



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.05.75 (P. 180850)

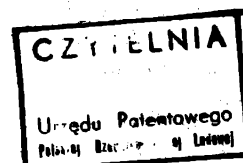
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 16.03.1981

Int. Cl.²

B01J 4/02



Twórcy wynalazku: Tadeusz Stefanowicz, Władysław Rekść, Bernard Hoja, Tadeusz Borowicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób potencjometrycznej lub fotometrycznej regulacji ilości substancji doprowadzanych do procesów chemicznych

1

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób samoczynnej regulacji ilości substancji doprowadzanych do procesów chemicznych, w których do sterowania elementami dawkującymi substancję wykorzystuje się sygnał uzyskiwany z ogniwa potencjometrycznego lub fotometrycznego.

Stan techniki. Pomiary potencjometryczne lub fotometryczne są wykorzystywane do automatycznej regulacji ilości substancji doprowadzanych do procesów chemicznych. Charakterystyczne dla znanych sposobów regulacji tego rodzaju jest, że otwarcie lub zamknięcie dopływu regulowanej substancji do aparatury technologicznej jest uzależnione w przypadku sposobu potencjometrycznego od wielkości potencjału elektrod zanurzonych w roztworze reakcyjnym lub — w przypadku sposobu fotometrycznego — od wielkości ekstynkcji uzyskiwanej w roztworze reakcyjnym, do którego ewentualnie dodaje się wskaźnik barwny. Stosowanie tego rodzaju bezpośrednich pomiarów do sterowania pracą urządzeń dawkujących ma szereg wad, które utrudniają, a w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwiają uzyskanie prawidłowej regulacji. Urządzenia stosowane do pomiarów potencjometrycznych, na przykład takie jak pH-metry i aparaty używane do pomiaru potencjału red-ox, mają dużą oporność wejściową i wymagają z związku z tym stosowania bardzo dobrze ekranowanych kabli pomiędzy ogniwem

2

5 pomiarowym a miernikiem. Mimo starannego ekranowania nie udaje się często wyeliminować wpływu jaki wywiera na wartość pomiaru otoczenie (na przykład wpływu wilgotności powietrza, agresywnych oparów, pól stwarzanych przez pracujące silniki oraz pobliskie kable elektryczne itp.).

10 Występujące zmiany w upływności zniekształcają wyniki pomiaru albo nawet uniemożliwiają pomiar. Ponadto elektrody pomiarowe w wielu roztworach reakcyjnych albo poreakcyjnych ulegają zanieczyszczeniu, co doprowadza do spadku ich czułości, płynięcia potencjału itp. Powoduje to w konsekwencji nieprawidłową pracę urządzeń dawkujących regulowaną substancję.

15 Wykorzystywanie bezpośrednich pomiarów fotometrycznych lub kolorymetrycznych do sterowania pracą urządzeń dawkujących także napotyka na duże trudności. Większość substancji nie jest bowiem barwna. Trzeba więc w tym przypadku stosować selektywne wskaźniki barwne, które na ogół trudno jest dobrać dla danego środowiska i żadanego stężenia regulowanej substancji. Nie-
20 kiedy taki dobór jest wręcz niemożliwy. Ilość substancji, która winna być doprowadzona do procesu chemicznego jest w wielu przypadkach określana na podstawie analizy miareczkowej, w której dla uchwycenia punktu równowagi stechiometrycznej stosuje się wskazania potencjometryczne lub kolorymetryczne. Na ogół tego rodzaju

oznaczenia analityczne wykonuje personel nadzorujący proces. W tym przypadku z substratu, produktu lub mieszaniny reakcyjnej pobiera się próbki o ściśle określonej objętości i próbki te miareczkuje się powoli odczynnikiem, przy czym dodawanie odczynnika kończy się w chwili, gdy mieszanina osiągnie punkt równowagi stechiometrycznej. W zależności od objętości zużytego odczynnika ustala się ilość substancji jaką należy doprowadzić do procesu. Miareczkowanie takie bywa niekiedy wykonywane automatycznie, nie jest ono jednak wykorzystywane do automatycznego sterowania dopływem substancji do aparatury, gdyż istnieją trudności w uzależnieniu czasu lub stopnia otwarcia zaworów doprowadzających regulowaną substancję od wyniku analizy miareczkowej.

Istota wynalazku i skutki techniczne. W sposobie według wynalazku pobrane automatycznie próbki materiału zawierającego regulowaną substancję najpierw miesza się w z góry ustalonej proporcji objętościowej z odczynnikiem przereagowującym z regulowaną substancją, po czym dopiero wprowadza się tak uzyskaną mieszaninę do potencjometrycznego lub fotometrycznego ogniwa, a uzyskany z tego ogniwa sygnał odpowiadający nadmiarowi odczynnika w mieszaninie otwiera dopływ regulowanej substancji do procesu, natomiast sygnał stechiometrycznego niedomiaru odczynnika w mieszaninie zamyka dopływ regulowanej substancji.

W sposobie według wynalazku do ogniwa potencjometrycznego lub fotometrycznego doprowadza się więc mieszaninę próbki i odczynnika zmieszanych ze sobą w z góry ustalonej proporcji. Ilość dodawanego odczynnika i wielkość próbek są więc podczas samoczynnej regulacji niezmiennie (w przeciwieństwie do metod miareczkowych, gdzie ilość dodawanego odczynnika jest zmienna, zależna od stężenia badanej próbki). Ogniwo pomiarowe ustala, czy w mieszaninie jest nadmiar, czy też niedomiar odczynnika. W ten sposób uzyskuje się dwa sygnały, na przykład analogowe, stosowane do sterowania dopływem regulowanej substancji do aparatury technologicznej. W sposobie według wynalazku nie potrzeba zatem mierzyć bezwzględnej wartości napięcia uzyskiwanego na elektrodach ogniwa pomiarowego lub bezwzględnej wartości natężenia prądu fotoelektrycznego. Wystarczy jedynie stwierdzenie, czy napięcie to lub prąd są większe albo mniejsze od pewnej wybranej wartości progowej.

Wyboru wartości progowej można dokonać przy potencjometrycznym sposobie regulacji na podstawie przebiegu zmian potencjału elektrody pomiarowej zanurzonej w regulowanej substancji podczas miareczkowania jej stosowanym do regulacji odczynnikiem. Przy fotometrycznej regulacji wartość progową ustala się na podstawie zmian absorpcji światła podczas miareczkowania regulowanej substancji odczynnikiem stosowanym do regulacji.

Stosując sposób według wynalazku można w bardzo szerokich granicach nastawiać żądane stężenie regulowanej substancji w aparaturze tech-

nologicznej. Jest to możliwe przez dobranie stężenia odczynnika, który podczas procesu regulacji dodaje się w stałej proporcji do próbek kierowanych do ogniwa pomiarowego. Jeżeli bowiem proporcja objętości próbek do objętości dodawanego odczynnika jest podczas regulacji niezmienna, to każde zwiększenie stężenia odczynnika powoduje przyspieszenie wystąpienia nadmiaru odczynnika w ogniwie pomiarowym, a tym samym przyspieszenie otwarcia dopływu regulowanej substancji do procesu chemicznego. Po otwarciu tego dopływu stężenie regulowanej substancji wzrasta w kolejnych próbkach lecz na skutek zwiększonego stężenia odczynnika następuje opóźnienie wystąpienia niedomiaru odczynnika w mieszaninie kierowanej do ogniwa pomiarowego. Uzyskuje się zatem opóźnienie zamknięcia dopływu regulowanej substancji do procesu chemicznego. Odwrotny skutek osiąga się oczywiście w przypadku zmniejszenia stężenia odczynnika.

Analogiczne efekty można oczywiście uzyskać, jeżeli zamiast zwiększenia lub zmniejszenia stężenia odczynnika zwiększy się lub zmniejszy jego objętościową proporcję w stosunku do objętości próbek. (Zwiększenie lub zmniejszenie objętościowej proporcji próbek do odczynnika wykonuje się przed włączeniem do pracy układu regulacyjnego. W czasie pracy tego układu nastawione proporcje pozostają niezmiennie).

W niektórych procesach chemicznych może zachodzić konieczność regulowania dwóch lub więcej substancji równocześnie. W tym przypadku dla każdej z substancji należy zastosować oddzielny układ regulacyjny. Każdy z nich może mieć bądź to ogniwo potencjometryczne lub fotometryczne. Istnieją też przypadki, w których zachodzi konieczność regulowania dopływu dwu substancji chemicznych o antagonistycznych właściwościach, na przykład kwasu i zasady lub utleniacza i reduktora. W tym przypadku w sposobie według wynalazku stosuje się dwa układy regulacyjne, które mogą otwierać dopływy substancji jedynie alternatywnie, przy czym otwarcie dopływu substancji drugiej może nastąpić dopiero po zamknięciu dopływu substancji pierwszej. Również w tym przypadku jeden z układów może mieć ogniwo fotometryczne a drugi ogniwo potencjometryczne.

Objaśnienie rysunku. Sposób według wynalazku korzystnie jest prowadzić w urządzeniu uwidocznionym schematycznie na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat blokowy urządzenia do regulowania dopływu jednej substancji, fig. 2 — schemat potencjometrycznego ogniwa tego urządzenia, fig. 3 — schemat fotometrycznego ogniwa tego urządzenia, a fig. 4 — schemat urządzenia przeznaczzonego do alternatywnego dozowania dwu antagonistycznych substancji.

W skład struktury funkcjonalnej urządzeń umożliwiających realizację sposobu według wynalazku wchodzi następująca aparatura. Reaktor 1 oraz pojemnik 2 na odczynnik są połączone przewodami rurowymi z dozującą pompą 3, która pobiera ustalone objętości próbek z reaktora oraz stałe ilości odczynnika i podaje je do mieszalnika 4, skąd mieszanina tak uzyskana jest przekaa-

zywana do pomiarowego ogniwa 5. Sygnał ogniwa 5 jest wzmacniany we wzmacniaczu 6 i jest przekazywany do otwierania lub zamykania zaworu 7, poprzez który regulowana substancja jest doprowadzana ze zbiornika zapasowego 8 do reaktora 1.

Ogniwo pomiarowe 5 może być bądź to ogniwem potencjometrycznym (fig. 2) składającym się z układu elektrod 9 i przepływowego naczynia 10, bądź też ogniwem fotoelektrycznym składającym się ze źródła światła 11, elementu światłoczułego 12 i umieszczonej pomiędzy nimi kuwety 13.

Elektrody 9 oraz element światłoczuły 12 są połączone ze wzmacniaczem. W urządzeniu pokazanym na fig. 4 zastosowano przy jednym reaktorze 1 dwa analogiczne układy regulacyjne, przy czym każdy z nich jest przeznaczony do sterowania dopływem innej substancji. Na fig. 4 zastosowano dla poszczególnych elementów składowych takie same liczby, przy czym oznaczenia liczbowe przynależne do drugiego układu regulacyjnego są oznaczone dodatkowo literą „a”. Wzmacniacze 6 i 6a obydwu układów są przyłączone do wspólnego elementu zwłoki czasowej 14.

Przykłady wykonania. Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony na podstawie niżej opisanych przykładów wykonania wynalazku.

Przykład I. Odpadowy zanieczyszczony ołowiem roztwór kwasu siarkowego o pH 0,3, odpływający w sposób ciągły z działu produkcji akumulatorów, zwany dalej roztworem procesowym, alkalinizuje się ługiem sodowym do pH 9 w procesie ciągłym. Do automatycznej regulacji odczynu stosuje się sposób fotokolorymetryczny ze wskaźnikami alkacymetrycznym oraz urządzenie według fig. 1 i 3.

Jako wskaźnik wybrano oranż metylowy (przebieg barwy w zakresie pH 3,1÷4,4). Przyrządza się roztwór wzorcowy będący roztworem procesowym zobojętnionym do pH 9 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Przygotowuje się też roztwór wodny metylooranżu o stężeniu 0,0001%. Oba roztwory za pomocą pompki dozującej równe dawki roztworu wzorcowego i roztworu metylooranżu wspólnym przewodem wprowadza się do kuwety fotokolorymetrycznej, równocześnie obserwując zabarwienie. Zabarwienie jest żółte.

Do wodnego roztworu metylooranżu wprowadza się kwas solny 10%, aż mieszanina w kuwecie zaczyna zmieniać barwę na kolor złoty z tendencją do czerwienienia. Wówczas przewód ssący pompki z roztworu wzorcowego przerzuca się do kąpiel procesowej. Mieszanina w kuwecie zabarwia się na czerwono. Wzmocnienie prądu fotoelektrycznego nastawia się tak, by dawkowanie ługu do kąpiel procesowej było czynne, gdy mieszanina ma barwę czerwoną (słaby sygnał na fotokomórce) i nieczynne, gdy mieszanina ma barwę żółtą (silny sygnał na fotokomórce).

Po włączeniu układu elektronicznego urządzenie dozujące zaczyna dawkować ług do momentu, gdy kąpiel osiągnęła pH 9. Następnie dawkowanie ustaje. Gdy na skutek dopływu świeżych porcji

H_2SO_4 — pH ulega nieznacznemu obniżeniu, dawkowanie zaczyna pracować, szybko doprowadzając roztwór procesowy do zadanej wartości pH 9. Pobierane próbki kąpeli w różnych odstępach czasu wykazują, że pH utrzymuje się w zakresie 8,5—9,5.

Przykład II. Ścieki z galwanizerni okresowo mają odczyn kwaśny względnie alkaliczny w zależności od aktualnie prowadzonych operacji, przy czym pH waha się w zakresie od pH 0 do pH 14. Przed spuszczeniem ścieków do kanalizacji odczyn ich doprowadza się do ok. pH 8—9. W danych warunkach stosuje się podwójny układ kontrolno-sterujący według fig. 4 i 3. Jako wskaźnik wybrano oranż metylowy. Postępując analogicznie jak w przykładzie I przyrządza się dwa roztwory wzorcowe o pH 8 oraz 9.

Pierwszy układ regulacyjny (elementy 2—8 na fig. 4) przystosowany jest do dawkowania kwasu jak w przykładzie I, nastawiając go na roztwór wzorcowy o pH 8.

Drugi układ regulacyjny (elementy 2a—8a na fig. 4) przystosowany jest do dawkowania ługu, nastawiając go na roztwór wzorcowy o pH 9.

Pierwszy układ włącza urządzenie dozujące ług, gdy mieszanina w kuwecie ma barwę czerwoną, a drugi układ włącza urządzenie dozujące kwas, gdy mieszanina w kuwecie jest żółta.

W konsekwencji, gdy pH roztworu procesowego znajduje się w granicach 8—9, oba dozowniki są nieczynne. Gdy wartość pH w roztworze procesowym wychodziła poza ten zakres — w zależności od kierunku odchylenia otwiera się zawór 7 lub 7a. Dla wyrównania odczynu po kolejnym dawkowaniu czas zwłoki elementu 14 nastawia się na 5 minut. W ten sposób eliminuje się niebezpieczeństwo wpływu lokalnych wahań pH na pracę układów. Badania kontrolne wykazują, że pH waha się w zakresie 7,5—9,5.

Przykład III. Przy bezpośredniej neutralizacji cyjanków utrzymuje się stężenie chloru aktywnego na poziomie 1000 mg/l przy pH 12.

Do automatycznej regulacji dawkowania roztworu wodnego podchlorynu sodowego stosuje się układ potencjometryczny według fig. 1 i 2 mający ogniwo złożone z elektrody złotej i kalomelowej. Wstępnie ustala się, że skok potencjału przy przejściu ze środowiska utleniającego do redukującego przy pH 12 mieści się w zakresie 800—1000 mV.

Przygotowuje się wzorcowy roztwór wodny podchlorynu sodowego o pH 12, zawierający 1000 mg chloru aktywnego w litrze. Przygotowuje się również wodny roztwór równoważący zawierający siarczyn sodowy. Oba roztwory dawkuje się pompką perystaltyczną do przepływowego naczynka pomiarowego z elektrodami, obserwując wartość potencjału na mierniku. Ze względu na niedomiar SO_2 w roztworze równoważącym środowisko mieszaniny jest utleniające i potencjał jest wysoki ok. 800 mV. W związku z tym do wodnego roztworu siarczyny sodowego wprowadza się dodatkowe korygujące porcje siarczyny sodu do chwili, gdy w ogniwie potencjometry-

cznym osiągnięciu się punkt równoważnikowy, tzn. gdy potencjał ulegnie skokowemu obniżeniu.

Następnie przewód pobierający roztwór wzorcowy przekłada się do zbiornika, w którym należy regulować stężenie chloru, a układ sterujący ustawia się tak, że gdy potencjał w mieszaninie jest mniejszy niż 400 mV następuje dawkowanie podchlorynu do zbiornika procesowego, a gdy potencjał w mieszaninie jest powyżej 400 mV — następuje wyłączenie dawkowania podchlorynu.

Układ sterujący pracuje w ten sposób, że gdy stężenie chloru w zbiorniku procesowym osiąga poziom 1000 mg/l zawór dawkujący wodny roztwór podchlorynu sodowego zostaje zamknięty. Gdy natomiast to stężenie zaledwie minimalnie ulega obniżeniu — zachwianie równowagi w mieszaninie powoduje natychmiastowy spadek potencjału z wartości ok. 800 mV do ok. 100 mV, otwierając przy potencjale 400 mV zawór, przez który przepływa roztwór podchlorynu do neutralizacji cyjanów.

Przykład IV. Kąpiel przeznaczona do bezpośredniej neutralizacji Cr(VI) powinna zawierać 1000 mg efektywnego SO_2 w litrze. W tym przykładzie zastosowano fotokolorymetryczną metodę regulacji.

Przygotowuje się odczynnik I zawierający 1110 mg chloru aktywnego oraz 0,06 mola kwasu octowego w litrze roztworu wodnego. Następnie przygotowuje się odczynnik II zawierający 0,02 mola jodku potasu oraz 0,1% skrobi w roztworze wodnym.

Przygotowuje się wzorcową kąpiel w postaci roztworu siarczynu sodowego zawierającą 1000 mg efektywnego SO_2 w litrze wody. Jednakowe objętości tej kąpeli oraz odczynnika I tłoczy się pompkami dozującymi do wspólnego przewodu. Do powstałej mieszaniny na odległości ok. 10 cm. od miejsca łączenia się kąpeli z odczynnikiem I trzecia pompka dozująca wprowadza odczynnik II w objętości równej objętości odczynnika I.

Objętość dawek odczynnika I skorygowana jest tak, ażeby mieszanina w kuwecie była bezbarwna, lecz żeby minimalne zwiększenie objętości odczynnika I powodowało barwienie się mieszaniny w kuwecie na niebiesko. Następnie w miejsce kąpeli wzorcowej podłącza się przemysłową kąpiel do chemicznej neutralizacji. Ponieważ zawartość SO_2 w tej kąpeli jest zaniżona — mieszanina w kuwecie wykazuje zabarwienie niebieskie, co powoduje zadziałanie zaworu elektro-

magnetycznego dozującego SO_2 do kąpeli neutralizującej. Gdy mieszanina w kuwecie ulega odbarwieniu i zawór elektromagnetyczny odciął dopływ SO_2 do kąpeli — pobiera się próbkę kąpeli do analizy. Analiza wykazuje obecność 1040 mg SO_2 w litrze kąpeli.

Następnie wprowadza się do kąpeli małymi porcjami elektrolit do chromowania zawierający Cr (VI). Gdy w pewnym momencie zawór elektromagnetyczny znowu zadziała — pobiera się ponownie próbkę kąpeli do analizy — która wykazuje stężenie $\text{SO}_2 = 990 \text{ mg/l}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób potencjometrycznej lub fotometrycznej regulacji ilości substancji doprowadzanych do procesów chemicznych, w którym sygnały z ogniwa pomiarowego, przez które przepływa regulowana substancja, poprzez wzmacniacz sterują zaworami regulującymi dopływ tej substancji doprowadzanej do aparatury chemicznej, **znamienny tym**, że do ogniwa pomiarowego wprowadza się regulowaną substancję zmieszaną z określonymi z góry dawkami odczynnika przereagowującego z tą substancją, przy czym sygnał ogniwa powodowany nadmiarem stechiometrycznym odczynnika stosuje się do otwierania dopływu regulowanej substancji, natomiast sygnał ogniwa powodowany niedomiarem odczynnika stosuje się do zamykania tego dopływu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku regulowania dopływu kilku substancji do jednego procesu chemicznego stosuje się dla każdej z nich oddzielnie ogniwo pomiarowe, przy czym każde z nich zasila się oddzielnym odczynnikiem.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w przypadku regulowania dopływu dwu substancji o charakterze antagonistycznym otwarcie dopływu jednej z nich przeprowadza się po zamknięciu dopływu drugiej z nich.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że zmiany ilości regulowanej substancji dokonuje się przez zmianę stężenia przyporządkowanego jej odczynnika.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że zmiany ilości regulowanej substancji dokonuje się przez zmianę objętości przyporządkowanego jej odczynnika.

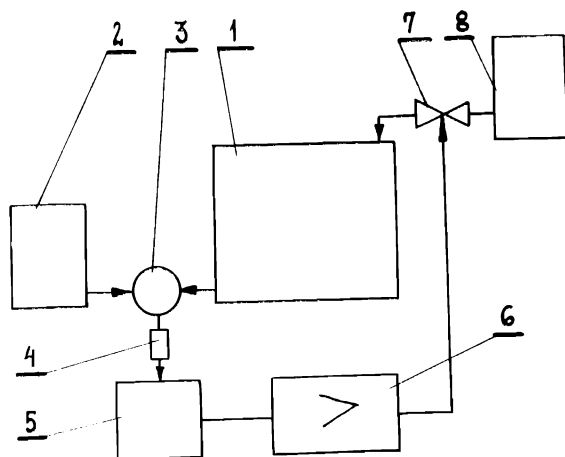


Fig. 1

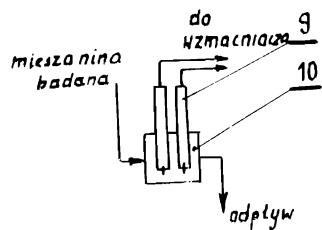


Fig. 2

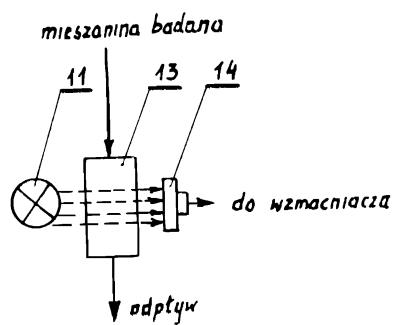


Fig. 3

