

在线余氯分析仪的测量原理与维护

贾桂华¹, 李刚², 贾伯林³, 邵于洋³

(1. 南京轻油制气厂, 江苏 南京 210028; 2. 中建八局安装公司, 江苏 南京 210046;
3. 太平洋水处理工程有限公司, 江苏 南通 226001)

摘要:游离性余氯是自来水厂常规的检测项目之一。对在线余氯分析仪的测量设计理论、使用维护注意事项等进行了探讨和初步总结。

关键词:余氯; 余氯分析仪; 在线测量; 维护

中图分类号: TP206+.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-7324(2003)02-0068-03

Theory and Maintenance of Free Chlorine Analysis Meter on Line

JIA Gui-hua¹, LI Gang², JIA Bo-lin³, SHAO Yu-yang³

(1. Nanjing Naphtha Gas Making Plant, Nanjing, 210028, China; 2. The Installation Co. of CSEEC Nanjing 210046, China; 3. Pacific Water Treatment Eng. Co., Nantong, 226001, China)

Abstract: The theory and application of analyzing residual chlorine on line are summarized. Some problems commonly met in many water supply companies are discussed.

Keywords: residual chlorine; analysis; maintenance

1 余氯测量综述

氯能与水中植物酸等起化学反应, 生成三氯甲烷、氯仿等, 长期饮用这样的水有可能使人致癌。因此, 欧洲有些国家已在用臭氧等取代氯气、氯胺对自来水进行消毒, 国内部分自来水厂也在进行这方面的尝试。尽管如此, 目前绝大多数自来水厂仍然在采用投氯这一传统工艺, 并努力探索着精确、可靠、自动投加的控制方法, 以尽量降低投氯所造成的负面影响。

根据国标 GB5750-85《生活饮用水标准检验法》, 余氯有 3 种形式: 总余氯, 包括次氯酸, 氯胺, 二氯化胺等; 化合余氯, 包括氯胺, 二氯化胺及其他氯胺类化合物; 游离(自由)余氯, 包括次氯化胺及次氯酸根等。GB11898-89《水质游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》认为, 游离余氯还包括以溶解的单质氯形式存在的氯气。由于氯气仅存在于 pH 小于 4 的水中, 同时, 对水起消毒作用的主要是次氯酸和次氯酸根, 因而在线余氯测量的重点也就放在游离氯和总余氯上。

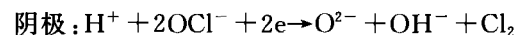
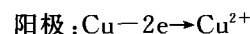
从现有的技术来看, 自动精确投氯的关键是余氯的在线精确测量。综观水行业通常采用的国内外各生产厂商的在线余氯分析仪, 大部分仪表测量的是游离(自由)余氯, 如 ALLDOS 公司的 314-650, E+H 公司的 CCM253/CCS141, Capita 公司

的 1870EC, Fischer & Porter 公司的 T17M4400, Wallace & Tiernan 公司的 DEPOLOX4 等。其中部分仪表更换传感器或增加缓冲药剂后还可用来测量总余氯, 如 1870EC, T17M4400 等。

2 余氯测量的理论

在线测量余氯的传感器采用的是离子选择电极。电极一般有两种形式: 敞开式电极, 如 T17M4400, 以及膜覆式电极, 如 CCM253/CCS141。

敞开式电极用铂合金做阴极, 铜做反电极(阳极)。反应式为:



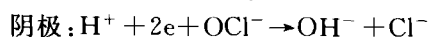
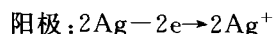
由于测量过程中敞开式电极被氧化或覆盖(氧化铜), 所以, 必须一刻不停地用粗糙的沙石等物体来摩擦。

膜覆式电极(如 E+H 公司的 CCS140/141), 用金做阴极, 银/氯化银做阳极。电极内充有 pH

收稿日期: 2002-09-19; 修改稿收到日期: 2002-10-21

作者简介: 贾桂华(1969—), 女, 江苏南京人, 1990年毕业于哈尔滨工业大学工业自动化仪表专业, 获学士学位, 毕业后在中建八局安装公司从事仪表的安装及调试工作, 2001年3月调入南京市煤气总公司, 现任轻油制气厂机动科科长。

值较为理想而且电导率稳定的电解液,它与被测液体通过一层选择性渗透膜(PTFE)相隔离。测量时仪表给电极两端施加一稳定的电压。次氯酸渗透电极内部在电极之间形成极化电流。其化学反应式为:



电极的测量原理可分为两种:电位法测量和电流法测量。电位法测量测得的电动势遵循 Nernst 方程:

$$E = E_0 + RT/nF \ln[M^{n+}]/[M] \quad (1)$$

式中 E ——电极电位;

E_0 ——参比电极电位;

R ——气体常数;

T ——绝对温度;

n ——得失电子数;

F ——法拉第常数;

$[M^{n+}]$ ——氧化态离子浓度;

$[M]$ ——还原态离子浓度。

电流法测量时,电极上的电压不变并保持与去极化剂电化学电位相等的值。所测电流 I 遵循方程:

$$I = nADc/\delta \quad (2)$$

式中 n ——单位面积上交换的电子数量;

A ——工作电极表面积;

D ——去极化剂的扩散系数;

c ——去极化剂的浓度;

δ ——工作电极和溶液间扩散层的厚度。

3 影响余氯测量的因素

3.1 水样

3.1.1 样水的 pH 值

样水的 pH 值对余氯的测量有较大影响,尤其是 pH 值小于 5 或大于 10 时(如图 1 所示),因此,实际应用中应尽量避免在此区间内使用。

3.1.2 样水的温度

样水的温度对余氯的测量有一定的影响。一般认为,温度每升高 1°C ,测量值将会增加 5% 左右。较理想的水样温度,应在 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 之间。

水样温度对测量的影响亦可参见图 1。

3.1.3 样水的氨氮浓度

实际应用中,有时会发现加氯量提高,样水的余氯反而降低下来,再增加时,余氯才又随之增加。此即我们常说的折点加氯。通常这是由于水中氨氮浓度偏大,氯气在水中与氨氮产生化学反应产生氯氨所引起。由于水源一年四季中氨氮浓度会有

所不同,其对余氯测量的影响相应地也会有所不同。氨氮浓度对余氯的影响见图 2。

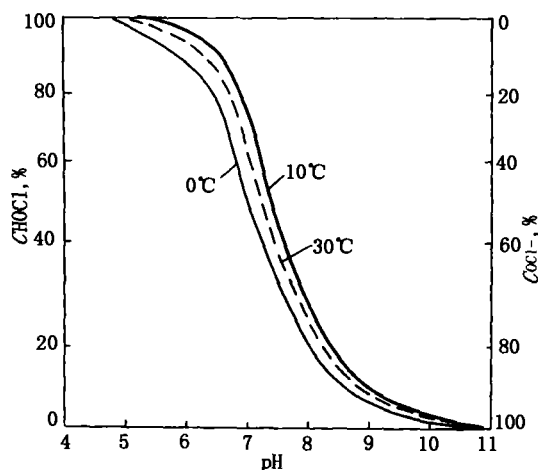


图 1 pH 值对余氯测量的影响

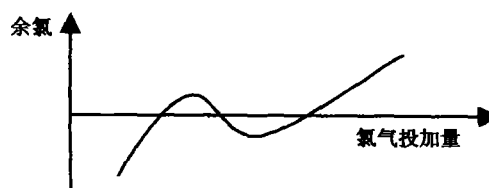


图 2 氨氮对余氯的影响示例

3.1.4 压力与流速

压力过大,流速过快,会使电极来不及反应而降低测量值。压力过小,流速过慢,又会使样水中次氯酸等得不到及时补充而降低灵敏度。一般样水流量在 $0.5\sim 1\text{ L/min}$ 。流速在 $5\sim 25\text{ cm/s}$ 比较合适。

3.2 取样点与取样管路

取样点应选择在投加点后 $10\sim 20$ 倍管道直径处,以保证氯气投加后混合充分。同时应保证管道中不会有影响测量的气泡存在。

由于金属管路在高余氯的情况下长期使用会锈蚀,管道中的铁锈会降低余氯浓度,同时,铁锈吸附在传感器表面也会影响测量精度,因此,取样管路的材料应尽量采用非金属管路,如 ABS 管路、UPVC 管路等。

取样管路的长度不应太长,尤其是当余氯仪参与自动投加的时候。当取样管路不得不很长时,应在尽量靠近仪表处加装旁通管路,且旁通阀应尽量开大。同时,相应地在仪表和自动加氯机的软件设置中采取相应措施。笔者曾经两次碰到过这样的情况,滤后水余氯仪和出厂水余氯仪一直比较稳定且能跟踪加氯机的运行,两仪表出水口的化验数据与仪表显示也基本一致,但出厂水余氯竟一直比滤后水余氯高。会诊的结果,原因就是上述安装和使

用方面的疏忽。

3.3 仪表的设置

仪表的设置通常包括以下几个方面:电压、频率、响应时间、pH补偿、温度补偿、显示量程、输出量程、平滑度、报警、按键锁定等等。恰当的设置是仪表正常工作的前提。

4 仪表维护

许多水厂的领导和仪表维护人员经常抱怨在线仪表不准。其实,就目前的技术来讲,只要选型、维护得当,进口的在线余氯分析仪一般均能达到标称精度,并满足加氯自动控制的要求。

4.1 日常维护

仪表的日常维护主要包括对电极进行清洗和/或标定,检查水样(流速、气泡、pH值、压力等),检查清洗用的沙石是否还够,检查电极是否该添加电解液或电解液中是否有气泡,检查样水管路是否有堵塞、破损现象等,但其中最重要的也是最令许多仪表维护人员棘手的是对仪表进行标定(校准)。

4.2 仪表标定

仪表的标定一般采用两点标定,即零点标定及满量程标定。有时满量程标定点也可用量程范围内某一相对高点替代,但如果这一相对高点过低,仪表在高点的测量线性将得不到保障。

仪表标定的难点主要在于标定方法。目前国内多数自来水厂在对余氯仪进行标定时都采用国

标 GB5750-85 规定的 3 种方法之第 1 种即邻联甲苯胺比色法。这种方法简单易行。但如果将这种方法测得的结果用来标定在线仪表或衡量在线仪表的精度就有很多值得商榷的地方。有研究表明,如国标中所称,样水的 pH 值、温度(甚至显色剂的用量)均会对测量结果产生影响。而在实际操作过程中,很多人恰恰常常忽略了这些因素的影响。同时还应该特别注意的是,便携式比色计的刻度、精度与在线仪表相比都不在同一个档次上。

精确标定在线余氯仪,抑或评判其工作状态,首先应给它一个合适的标准。笔者推荐使用上述国标中 3 种方法之第 3 种,即 *N,N*-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法,或者 GB11898-89 的 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法。但有一点要强调的是,必须满足所用方法的前提要求。而 GB5750-85 规定的 3 种方法之第 1 种方法仅能作为日常仪表维护的参考。

5 其他可能故障原因

在传感探头使用寿命期内,二次仪表设置、自检正常且正确标定之后,仪表异常情况的其他可能原因:1)加氯机、水射器的氯气管路堵塞、损坏、渗漏;2)水质本身变化;3)仪表安装不正确。

参考文献:

- [1] 2000 年工业水处理回顾与展望会议论文集[C]. 工业水处理杂志出版社, 2000.

浙大中控“先进控制与企业综合自动化”技术交流会

2003年5月15—17日

随着工厂基础自动化水平的提高,先进控制与优化及企业综合自动化技术已成为生产装置和企业挖潜增效的极其重要的手段,并将给企业带来显著的经济效益和社会效益,为了更好地帮助企业推广应用这些新技术,浙大中控将举办先进控制与优化及企业综合自动化技术交流会,主要内容有:

- 1) 先进控制与优化技术及应用;
- 2) 单变量及多变量预测控制技术及应用;
- 3) 实时数据库与过程监控平台技术及应用;
- 4) 全厂物流平衡与数据校正技术及应用;
- 5) 油品移动与罐区管理技术及应用;
- 6) 计量检测与管理技术及应用;
- 7) 计划排产技术及应用;
- 8) 数据挖掘技术及应用;

9) 流程工业企业综合自动化技术及应用。

热诚欢迎各兄弟企业的领导和技术人员参加。请将参加单位、通信地址、参加人员的姓名、电话于 2003 年 4 月 30 日前传真或寄至:

地 址:杭州市文三路 477 号·华星科技大厦 3 楼(310013)

联系人:叶 丹 吴 婷

电 话:0571-85022068-8018,8095

0571-85024507(直线)

传 真:0571-85027393

Email: yed@supcon.com

wut@supcon.com

浙江中控软件技术有限公司