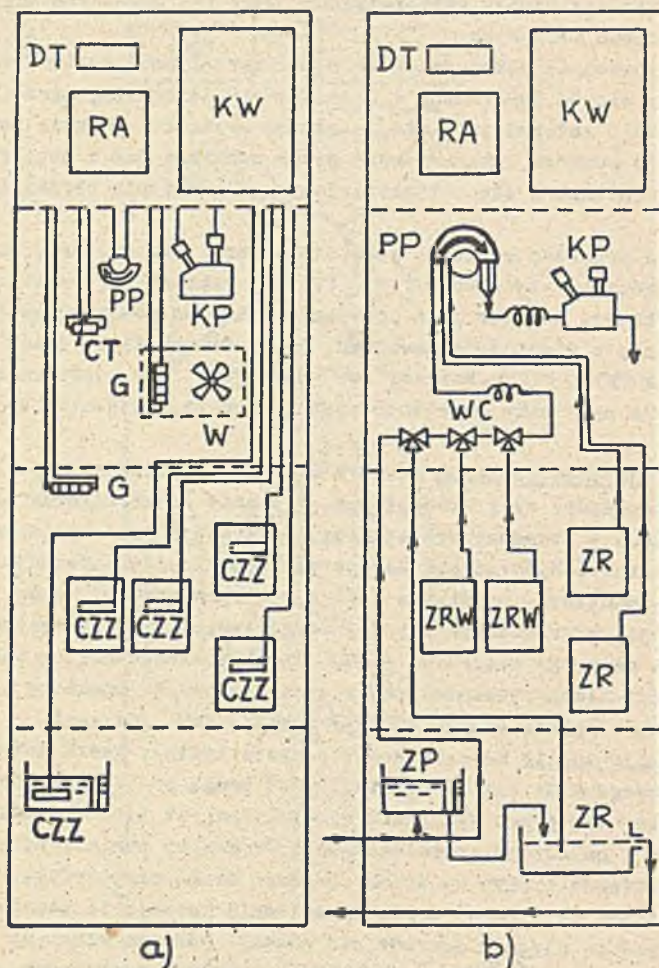
Sekcja elektroniczna zawiera drukarkę termiczną, rejestrator analogowy, klawiaturę oraz wyświetlacz. Elementy elektroniczne są montowane na płytkach z obwodami drukowanymi. Informacja jest wprowadzana za pomocą klawiatury. Wyświetlacz matrycowy 20-pozycyjny informuje użytkownika o stanie monitora, wyświetla informację wprowadzoną, pomaga w selekcji informacji, w drukowaniu lub jej zestawieniu 5 pozycyjny wyświetlacz wskazuje mierzone stężenie. Diody elektroluminescencyjne wskazują stan przyrządu, alarm stężeniowy oraz uszkodzenia. Na drukarce termicznej są drukowane w sposób ciągły odczyty wskazań oraz zdarzenia.

Sekcja analiz zawiera pompę perystaltyczną, która dostarcza próbkę wody i reagent do sekcji analiz. Przed pompą próbka przepływa w komorze temperaturowej przez wymiennik ciepła. Reagent jest mieszany z próbką za pompą i połączony strumień wpływa do komory pomiarowej z elektrodami. Stąd następuje wypływ do drenu. Tą samą drogą przepływają roztwory wzorcowe podczas kalibracji przez odpowiednie ustawienie zaworu. Gdy system poboru próbki ulegnie uszkodzeniu zostaje wówczas włączony system rezerwowowy. Sekcja analiz jest termostatyzowana za pomocą podgrzewacza i wentylatora. System termostatyzacji pracuje pod kontrolą mikroprocesora.

Sekcja reagentów zawiera reagenty i roztwory wzorcowe. Ta sekcja jest także termostatyzowana za pomocą grzejnika na okoliczność obawy przed zamrożeniem przy zbyt niskich temperaturach zewnętrznych.

Sekcja poboru próbki zawiera zbiornik przelewowy, zbiornik bezpieczeństwa oraz układ kontroli przepływu próbki.

Mikroprocesor kontroluje większość wymaganych operacji metrologicznych i funkcjonalnych oraz stan monitora. Jest on programowany na pomiar jednej wielkości. Przy danej temperaturze procesor ocenia stężenie na podstawie sygnału napięciowego z ogniwa pomiarowego.



Rys.3. Schemat elektryczny a/ i hydrauliczny b/ monitora jonoselektywnego mikroprocesorowego serii 8080: DT-drukarka termiczna; RA-rejestrator analogowy; KW-klawiatura, wyświetlacz; CT-czujnik temperatury; G-grzejnik; W-wentylator; CZZ-czujnik zapełnienia zbiorników; PP-pompa perystaltyczna; KP-komora pomiarowa; WC-wymiennik ciepła; ZR-zbiornik reagenta; ZRW-zbiornik roztworu właściwego; ZP-zbiornik przelewowy; ZRe-zbiornik rezerwy.

Wzorcowanie następuje w dwóch punktach. Dryft zera i nachylenie charakterystyki elektrody są przez procesor eliminowane na podstawie danych bieżących i poprzedniego wzorcowania. Procesor dostarcza informacji czy elektroda wymaga obsługi, czy też wymiany.

Alarmy są związane z określonym stężeniem. Monitor posiada 4 alarmy: stężenie poza dolną lub górną granicą, prawidłowe działanie oraz powrót stężenia do normalnego zakresu. Realizowane są także alarmy związane z działaniem monitora, jak: brak próbki, brak reagenta, brak roztworu wzorcowego, otwarcie drzwiczek monitora, stan alarmowy, niezdolny do wzorcowania, temperatura sekcji analiz poza zakresem, wadliwe działanie monitora. Alarmy te są wskazywane za pomocą diod elektroluminescencyjnych. Alarm temperaturowy jest realizowany, gdy temperatura w sekcji analiz różni się od zadanej więcej niż o $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Podczas tego alarmu wzorcowanie nie przeprowadza się. Rodzaj alarmu oraz jego czas wystąpienia są drukowane, w tym także otwarcie drzwiczek monitora. Przy braku zasilania z sieci następuje przełączenie na zasilanie bateryjne, które jest możliwe przez 21 dni.

Wzorcowanie przeprowadzane jest w odstępach co 3,6,12 godzin lub 1,2,4,7 dni. Może być realizowane automatycznie lub ręcznie, zdalnie lub lokalnie. Wzorcowanie przeprowadza się w dwu punktach, co pozwala na likwidację dryftu zera i korekcję nachylenia charakterystyki elektrody. Wartości dryftu zera są drukowane i podawane w mV. Natomiast zmiany nachylenia są drukowane jako zmiany od nachylenia teoretycznej krzywej Nernsta.

Najważniejsze dane monitora serii 8080 są następujące:

Próbka : temperatura $+5 + +50^{\circ}\text{C}$,

przepływ- 0,5 l/godz. do monitora,
45 l/godz. do zbiornika;

Zakres : jonów fluorkowych - $0,1 + 1,0 \text{ mg/dm}^3$,
jonów azotanowych - $1 + 5 \text{ mg/dm}^3$,
amoniaku - $0,05 + 1,0 \text{ mg/dm}^3$;

Dokładność : $\pm 5\%$ odczytanej wartości;

Powtarzalność : $\pm 2,5\%$ odczytanej wartości;

Sygnał wyjściowy: $0 + 10 \text{ mA}, 0 + 20 \text{ mA}, 4 + 20 \text{ mA}$, izolowany;

Wyświetlacz : alfanumeryczny 20-pozycyjny;

Interfejs : RS 232C - standardowy przemysłowy;

Reagent : 5 litrów/tydzień, wymiana co 2 tygodnie.

Przedstawiony opis monitora jonoselektywnego mikroprocesorowego pozwala na następujące stwierdzenia:

- monitor jest bardzo rozbudowany pod względem funkcjonalnym;
- dokładność na poziomie $\pm 5\%$ jest dwukrotnie lepsza niż monitorów bez mikroprocesorów [3];
- rozbudowa monitora nie jest zapewne wymagana aż tak dalece jak prezentowana powyżej, ale jest dokonana, bo mikroprocesor na to pozwala - co czyni monitor niezwykle uniwersalnym;
- nie dla każdej wielkości mierzonej wymagany jest monitor mikroprocesorowy, gdyż dokładność pomiaru zależy także w dużym stopniu od składu wody i możliwości uwzględnienia wpływu składu przy opracowaniu wyniku pomiaru.

Dodać należy, iż przeciętnie monitor mikroprocesorowy jest dwukrotnie droższy od monitora bez mikroprocesora [11].

3. Wpływ zakłóceń

Stosowanie monitora jonoselektywnego mikroprocesorowego musi być uzasadnione wymogami natury technologicznej jak i względami metrologicznymi. Przy bardzo poważnym traktowaniu dopuszczalnej zawartości chloru pozostałego Cl_2 w wodzie uzdatnionej można stwierdzić, że oba te czynniki występują. Skoro tak to nie można pominąć czynnika trzeciego jakim jest zakłócenie pochodzące, przy pomiarze metodą redox, od występowania w wodzie innych składników poza chlorem Cl_2 . Zatem temu zagadnieniu poświęca się w Instytucie Automatyki wiele uwagi. Już w pracy [12] i następnej [13] zajęto się zagadnieniem sposobu kompensowania tych zakłóceń. Spotykane w literaturze przypadki [14] nie wyczerpują wszystkich zagadnień i wymagane jest szczególnie doświadczalne określenie charakteru zakłóceń w obszarze małych stężeń Cl_2 .

4. Wniosek końcowy

W Instytucie Automatyki przewiduje się możliwość opracowania założeń monitora mikroprocesorowego chloru pozostałego Cl_2 . Prowadzone prace [15,16] mają charakter wstępny. Także możliwość kompensacji zakłóceń jest opracowywana pod kątem widzenia zastosowania mikroprocesora [17]. Opłacalność przedsięwzięcia wiąże się jednak z celowością tworzenia całego typoszeregu monitorów [18], co musi być wzięte pod uwagę.

Literatura

- [1] Frączek J.: O możliwości kontroli zawartości chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej za pomocą elektrod jonoselektywnych. Zesz.Nauk.Pol.Śl., Automatyka, zesz.60, 1981.
- [2] Frączek J.: Problemy doskonalenia metody ciągłego wyznaczania chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej. Zesz.Nauk.Pol.Śl., Automatyka, zesz.69, 1983.
- [3] Frączek J.: Monitory chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej. Zesz. Nauk.Pol.Śl., Automatyka, zesz.79, 1985.
- [4] Lyda E.: Wymagane zestawy elektrod jonoselektywnych do kontroli jakości wody na obszarze aglomeracji miejsko-przemysłowej Śląska. Praca dyplomowa /promotor J.Frączek/, Instytut Automatyki, Gliwice 1977.
- [5] Orion Research Newsletter. Vol.V, No 1, 1973.
- [6] SLeD a major breakthrough in the measurement of low-level sodium. Form SLeD/771, Orion Industrial 1977.

- [7] Orion Research. Analytical Methodes Guide. 1978.
- [8] ELWRO-Wrocław. Jonometr mikroprocesorowy. 1987.
- [9] ENERGOPOMIAR-Gliwice. Analizator jonów sodu typ ASJ-86. 1987.
- [10] Kent Industrial Measurements, Model 8080 series Ion-Selective Monitors. Operating instruction. 1986.
- [11] Kent Industrial Measurements. Prace List 1986.
- [12] Górski J.: Zaprojektować i wykonać przetwornik pomiarowy REDOX dla układu pomiarowego wolnego chloru Cl_2 w wodzie uzdatnionej. Praca dyplomowa /promotor J.Frańczek/, Instytut Automatyki, Gliwice 1985.
- [13] Siuda P.: Problemy pomiaru chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej elektrodą platynowo-jodkową. PAK, nr 4, 1987.
- [14] Midgley D.: Interpretation of Non-Ideal Calibrations of Ion-Selective Electrodes. Anal.Chem., Vol.49, No 8, 1977.
- [15] Gabrych A.: Koncepcja mikroprocesorowego przetwornika pomiarowego do monitora chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej MCl_2-SO-2 . Praca dyplomowa /w opracowaniu/. Instytut Automatyki, Gliwice 1987.
- [16] Procek K.: Mikroprocesorowy przetwornik do kompleksowych pomiarów własności fizyko-chemicznych cieczy z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych. Praca dyplomowa /w opracowaniu/. Instytut Automatyki, Gliwice 1987.
- [17] Siuda P.: Methods of Calibration of the Ion-Selective Electrodes for Microprocessor Ion-Meter. Zesz.Nauk.Pol.Śl., Automatyka /w druku/.
- [18] Muszyński A.: Ustalenie możliwości stworzenia typoszeregu monitorów jonoselektywnych w oparciu o model monitora chloru pozostałego w wodzie uzdatnionej typu MCl_2-SO-2 . Praca dyplomowa /promotor J.Frańczek/, Instytut Automatyki, Gliwice 1986.

Recenzent: Doc. dr inż. Adam BUČZYTKO

Wpłynęło do Redakcji 16.07.1987 r.

ТЕНДЕНЦИЯ РАЗВИТИЯ МОНИТОРОВ ОСТАВШЕГОСЯ ХЛОРА В ОЧИЩЕННОЙ ВОДЕ

Резюме

В работе представлено сравнение ионоселективного монитора оставшегося хлора Cl_2 с микропроцессором с моделями мониторов оставшегося хлора без микропроцессоров.

DEVELOPMENT TENDENCY OF THE RESIDUAL CHLORINE MONITORS IN THE TREATED WATER

Summary

In the paper a comparison between a microprocessor-based monitor and the non-microprocessor monitors of the residual chlorine Cl_2 in the treated water is presented. The reasons for designing of the microprocessor-based ion-selective monitor are discussed.