

Měření pH pomocí rozdílu specifické a katexované vodivosti

System SWAN Monitor FAM Deltacon pH

Ing. Josef Pišan, TECHNOPROCUR CZ, spol. s r.o.

Úvod

Měření pH ve vodě o nízké vodivosti bývá problematické, obzvláště kolem pH 7. Běžnými skleněnými elektrodami nelze přesně měřit pH v iontově chudých vodách. Fakt, že lze určovat hodnotu pH pomocí specifické a katexové vodivosti, je mezi provozovateli parovodních okruhů obecně znám a často je i využíván. Doposud bylo však využívání této zákonitosti značně komplikované, pracné a kvůli nutnosti interpolací při odečítání jednotlivých výsledných hodnot z grafických závislostí mohly vznikat i nepřesnosti.

Použití této zákonitosti by bylo možné samozřejmě zautomatizovat pomocí odpovídajícího software pro PC, avšak nutnost přípravy a instalace samostatného počítačového programu kvůli zpracování jednoho analytického parametru by byla pro operátory elektráren těžko akceptovatelná. Zřejmě nejlepším řešením by byl kontinuálně pracující on-line analyzátor kalkuluje pH na principu měření rozdílu katexové a specifické vodivosti. Takový přístroj by měl v sobě spojit vlastnosti jako vysoká spolehlivost a nízké nároky na údržbu charakteristické pro přístroje měření vodivosti a navíc by poskytoval přesný signál hodnoty pH.

Firma SWAN při vývoji dvoukanalového převodníku vodivosti a implementaci teplotní kompenzace pro ultračisté vody musela kalkulovat nelineární teplotní kompenzace pro rozličné podmínky vzorku. V těchto kalkulacích hraje pH významnou roli. Z tohoto důvodu a kvůli řadě podnětů ze strany zákazníků bylo rozhodnuto doplnit další algoritmy do software dvoukanalového převodníku FAM Powercon+ a poskytnout tak praktické a vhodné řešení této problematiky.

Výsledkem vývoje je systém SWAN FAM Deltacon pH, jehož konfigurace vypadá následovně:



- K převodníku FAM Deltacon pH jsou připojeny dvě vodivostní sondy
- Kanál 1 (sonda 1) převodníku měří přímou neboli specifickou vodivost vzorku
- Při programování převodníku je třeba zadat pro kanál 1 převodníku správnou nelineární teplotní kompenzaci odpovídající použitému alkalizačnímu činidlu (např. čpavek, NaOH, etanolamin, morfolin).
- Kanál 2 (sonda 2) měří vzorek po průchodu katexovou kolonou. Pro teplotní kompenzaci je použita závislost pro silné kyseliny.
- Převodník automaticky kalkuluje pH vzorku a je možné i přímé zobrazení obsahu čpavku v mg/l

Pro dosažení přesných výsledků musí být splněny následující podmínky týkající se vzorku:

- Vzorek obsahuje pouze jedno alkalizační činidlo
- Vzorek neobsahuje fosfáty
- Při měření hodnot pH nižších než 8 musí být obsah nečistot malý v porovnání s koncentrací alkalizačního činidla
- pH vzorku musí být mezi 7,5 a 10,5

Praktické zkoušky systému FAM Deltacon pH

Místo instalace

Parametry přístroje byly ověřovány na jaderné elektrárně Beznau ve Švýcarsku. Tuto elektrárnu tvoří dva 350 MW Westinghouse bloky s mosaznými kondenzátory. Byla uvedena do provozu před více než 35 lety a je jednou z prvních komerčně využívaných jaderných elektráren v Evropě. Je velmi pečlivě udržována a disponuje zkušeným a odborně zdatným technickým personálem.

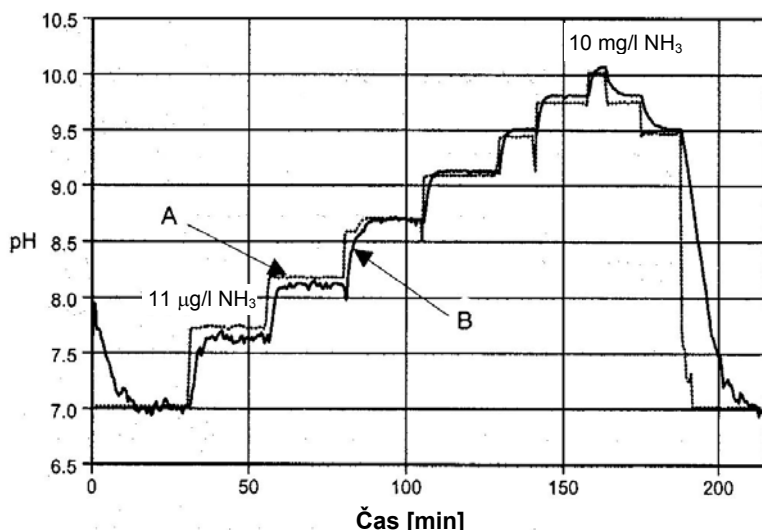
Popis testovací instalace

Všechny zkoušky se dělaly na vratném kondenzátu jednoho z bloků. Přístroj byl nainstalován dle výše uvedených doporučení. Na přívodu vzorku k přístroji byl nainstalován hmotnostní průtokoměr, který měřil průtok vzorku a dále zde byl vstřikovací bod připojený k přesnému čerpadlu řízenému personálním počítačem (PC). Pomocí příkazů zadávaných do PC provádělo čerpadlo postupně dávkování požadovaných množství známého roztoku do vzorku. Díky tomuto uspořádání bylo možné přesně počítat výslednou koncentraci vzorku. Za první celou měření specifické (přímé) vodivosti byl proud vzorku rozdělen a přibližně polovina proudila do průtočné cely s pH elektrodou a polovina přes katexovou kolonu do druhé cely měření katexové vodivosti. Průtok vzorku byl mezi 25 a 30 l/hod.

Pro měření pH byly v průběhu testů použity dva typy elektrod (dle aplikace) spolu s převodníkem SWAN FAM pH. Byla použita automatická teplotní kompenzace dle Nernstovy rovnice. Všechna data byla zavedena do PC a archivována.

Test pH

Při tomto testu byl instalaci předřazen ještě laboratorní mix bed iontový výměník, aby byla zajištěna voda o specifické vodivosti 0,055 mikroS/cm. Do tohoto vzorku bylo postupně dávkováno zvyšující se množství roztoku čpavku. Výsledná hodnota pH kalkulovaná systémem SWAN Deltacon pH byla porovnávána s klasickým vysoce kvalitním pH systémem se skleněnou elektrodou.



Obrázek 1: Hodnota měřená analyzátozem FAM Deltacon pH v porovnání s klasickým vysoce kvalitním pH systémem se skleněnou elektrodou.

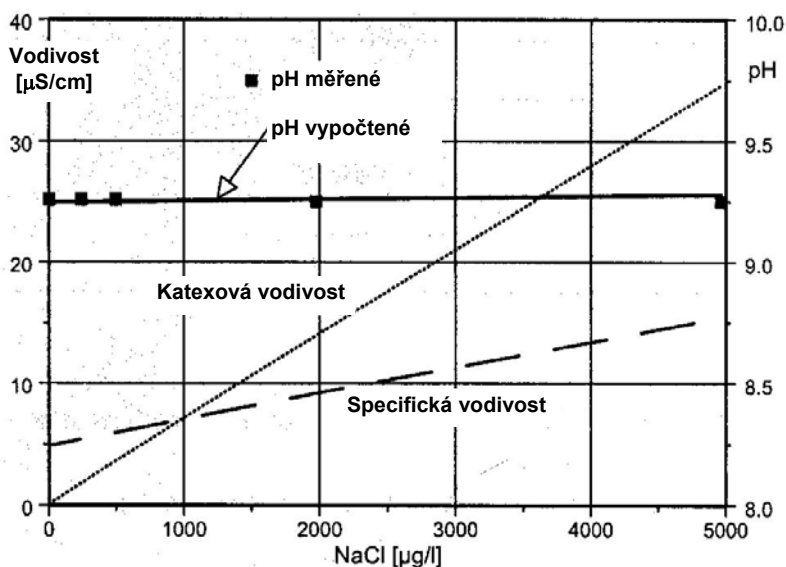
A ... FAM Deltacon pH

B ... klasický pH systém

Graf znázorňuje vynikající korelaci obou metod. Šum pH signálu kalkulovaného přístrojem SWAN FAM Deltacon pH je však výrazně nižší, i přesto že časová konstanta způměrování výstupního signálu byla nastavena na pouhých 6 sekund. U klasického měření pH skleněnou elektrodou byla nastavena časová konstanta 90 sekund. Jelikož vodivost vzorku narůstá se zvyšujícím se pH, klesá postupně hladina šumu u měření skleněnou pH elektrodou. Mezi dvěma křivkami lze vypořadovat drobnou odlišnost. Signál kalkulovaného pH má nepatrně menší štrmost než signál skleněné pH elektrody. Dvě křivky se protínají při pH 8,7. Při pH 9,5 lze pozorovat rozdíl 0,04 pH. Jemným doladěním výpočtového algoritmu lze i tento rozdíl odstranit.

Citlivost na nečistoty

Přístroj kalkulující pH na základě měření vodivosti musí být schopen rozlišit mezi iontovými složkami, které mají podíl na alkalizaci a těmi, které nemají. To je prováděno pomocí signálu katexové vodivosti, který indikuje soli, které byly převedeny v katexové koloně na kyseliny. Pro tento test byl použit vzorek kondenzátu, do jehož proudu bylo vstřikováno postupně zvyšující se množství NaCl a signál pH kalkulovaný systémem FAM Deltacon pH byl porovnáván se signálem z měření pH se skleněnou elektrodou.



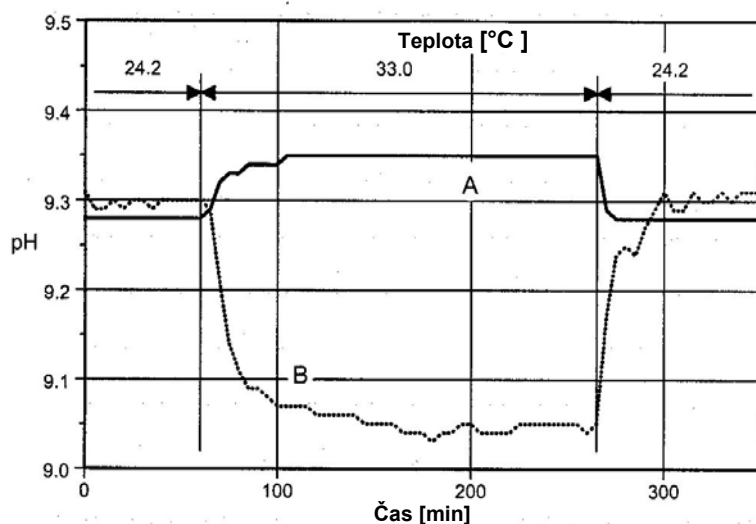
Obrázek 2: Vliv zvyšujícího se obsahu nečistot na měření pH

Jak ukazuje obrázek 2, signály měřené oběma metodami zůstávají prakticky nezměněny (dokonce i při katexové vodivosti vysoké až 35 mikroS/cm). Maximální rozdíl přibližně 0,03 pH lze v grafu pozorovat při koncentraci NaCl 4,965 mg/l.

Vliv teploty na kalkulované pH

Tento test byl prováděn na proudu vzorku kondenzátu. Pro dosažení nárůstu teploty vzorku byl snižován průtok chladící vody chladičem vzorku. Test byl proveden nejdříve při nastavení teplotní kompenzace obou kanálů měření vodivosti na "none" – bez teplotní kompenzace. Poté byl test opakován, avšak teplotní kompenzace kanálu 1 (specifická neboli přímá vodivost) byla nastavena na "ammonia" – čpavek a kanálu 2 (katexová vodivost) na "strong acids" – silné kyseliny.

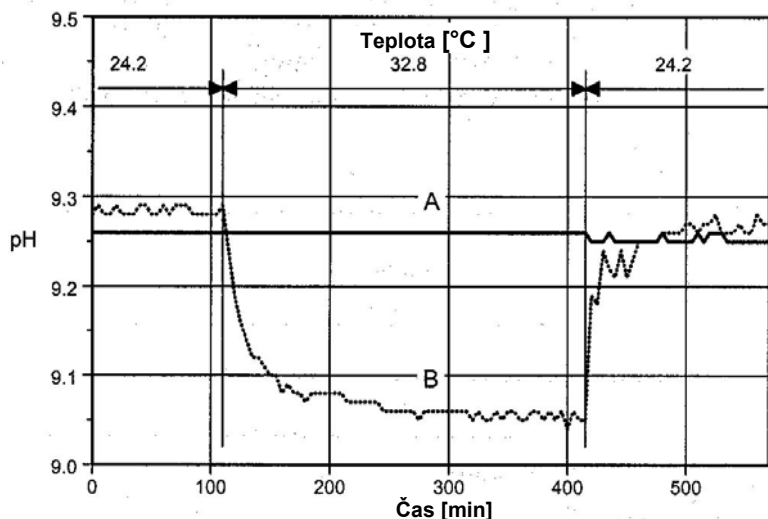
Obrázek 3 jasně dokazuje potřebu dobré regulace teploty vzorku (zvýšené nároky na odběrový systém vzorku), pokud je použito klasické měření pH se skleněnou elektrodou. Lze samozřejmě použít také speciální teplotní kompenzaci specifickou pro přidávané alkalizační činidlo (čpavek, NaOH, etanolamin, morfolin atd), je-li volba různých typů teplotní kompenzace v převodníku pH k dispozici. U grafu měření pomocí skleněné elektrody za použití teplotní kompenzace podle Nernsta je vidět odchylka o -0,26 pH. Záznam hodnoty pH kalkulované z rozdílu vodivosti vykázal nárůst o pouhých 0,07 pH (teplotní kompenzace obou kanálů měření vodivosti byla vypnuta).



Obrázek 3: Měření bez teplotní kompenzace

A ... FAM Deltacon pH (bez teplotní kompenzace)

B ... klasický pH systém (teplotní kompenzace dle Nernsta)



Obrázek 4: Měření s teplotní kompenzací

A ... FAM Deltacon pH (s teplotní kompenzací)

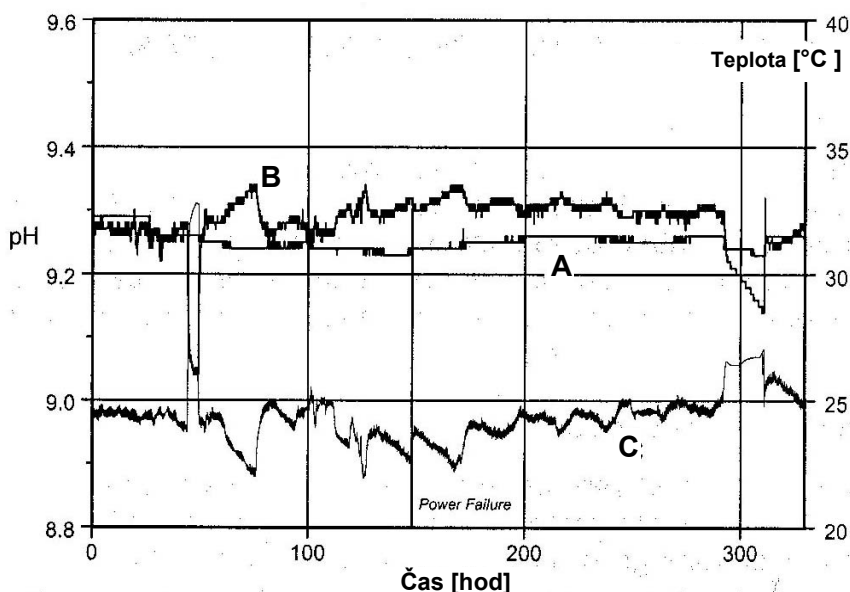
B ... klasický pH systém (teplotní kompenzace dle Nernsta)

vůbec žádná změna kalkulované hodnoty pH (z rozdílu vodivosti). Všimněte si téměř identického průběhu pH signálu měřeného systémem se skleněnou pH elektrodou jako na obrázku 3 (opět stejná teplotní kompenzace – dle Nernsta).

Obrázek 4 ilustruje účinnost správné teplotní kompenzace. Před započítím tohoto testu byly aktivovány na dvoukanálovém převodníku vodivosti správné algoritmy pro teplotní kompenzaci (kanál 1 – čpavek, kanál 2 – silné kyseliny). Vlivem toho není při změnách teploty vzorku pozorovatelná

Nepřetržitý provoz systému FAM Deltacon pH

Srovnávací graf na obrázku 5 znázorňuje vynikající stabilitu systému FAM Deltacon pH v porovnání s uspokoivými výsledky klasického pH systému při měření probíhající po dobu 16 dnů. Křivka znázorňující průběh teploty vzorku je takřka zrcadlovým obrazem průběhu klasického pH systému. Graf dokazuje také velmi dobrou provozní stabilitu pH na jaderné elektrárně Beznau.



Obrázek 5: Měření pH na skutečném procesním vzorku

A ... FAM Deltacon pH

B ... klasický pH systém

C ... teplota vzorku

Závěr

Popsali jsme Vám zde systém pro on-line pH monitoring pracující na principu měření rozdílu specifické a katované vodivosti. Hodnoty měřené tímto systémem byly srovnávány s klasickým vysoce kvalitním pH měřicím zařízením. Díky jednoznačnému a jasnému měřicímu principu, kompaktnímu a jednoduchému design má přístroj FAM Deltacon pH všechny předpoklady stát se novým standardem pro vysoce spolehlivé a na údržbu nenáročné provozní on-line měření pH vzorků napájecí vody, páry a kondenzátu.

Zdroj informací a dat:

- Testy na elektrárně Beznau, Švýcarsko
- Heinrich Maurer, Peter Wuhrmann, SWAN AG
- A.Meier, H.P. Meier, Nordostschweizerische Kraftwerke AG