

УДК 621.165

Ефимов А.В., Мелашенко И.А., Каверцев В.Л., Литвиненко И.И.,
Молль Л.С., Гаркуша Т.А. *г. Харьков, Украина,*
Губа Н.И., Фролов А.И. *г. Светлодарск, Углегорская ТЭС, Украина*

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В СИСТЕМЕ ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭС С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ

В последнее время все более широкое распространение в аналитической практике определения концентрации веществ получают электро-аналитические методы, базирующиеся на использовании ионоселективных электродов (ИСЭ) и молекулярно селективных сенсоров. Объясняется это тем, что по сравнению с традиционными методами анализа указанные электро-аналитические методы обладают рядом важных преимуществ, в частности, позволяют проводить непосредственное определение концентрации (или активности) ионов, непрерывно проводить измерение и, в конечном итоге, автоматизировать технологический процесс.

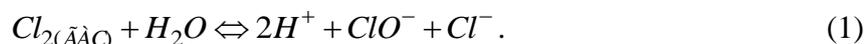
Развитие соответствующих аналитических устройств, основанное на использовании мембран, находится в центре внимания научной общественности и их применение в значительной степени стимулируется стремлением к более точному определению концентрации веществ, хотя единого подхода к теории потенциометрических и электроаналитических мембранных ячеек еще не существует.

Область исследования ИСЭ развивается очень быстро. В мировой литературе насчитывается уже более четырех тысяч публикаций (практически полный перечень литературы приведен в статьях журнала *Analytical Chemical*) и. Регулярные обзоры исследований по ионометрии публикуются в журнале *Analytical Chemistry*. ИСЭ было посвящено несколько специализированных симпозиумов. С периодичностью 2 раза в год выходит журнал *ion – Selective Electrodes Reviews*.

Строгий контроль возможного превышения концентрации хлора и хлорид-ионов в процессах водоподготовки фильтрующее-питающих комплексов электростанций, градирен, и трубок паровых котлов особенно важен для охраны окружающей среды и безопасности технологического процесса ТЭС из-за их высокой токсичности. При использовании на практике фотометрических и титриметрических методов эксплуатационный персонал электростанций сталкивается с рядом проблем, особенно при необходимости проводить автоматические анализы в течение длительного времени. В данной статье нет возможности более подробно останавливаться на этом. Отметим лишь, что по сравнению с обычным периодическим контролем, связанным с субъективными ошибками наблюдателя, развитие хлор-чувствительных электродов внесло существенный вклад в проблему охраны окружающей среды и безопасности технологического процесса на ТЭС.

На ряде кафедр НТУ «ХПИ» были проведены исследования по разработке непрерывного автоматического анализатора на основе твердофазных мембранных ионно-селективных электродов для определения активного хлора и хлорид-ионов.

Хлорирование воды можно выразить следующей реакцией:



Как видно из реакции, концентрация Cl_2 зависит от содержания ионов H^+ и

Cl^- и, поэтому, возможно определение содержания Cl_2 косвенным путем по изменению $[H^+]$ и $[Cl^-]$ с помощью применения pH стеклянного электрода и хлорид – селективного электрода на основе $AgCl$. Однако pH воды, поступающей на водоподготовку, и ее солевой состав постоянно изменяется ($pH = 6,5 \div 8,5$), и равновесие реакции смещается влево.

Были разработаны два типа датчиков. Первый тип датчика представлял собой газочувствительный сенсор с гетерогенной мембранной микропористой структурой (ацетат целлюлозы, тефлон, поливинилхлорид, поливинилфторид, полипропилен, полиэтилен). Механизм диффузий газа в данных мембранах проходит по порам.

Поведение систем, чувствительных к газам (время установления потенциала, чувствительность, пределы определения) зависит от таких параметров системы, как ее геометрия, свойства мембраны, состав внутреннего электролита.

Поток частиц сквозь мембрану, соответствующий установившемуся градиенту концентрации, может быть записан согласно закону Фика в виде:

$$V = \frac{A \times D \times \Delta C \times \alpha}{d}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии; A – площадь мембраны; ΔC – изменение концентрации; α – коэффициент распределения частиц между водной фазой и мембраной.

Расход электролита сквозь пленку в стационарном режиме определяется выражением:

$$V = A \times \delta \times \frac{dC_{\hat{A}\hat{U}}}{dt}, \quad (3)$$

где $C_{\hat{A}\hat{U}}$ – общая концентрация диффундирующих частиц в растворе электролита; δ – толщина пленки мембраны.

$$C_{\hat{A}\hat{U}} = \tilde{N} + \tilde{N}_{\hat{A}}, \quad (4)$$

где \tilde{N} – концентрация незаряженных частиц; $\tilde{N}_{\hat{A}}$ – концентрация всех иных частиц.

Дифференцирование уравнения (4) по \tilde{N} приводит к выражению:

$$dC_{\hat{A}\hat{U}} = \left[1 + \frac{dC_B}{dC} \right] dC. \quad (5)$$

Подставляя уравнение (5) в (3) и приравнивая результат к выражению (1), после преобразования получаем:

$$1 + \frac{[dC_B/dC]dC}{C_r - C} = - \frac{D \times \alpha}{\delta \cdot d} dt. \quad (6)$$

Вводя параметр X (степень приближения C_r к равновесию), определяемый соотношением $X = (C_r - C)/C_r$, в уравнение (6) получаем:

$$\left(1 + \frac{dC_B}{dC} \right) d \ln X = \frac{D \times \alpha}{\delta \cdot d} dt. \quad (7)$$

Если принять, что отношение dC_B/dC очень мало или остается постоянным, когда разность $C_r - C$ мала, уравнение (6) можно интегрировать. Таким образом:

$$t = \frac{\delta \cdot d}{D \times \alpha} \times \left[1 + \frac{dC_B}{dC} \right] \times \ln \frac{\Delta C}{C_r}. \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет предсказать влияние различных параметров – геометрии системы (δ, d), характеристики мембраны (D, α), состава электролита (dC_B / dC), экспериментальных условий ($\Delta C / C_r$) – на время установления потенциала электрода.

Из него видно, что удовлетворительное время установления потенциала электрода достигается при больших значениях $D \times \alpha$. Нами были проведены исследования мембраны ацетона целлюлозы, тефлона, силиконового каучука, полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида. Наиболее подходящими мембранами для определения хлора оказались: ацетат целлюлозы и тефлон (произведение $D \times \alpha = 5,4 \times 10^{-2}$). В качестве внутреннего элемента использовался H_2SO_4 -буфер. Нижний предел обнаружения активного хлора составляет $5 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/l}$. Наклон электродной функции - 60 mV/pCl .

Второй тип датчика представлял собой устройство, состоящее из двух сенсоров на основе неорганических труднорастворимых соединений, входящих в инертную матрицу Ag_2S мембраны электрода. Нижний предел обнаружения Cl_2 составил $\approx 10^{-5} \text{ м}$. Наклон электродной функции - 58 mV/pCl .

Оба типа датчика прошли опытно-промышленную проверку на Угледорской ТЭС. Они находились в непрерывной работе в течение 12 месяцев. Испытания показали ряд преимуществ второго типа датчика с твердофазной неорганической мембраной по таким параметрам, как время отклика, стабильность работы, чувствительность и диапазон измерения концентраций.

Разработанные сенсоры могут быть рекомендованы для установки и на других объектах водоподготовки, что вносит существенный вклад в проблему с целью охраны окружающей среды и безопасной эксплуатации.

Литература

1. Исследования электрохимических характеристик и совершенствование газоанализаторов хлора в условиях применения на ТЭС / Ефимов А.В., Литвиненко И.И., Мелашенко И.А., Каверцев В.Л. – Харьков: Вестник НТУ «ХПИ» 2002. – с.
2. Ефимов В.Т., Молчанов В.И., Ефимов А.В., Методы расчетов в автоматизации химико-технологических и теплоэнергетических процессов: Учебное пособие. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 316 с.
3. Левченко Б.А. Тепло- массообменные аппараты и установки промышленных предприятий: Учебное пособие. – Харьков: ХГПУ, 2000. – 334 с.
4. «Total Residual Chlorine in Waters and Wastewaters». Orion application Procedure No, 505.

Сфімов О.В., Мелашенко І.А, Каверцев В.Л., Литвиненко І.І., Молль Л.С.,
Гаркуша Т.А., Губа М.І., Фролов А.І.

АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОНТРОЛЬ ЗАГАЛЬНОГО ЗМІСТУ ХЛОРУ У ПРОЦЕСІ ВОДОПІДГОТОВКИ НА ТЕС З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТА БЕЗПЕКИ

Розглядається питання необхідності здійснення безупинного контролю за утриманням активного хлору в системі водопідготовки. Розроблено електрохімічний сенсор, принцип роботи якого заснований на потенціометричному визначенні концентрації хлору.