

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 146 147

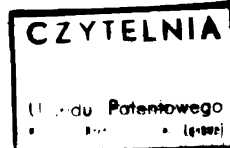
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 86 12 18 /P.263066/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 07 27

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31



Int. Cl.⁴ G01N 27/38

Twórcy wynalazku: Józef Steczkowski, Bogusław Kręgiel,
Eugeniusz Pindur, Jan Kubas, Zbigniew Jedliczka,
Julian Kazibut, Andrzej Kubiczek

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych,
Gliwice /Polska/

URZĄDZENIE DO POMIARU pH ROZTWORÓW LUB ZAWIESIN, ZWIĄSZCZA ZAWIESIN, SILNIE KRYSTALIZUJĄCYCH I SEDYMENTUJĄCYCH

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do pomiaru pH roztworów lub zawiesin, zwłaszcza zawiesin silnie krystalizujących i sedymentujących, przeznaczone szczególnie do kontroli procesu ługowania materiałów cynkowośnych.

Ługowanie materiałów cynkowośnych jest początkowym, ważnym etapem w całym skomplikowanym procesie przygotowywania elektrolitu, z którego w procesie elektrolizy otrzymuje się cynk elektrolityczny. Zadaniem tego etapu jest wyługowanie cynku w możliwie największym stopniu i przeprowadzenie go do roztworu. W dalszych etapach roztwór musi być dokładnie oczyszczony, gdyż od stopnia oczyszczenia elektrolitu zależy zarówno ilość i jakość wyprodukowanego cynku, jak również zużycie jednostkowe prądu elektrycznego w procesie elektrolizy.

Ługowanie prowadzi się cyklicznie i wówczas cały cykl ługowania odbywa się w jednym ługowniku, po czym ługownik opróżnia się i napełnia kolejną porcją wsadu, bądź też ługowanie prowadzi się w sposób ciągły w kilku połączonych szeregowo ługownikach, przez które przepływa ługowana gęstwa. Proces ługowania jest procesem chemicznym prowadzonym w środowisku kwaśnym w określonym przedziale zmian pH ługowanej gęstwy. Zmianę kwasowości gęstwy reguluje się przez dodawanie do ługownika elektrolitu kwaśnego, a przebieg procesu ługowania kontroluje się przez pomiar zmian pH ługowanej gęstwy. Każde odstępstwo od założonego reżimu zmian pH w procesie ługowania prowadzi do strat materiału wsadowego zawierającego cynk oraz pogorszenia własności sedymentacyjnych i filtracyjnych roztworu, co wpływa na zmniejszenie uzysku ługowania oraz pogorszenie jakości cynku elektrolitycznego.

Dotychczas kontrolę pH ługowanej gęstwy prowadzi się najczęściej okresowo w ten sposób, że pobiera się próbkę gęstwy z ługownika, a następnie określa pH pobranej próbki za pomocą uniwersalnego papierowego wskaźnika pH. Ze względu na okresowość tych pomiarów oraz małą ich dokładność - subiektywność oceny zmiany zabarwienia wskaźnika - trudno jest utrzymać określony reżim technologiczny procesu.

Znany jest również ciągły pomiar pH, polegający na tym, że do gęstwy wprowadza się elektrodę pomiarową oraz elektrodę odniesienia i mierzy stężenie jonów wodorowych, przy czym sygnał proporcjonalny do stężenia jonów wodorowych wzmacnia się we wzmacniaczu. Jednocześnie z uwagi na to, że stężenie jonów wodorowych zmienia się w zależności od temperatury, kompensuje się jej wpływ, na przykład za pomocą elektrody do kompensacji temperatury.

Ługowana gęstwa ma własności silnie krystalizujące i brudzące. Zanieczyszczenia osadzające się na elektrodach mogą poważnie zakłócić działanie elektrody pomiarowej, stąd wynika konieczność czyszczenia elektrody, aby utrzymać ją w pełnej sprawności pomiarowej.

Znane i stosowane jest czyszczenie ręczne prowadzone okresowo. Nie zapewnia ono jednak żądanej czystości elektrody, co ma wpływ na obniżenie dokładności pomiarów.

Stosowane jest również czyszczenie mechaniczne polegające na tym, że elektrodę pomiarową czyści się cyklicznie, na przykład za pomocą wirujących szczotek lub gumowych pierścieni. Częstotliwość czyszczenia nie może być za duża, ponieważ w czasie czyszczenia następuje zakłócenie pomiaru. Jeśli w czasie dokonywania pomiaru nastąpi wynurzenie elektrod z badanej zawiesiny, elektrodę pomiarową czyści się dalej z częstotliwością wcześniej zadaną.

Znane urządzenie do kontroli procesu ługowania materiałów cynkonośnych z mechanicznym czyszczeniem elektrody pomiarowej składa się z sondy pomiarowej z zainstalowaną elektrodą pomiarową i elektrodą odniesienia, wzmacniacza sygnału stężenia jonów wodorowych oraz układu czyszczenia wyposażonego w gumowy pierścień czyszczący załączany cyklicznie przez generator impulsów. Urządzenie posiada wskaźnik wartości pH i czujnik temperatury.

Stosowanie takiego urządzenia do pomiarów pH zawiesin krystalizujących w warunkach występujących przerw w kontrolowanym procesie jest niekorzystne z następujących względów. Po wynurzeniu się elektrod z gorącej gęstwy następuje szybkie ich wyschnięcie oraz wykryszczenie na elektrodach trudnousewalnej warstwy gęstwy. Urządzenie czyszczące działa niezależnie od zanurzenia elektrod ze stałą częstotliwością i załączając się po wykryszczeniu warstwy gęstwy na elektrodzie, element czyszczący nie jest w stanie usunąć tej warstwy. Ponadto w przypadkach czyszczenia elektrody "na sucho" może nastąpić uszkodzenie membrany pomiarowej, a także bardzo często elementu czyszczącego. Po ponownym zanurzeniu tak oczyszczonej elektrody wskazania będą obciążone błędami wynikającymi z trwałego zanieczyszczenia elektrody i jej porysowania.

Niedogodnością znanego rozwiązania, stosowanego w praktyce przemysłowej, jest również to, że pomiarów pH dokonuje się dopiero podczas procesu separacji gęstwy po ługowaniu. Pomiar pH poza procesem ługowania nie odzwierciedla przebiegu tego procesu, daje informację opóźnioną, co nie pozwala na skuteczną ingerencję w kontrolowany proces.

Znane są również pehametry, w których stosuje się ultradźwiękowe czyszczenie elektrod. Czyszczenie ultradźwiękowe polega na tym, że wytwarza się falę ultradźwiękową o odpowiedniej mocy i kieruje ją na elektrody. Czyszczenie takie może być skuteczne tylko wtedy, gdy elektrody są zanurzone, natomiast po wynurzeniu się elektrod skuteczność czyszczenia spada do minimum lub nie zachodzi w ogóle na skutek bardzo dużego tłumienia ultradźwięków w powietrzu. Ponadto przy dużej agresywności chemicznej zawiesin oraz dużej zdolności krystalizacyjnej okres poprawnej pracy takich układów ultradźwiękowych jest krótki.

Z polskiego opisu patentowego nr 135 105 znane jest urządzenie do ciągłego pomiaru pH roztworów o dużym stężeniu i wysokiej temperaturze, zwłaszcza do ciągłego pomiaru pH roztworów saletry amonowej. Urządzenie składa się z trzech podstawowych części: trójdrożnego zaworu regulacyjnego, głowicy pomiarowej oraz przetwornika pH. Głowica pomiarowa ma kształt rury ułożonej poziomo z dwoma gniazdami, w których umieszczone są elektrody do pomiaru pH. Wewnątrz głowicy znajduje się przegroda z kanałami przepływowymi w górnej i dolnej części.

W urządzeniu tym w sposób ciągły przepływa strumień wody, który mie .a się z badanym medium, dlatego też można go stosować tylko w takich procesach, gdzie dodawanie wody jest dopuszczalne. Nie można go stosować również do cieczy o własnościach brudzących, gdyż wyniki pomiarów obciążone byłyby dużym błędem.

Urządzenie według wynalazku wyposażone w co najmniej jedną elektrodę pomiarową, elektrodę odniesienia i korzystnie elektrodę do kompensacji temperatury, zaopatrzone we wzmacniacz sygnału stężenia jonów wodorowych, połączony z elektrodami, oraz w zespół czyszczenia mechanicznego składający się z elementu czyszczącego i mechanizmu napędowego charakteryzuje się tym, że posiada sondę do kontroli poziomu roztworu lub zawiesiny oraz korzystnie zespół czyszczenia hydraulicznego, obejmujący urządzenie natryskowe wraz z elementem włączającym i wyłączającym przepływ cieczy czyszczącej. Urządzenie jest wyposażone w układ sterowania, który składa się z układu kontroli poziomu, multiwibratora z zadajnikiem częstotliwości, układu blokady pracy multiwibratora, układów opóźnień sygnału podawanego z układu kontroli poziomu oraz korzystnie układu blokady pracy urządzenia natryskowego.

Sonda do kontroli poziomu roztworu lub zawiesiny jest połączona z wejściem układu kontroli poziomu, natomiast wyjście tego układu jest połączone z wejściami układów opóźnień, wejściem układu blokady pracy multiwibratora oraz korzystnie z jednym wejściem układu blokady pracy urządzenia natryskowego. Wyjście układu blokady pracy multiwibratora i wyjście drugiego układu opóźnienia są dołączone do wejścia blokującego multiwibratora, natomiast z wejściem wyzwalającym multiwibratora połączone jest wyjście pierwszego układu opóźnienia, które jest również połączone z wejściem układu blokady pracy multiwibratora. Z kolei wyjście multiwibratora dołączone jest do mechanizmu napędowego elementu czyszczącego oraz korzystnie do drugiego wejścia układu blokady pracy urządzenia natryskowego, z którego wyjściem jest połączony element włączający i wyłączający przepływ cieczy czyszczącej.

Rozwiązanie według wynalazku zastosowane do kontroli procesu ługowania materiałów cynkonośnych umożliwia dokonywanie pomiarów pH z dużą dokładnością, niezależnie od występujących, zamierzonych przerw w procesie ługowania, czy też awarii nieuniknionych w warunkach przemysłowych. Pozwala to prowadzić w sposób optymalny bardzo trudny proces ługowania, wpływając na poprawę warunków sedymentacji, filtracji i oczyszczania roztworów, a przez to uzyskanie bardziej czystego elektrolitu, z którego otrzymuje się w procesie elektrolizy cynk o wyższej jakości przy niższym zużyciu jednostkowym energii elektrycznej. Ma to również wpływ na zmniejszenie zawartości cynku w szlamach poelektrolitycznych, jak również na poprawę warunków pracy osób prowadzących proces. Za pomocą tego urządzenia można dokonywać pomiarów bądź bezpośrednio w strefie najlepszego wymieszania gęstwy bądź po wyprowadzeniu strugi pomiarowej do odrębnego przepływowego naczynia pomiarowego.

Urządzenie według wynalazku jest niezawodne w działaniu, a elektrody pomiarowe zainstalowane w tym urządzeniu wykazują dużą trwałość.

Rozwiązanie to może być stosowane w wielu różnych procesach przemysłowych.

Urządzenie według wynalazku w przykładowym wykonaniu, z przeznaczeniem do kontroli procesu ługowania materiałów cynkonośnych, jest przedstawione schematycznie na rysunku.

Urządzenie to składa się z głowicy pomiarowej 1, sondy 2 do kontroli poziomu gęstwy w naczyniu pomiarowym 3, wzmacniacza 4 sygnału stężenia jonów wodorowych oraz wskaźnika 5 wartości pH. W głowicy pomiarowej 1 są zainstalowane: elektroda pomiarowa 6, elektroda odniesienia 7 i elektroda 8 do kompensacji temperatury. Urządzenie jest wyposażone w układ czyszczenia elektrod oraz układ sterowania.

Układ czyszczenia elektrod składa się z zespołu czyszczenia mechanicznego zawierającego element czyszczący 9 w postaci gumowego pierścienia, z mechanizmem napędowym oraz zespołu czyszczenia hydraulicznego składającego się z urządzenia natryskowego 10 i zaworu zdalnie sterowanego 11 jako elementu włączającego i wyłączającego przepływ cieczy czyszczącej. Układ sterowania jest złożony z układu kontroli 12 poziomu gęstwy, multiwibratora 13 z zadajnikiem częstotliwości 14, układu blokady 15 pracy multiwibratora 13, układów opóźnień 16 i 17 sygnału podawanego z układu kontroli 12 poziomu gęstwy oraz układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego 10.

Elektrody 6 i 7 do pomiaru pH gęstwy oraz elektroda 8 do kompensacji temperatury, zainstalowane w głowicy pomiarowej 1 umieszczonej w naczyniu pomiarowym 3, połączone są ze wzmacniaczem 4 sygnału jonów wodorowych, a sonda 2 poziomu gęstwy jest połączona z wejściem układu kontroli 12 poziomu. Wyjście tego układu 12 jest połączone z wejściami układów opóźnień 16 i 17, wejściem układu blokady 15 pracy, multiwibratora oraz z jednym wejściem układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego. Wyjście układu blokady 15 pracy multiwibratora i wyjście układu opóźnienia 17 są dołączone do wejścia blokującego multiwibratora 13, natomiast wyjście układu opóźnienia 16 połączone jest z wejściem wyzwalającym multiwibratora 13 oraz wejściem układu blokady 15 pracy multiwibratora. Z kolei wyjście multiwibratora 13 dołączone jest do silnika napędzającego element czyszczący 9 oraz do drugiego wejścia układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego 10, a wyjście układu blokady 18 jest połączone z zaworem 11.

P r z y k ł a d I. Przebieg procesu ługowania materiałów cynkonośnych kontroluje się przez pomiar zmian pH ługowanej gęstwy. W tym celu z ługownika, ze strefy najlepszego wymieszania gęstwy, wyprowadza się w sposób ciągły strugę pomiarową i kieruje się nią do przepływowego naczynia pomiarowego 3, w którym mierzy się stężenie jonów wodorowych za pomocą elektrod pomiarowej 6 i odniesienia 7 zanurzonych w gęstwie. Elektroda 8 również zanurzona w gęstwie kompensuje wpływ temperatury na pomiar stężenia jonów wodorowych. Wartość mierzonego pH wskazuje wskaźnik 5 współpracujący ze wzmacniaczem 4. Jednocześnie w sposób ciągły kontroluje się poziom gęstwy w naczyniu pomiarowym 3 za pomocą sondy 2 poziomu, połączonej z układem kontroli 12 poziomu gęstwy.

W trakcie dokonywania pomiarów, gdy sonda 2 poziomu i elektrody 6, 7 i 8 są zanurzone w gęstwie, na wyjściu układu kontroli 12 poziomu jest stale sygnał wysoki. Nie działają wówczas układy opóźnień 16 i 17 sygnału podawanego z układu kontroli 12 poziomu oraz układ blokady 15 pracy multiwibratora, natomiast multiwibrator 13 działa z częstotliwością optymalną ustaloną dla badanej gęstwy, a zadana zadajnikiem 14.

Na wyjściu multiwibratora 13 pojawiają się z ustaloną częstotliwością impulsy, które załączają silnik napędzający element 9 czyszczący elektrodę pomiarową 6. W tym czasie na wyjściu układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego jest sygnał zerowy, bo na pierwszym wejściu układu 18 jest ciągle sygnał wysoki i zespół czyszczenia hydraulicznego jest wyłączony. Jeżeli na skutek zakłóceń w procesie ciągłego ługowania lub okresowych przerw występujących przy ługowaniu cyklicznym poziom gęstwy w naczyniu pomiarowym 3 spadnie poniżej wartości krytycznej i elektrody oraz sonda poziomu 2 wynurzą się, wówczas przez układ kontroli 12 poziomu następuje uruchomienie blokady 15, która wyjściem jest połączona z wejściem blokującym multiwibratora 13 i wstrzymanie działania multiwibratora 13. Uruchomione natomiast zostają układy opóźnień 16 i 17 sygnału podawanego z układu kontroli 12 poziomu, a równocześnie układ kontroli 12 poziomu gęstwy zmienia poziom sygnału na pierwszym wejściu układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego 10.

Po czasie τ_1 określonym parametrami układu opóźnień 16 sygnału podawanego z układu kontroli poziomu zostaje odblokowane wejście blokujące multiwibratora 13, w związku z tym na wyjściu multiwibratora 13 pojawia się sygnał załączający silnik napędzający element 9 czyszczący elektrodę pomiarową 6. Po czasie τ_2 określonym parametrami układu opóźnień 17, na wyjściu multiwibratora 13 znika sygnał sterujący silnikiem. Sygnał z wyjścia multiwibratora 13 podawany jest natomiast na drugie wejście układu blokady 18 pracy urządzenia natryskowego; wtedy na wyjściu układu 18 pojawia się sygnał sterujący zaworem 11 i przez urządzenie natryskowe 10 strumień cieczy czyszczącej zostaje skierowany na wszystkie elektrody. Czas trwania czyszczenia awaryjnego wynosi $\tau_2 - \tau_1$. Po zakończeniu czyszczenia awaryjnego cały układ czyszczenia elektrod zostaje wyłączony aż do czasu podniesienia się poziomu gęstwy w naczyniu pomiarowym i ponownego zanurzenia się sondy 2 poziomu.

P r z y k ł a d II. Do urządzenia, w którym prowadzi się proces technologiczny, bezpośrednio w strefę najlepszego wymieszania gęstwy, wprowadza się sondę 2 do kontroli poziomu gęstwy oraz głowicę pomiarową 1, w której są zainstalowane elektroda pomiarowa 6, elektroda odniesienia 7 i elektroda 8 do kompensacji temperatury. Za pomocą elektrody pomiarowej 6 i elektrody odniesienia 7 mierzy się stężenie jonów wodorowych gęstwy w strefie jej najlepszego wymieszania i jednocześnie w tej strefie, przy użyciu sondy 2, kontroluje się poziom gęstwy w urządzeniu. Wpływ temperatury na pomiar stężenia jonów wodorowych kompensuje się za pomocą elektrody 8. Dalej postępuje się jak w poprzednim przykładzie.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Urządzenie do pomiaru pH roztworów lub zawiesin zwłaszcza zawiesin silnie krystalizujących i sedimentujących, wyposażone w co najmniej jedną elektrodę pomiarową, elektrodę odniesienia i korzystnie elektrodę do kompensacji temperatury, zaopatrzone we wzmacniacz sygnału stężenia jonów wodorowych, połączony z elektrodami, oraz w zespół czyszczenia mechanicznego składający się z elementu czyszczącego i mechanizmu napędowego, z n a m i e n n e t y m, że posiada sondę /2/ do kontroli poziomu roztworu lub zawiesiny oraz korzystnie zespół czyszczenia hydraulicznego, obejmujący urządzenie natryskowe /10/ wraz z elementem /11/ włączającym i wyłączającym przepływ cieczy czyszczącej, i jest wyposażone w układ sterowania zawierający multiwibrator /13/ z zadajnikiem częstotliwości /14/ oraz układ kontroli /12/ poziomu roztworu lub zawiesiny, którego wejście jest połączone z sondą /2/ poziomu, natomiast wyjście jest połączone z wejściami układów opóźnień /16 i 17/ sygnału podawanego z układu kontroli poziomu, wejściem układu blokady /15/ pracy multiwibratora oraz korzystnie z jednym wejściem układu blokady /18/ pracy urządzenia natryskowego, a wyjście układu blokady /15/ pracy multiwibratora i wyjście drugiego układu opóźnienia /17/ sygnału podawanego z układu kontroli poziomu są dołączone do wejścia blokującego multiwibratora /13/, z kolei z wejściem wyzwalającym multiwibratora /13/ połączone jest wyjście pierwszego układu opóźnienia /16/ sygnału podawanego z układu kontroli poziomu, przy czym wyjście tego układu /16/ jest połączone również z wejściem układu blokady /15/ pracy multiwibratora, natomiast wyjście multiwibratora /13/ dołączone jest do mechanizmu napędowego elementu czyszczącego /9/ oraz korzystnie do drugiego wejścia układu blokady /18/ pracy urządzenia natryskowego, połączonego wyjściem z elementem /11/ włączającym i wyłączającym przepływ cieczy czyszczącej.

