РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 573 453** (13) **C1**

(51) МПК
G01N 21/27 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2014133634/28, 14.08.2014**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.08.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **14.08.2014**

(45) Опубликовано: **20.01.2016** Бюл. № **2**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2168172 C1, 27.05.2001. RU 2348031 C1, 27.02.2009. RU 2456578 C2, 20.07.2012. WO 1998022813 A1, 28.05.1998. WO 201404566 A1, 27.03.2014. RU 2090878 C1, 20.09.1997.**

Адрес для переписки:
153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34, ИГЭУ, патентно-лицензионный отдел, Трухиной Ольге Геннадьевне

(72) Автор(ы):
Ларин Борис Михайлович (RU),
Ларин Андрей Борисович (RU),
Сорокина Анастасия Ярославовна (RU),
Киет Станислав Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина" (ИГЭУ) (RU)

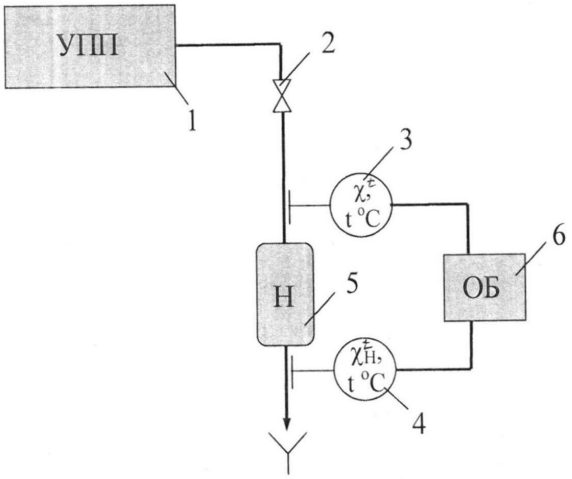
(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH МАЛОБУФЕРНЫХ ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИПА КОНДЕНСАТА

(57) Реферат:

Использование: для автоматического контроля водного теплоносителя на ТЭС и АЭС. Сущность изобретения заключается в том, что способ включает последовательные операции подготовки проточной пробы путем охлаждения пробы до 10-50°С и понижения давления до атмосферного, кондуктометрического измерения электропроводности (χ^t) и температуры (t) прямой пробы, пропуск пробы через Н-катионитовую колонку, кондуктометрического измерения электропроводности ($\chi^t{}_H$) и температуры (t_H) Н-катионированной пробы, приведения измеренных величин электропроводности к температуре 25°С (χ, χ_H), проверки на достоверность, определения разности значений электропроводностей прямой и Н-катионированной пробы (χ- χ_H) и расчет значения pH решением системы уравнений ионных равновесий водного раствора. Технический результат: создание способа определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, который обеспечит точное и быстрое определение pH, эффективного по затратам и легкого в использовании. 2 табл., 2 ил.

RU 2573453 C1

RU 2573453 C1



Фиг.1

RU 2573453 C1

RU 2573453 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 573 453** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 21/27 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2014133634/28, 14.08.2014**

(24) Effective date for property rights:
14.08.2014

Priority:
(22) Date of filing: **14.08.2014**

(45) Date of publication: **20.01.2016** Bull. № **2**

Mail address:
153003, g. Ivanovo, ul. Rabfakovskaja, 34, IGEhU, patentno-litsenzionnyj otdel, Trukhinoj Ol'ge Gennad'evne

(72) Inventor(s):
Larin Boris Mikhajlovich (RU),
Larin Andrej Borisovich (RU),
Sorokina Anastasija Jaroslavovna (RU),
Kiet Stanislav Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija "Ivanovskij gosudarstvennyj ehnergeticheskij universitet imeni V.I. Lenina" (IGEhU) (RU)

(54) METHOD OF DETERMINING pH OF LOW-BUFFER MAXIMALLY DILUTED CONDENSATE-TYPE AQUEOUS SOLUTIONS

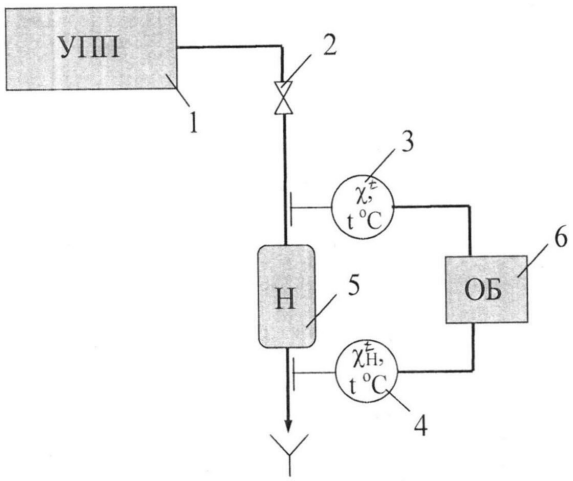
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes consecutive procedures for preparing a flow sample by cooling a sample to 10-50°C and reducing pressure to atmospheric pressure, conductometric measurement of electroconductivity (χ^t) and temperature (t) of a straight sample, passing the sample through an H-cationite column, conductometric measurement of electroconductivity (χ^t_H) and temperature (t_H) of an H-cationated sample, reducing the measured electroconductivity values to temperature of 25°C (χ, χ_H), checking accuracy, determining the difference between electroconductivity values of the straight and H-cationated samples (χ-χ_H) and calculating the pH value by solving a system of equations of ionic equlibria of the aqueous solution.

EFFECT: providing a method of determining pH of low-buffer maximally diluted condensate-type aqueous solutions, which provides accurate and fast determination of pH, and is cost-effective and easy to use.

2 tbl, 2 dwg



Фиг.1

RU 2573453 C1

RU 2573453 C1

Изобретение относится к теплоэнергетике и может применяться для автоматического контроля водного теплоносителя на ТЭС и ЛЭС.

Известен способ измерения pH среды путем измерения ЭДС пары электродов, контактирующих с контролируемым раствором, для автоматического определения значений pH в широких пределах (7,5-13,0) (авторское свидетельство СССР №123751, МПК G01N 27/416, 1959 г.).

Недостатком указанного способа является невозможность его использования для предельно разбавленных растворов в слабощелочной и слабокислой среде при протоке пробы.

Известен «Способ и устройство для измерения pH слабощелочных растворов» (Патент на изобретение РФ №2456578, МПК G01N 21/27, 2012 г.), включающий экстраполяцию спектрофотометрических измерений от многих чувствительных элементов - индикаторов pH. Сначала посредством индикаторов, контактирующих с раствором и имеющих известную величину pH, строят калибровочную кривую, а затем измеряют pH испытуемого раствора, используя калибровочную кривую.

Недостатком указанного способа является использование многочисленных колориметрических индикаторов pH и измерения pH - отклика колориметром или спектрофотометром, что в условиях оперативного химического контроля качества пара, конденсата пара и питательной воды энергоблока ТЭС и АЭС с протоком проб представляется малопригодным.

Технический результат предлагаемого изобретения заключается в создании способа определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, который обеспечит точное и быстрое определение pH, эффективного по затратам и легкого в использовании.

Технический результат предлагаемого изобретения достигается тем, что способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата включает последовательные операции подготовки проточной пробы путем охлаждения пробы до 10-50°C и понижения давления до атмосферного, кондуктометрического измерения электропроводности (χ^t) и температуры (t) прямой пробы, пропуск пробы через H-катионитовую колонку, кондуктометрического измерения электропроводности ($\chi^t{}_H$) и температуры (t_H) H-катионированной пробы, приведения измеренных величин электропроводности к температуре 25°C (χ, χ_H), проверки на достоверность, определения разности значений электропроводностей прямой и H-катионированной пробы (χ- χ_H) и расчет значения pH решением системы уравнений ионных равновесий водного раствора.

На фиг. 1 приведена схема устройства, реализующего предлагаемый способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата.

На фиг. 2 приведены кривые, отвечающие значениям удельной электропроводности и pH при изменении концентрации водных растворов NaOH ($C=1\cdot10^{-7}\div1\cdot10^{-6}$ г-моль/л) и HCl ($C=1\cdot10^{-7}\div5\cdot10^{-7}$ г-моль/л) для различных температур.

Устройство, реализующее предлагаемый способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, содержит устройство подготовки пробы 1, кран 2, кондуктометр с блоком датчиков 3, установленных перед H-катионитовой колонкой 5 с блоком датчиков 4, установленных после H-катионитовой колонки 5. Блоки 3 и 4 содержат датчики измерения удельной электрической

проводимости (электропроводности) и датчики температуры пробы и подключены к обрабатывающему блоку 6.

Способ реализуется следующим образом. Пробу пара, конденсата пара или питательной воды энергоблока с параметрами рабочей среды непрерывным потоком подают на устройство подготовки пробы 1, где охлаждают оборотной водой до 10-50°С и снижают давление до атмосферного. Краном 2 устанавливают расход пробы в пределах паспортных значений используемого кондуктометра, через блоки датчиков 3, 4 которого и Н-катионитовую колонку 5, расположенную в потоке пробы между указанными датчиками, непрерывным потоком пропускают охлажденную пробу - предельно разбавленный малобуферный водный раствор. Блоки датчиков 3 и 4 измеряют удельную электрическую проводимость (электропроводность) и температуру пробы до и после Н-катионитовой колонки 5, а измеренные значения с заданной дискретностью поступают в обрабатывающий блок 6, где производят обработку сигналов до количественного значения pH контролируемой пробы.

Обработку измеренных значений проводят следующим образом. Приводят к температуре 25°С, как требуют нормы контроля рабочей среды энергетических котлов (Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей российской федерации. СО 153-34.20.501-2003. СПО ОРГРЭС. М., 2003), согласно следующим уравнениям:

$\chi=\chi^{t}/(1+0{,}02\cdot(t-25))$;

$\chi_H=\chi^{t}{}_{H}/(1+0{,}015(t-25))$.

Проверяют достоверность приведенных результатов измерений на соответствие максимальному диапазону изменения величины удельной электропроводности (мкСм/см):

$0{,}056<\chi<10$,

$0{,}056<\chi_H<10$.

Находят разность значений: $\chi-\chi_H$ и определяют реакцию среды контролируемой пробы:

если $\chi-\chi_H\geq 0$, то pH≥7 в присутствии подщелачивающего агента или без него:

если $\chi-\chi_H<0$, то pH<7 в присутствии подкисляющего агента.

Таким образом, определяют однозначную зависимость между удельной электропроводностью и величиной pH малобуферного предельно разбавленного водного раствора согласно графикам, приведенным на фиг. 2.

Для чистой воды при температуре 25°С удельная электропроводность связана с концентрацией ионов водорода, определяющих значение pH, следующим выражением:

$$\chi_{H_2O} = 0{,}548 \cdot C_{H^+} ,$$

где χ_{H_2O} измерена в мкСм/см, а концентрация ионов

(C_{H^+}) в мкмоль/дм^3.

Из кривых, приведенных на фиг. 2, виден характер зависимости χ - pH как для чистой воды, так и для чистой воды при добавлении малых количеств кислоты или щелочи.

Конденсат пара и питательная вода энергетических блоков ТЭС и АЭС является чистой водой, содержащей очень малые количества солей, обычно угольной кислоты или продуктов термолиза органических примесей и (или) подщелачивающего агента, обычно аммиака в форме гидроксида аммония с нормируемой величиной χ_H менее 0,3

мкСм/см.

Количественное значение величины pH определяется численным решением системы следующих уравнений ионных равновесий такого малобуферного предельно разбавленного водного раствора:

- Уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в анализируемой воде:

$$[H^+][HCO_3^-] = K_I[H_2CO_3]; \quad (1)$$

$$[H^+][CO_3^{2-}] = K_{II}[HCO_3^-]; \quad (2)$$

$$[NH_4^+][OH^-] = K_{NH_4OH}[NH_4OH]. \quad (3)$$

- Уравнение электронейтральности для анализируемой воды:

$$[H^+] + [Na^+]_{усл} + [NH_4^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-]_{усл}. \quad (4)$$

- Уравнение электропроводности для анализируемой воды:

$$1000\chi = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Na^+}[Na^+]_{усл} + \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] + \\ + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + 2\lambda_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_{усл.} \quad (5)$$

- Уравнения, описывающие диссоциацию слабых электролитов в Н-фильтрате:

$$[H^+]_H[OH^-]_H = K_W; \quad (6)$$

$$[H^+]_H[HCO_3^-]_H = K_I[H_2CO_3]_H. \quad (7)$$

- Уравнение электронейтральности для Н-фильтрата:

$$[H^+]_H + [Na^+]_H = [HCO_3^-] + [Cl^-]_{усл}. \quad (8)$$

- Уравнение электропроводности для Н-фильтрата:

$$1000\chi = \lambda_{H^+}[H^+]_H + \lambda_{Na^+}[Na^+]_H + \lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-]_H + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]_{усл.}. \quad (9)$$

- Балансовое уравнение форм состояния углекислоты:

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]_H + [HCO_3^-]_H. \quad (10)$$

В уравнения (1)÷(10) входят следующие величины:

- входные данные - показатели приборов АХК:

χ, χ_H - соответственно измеряемые удельные электропроводности в анализируемой воде и Н-фильтрате, См/см, приведенные к 25°С;

- выходные данные - концентрации ионов в анализируемой воде:

$[H^+]$, $[NH_4^+]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$ - концентрации соответствующих ионов в анализируемой воде, моль/дм; $[Na^+]_{усл}$ - суммарная концентрация катионов натрия, кальция и магния в анализируемой воде в пересчете на ионы натрия, моль/дм^3; $[Cl^-]_{усл.}$ - суммарная концентрации анионов сильных кислот (хлоридов, сульфатов и нитратов) в пересчете на хлориды, моль/дм^3; $[H^+]_H$, $[Na^+]_H$, $[HCO_3^-]_H$, $[CO_3^{2-}]_H$, $[OH^-]$, $[Cl^-]_H$ - концентрации соответствующих ионов в фильтрате Н-фильтра, моль/дм^3;

- параметры (внутренние характеристики математической модели):

K_W, K_I, K_{II}, KNH4OH - концентрационные константы ионных равновесий воды, углекислоты по первой и второй ступеням и аммиака; λ_{H^+}, λ_{Na^+} и т.д. - предельные

подвижности (или эквивалентные электропроводности) соответствующих ионов, См·см^2/г-экв.

В качестве примера в табл.1 приведены результаты аналитических измерений по схеме фиг. 1 и определения по предложенному способу значений pH предельно разбавленных водных растворов как с дозировкой аммиака (поз. 1-3), так и без дозировки аммиака (поз. 4-7). Использование предложенного способа для питательной воды энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами сверхкритического давления (СКД) приведены в табл.2.

Таким образом, предлагаемый способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, который обеспечивает точное и быстрое определение pH, эффективного по затратам и легкого в использовании.

Таблица 1. Измеренные и расчетные значения контролируемых показателей качества воды типа конденсата

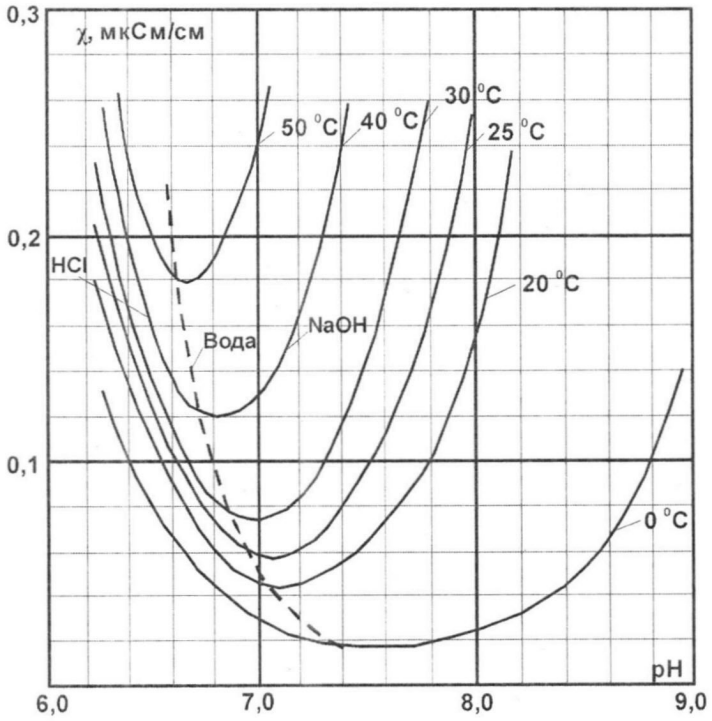
№ проб	Измеренные величины				Расчетная величина
	χ мкСм/см	χ_H мкСм/см	pH	[NH3] мкг/дм	pH
1	8,04	0,19	9,47	1400	9,47
2	5,42	0,90	9,2	700	9,24
3	2,85	0,90	9,0	318	8,90
4	0,28	0,27	7,8	отс	7,87
5	0,27	0,152	7,9	отс	7,93
6	0,164	0,204	6,8	отс	6,77
7	0,142	0,189	6,52	отс	6,58

Таблица 2. Измеренные и расчётные значения контролируемых показателей качества питательной воды прямоточных котлов ТЭС

	Измеренные величины			Расчетная величина
	χ мкСм/см	χ_H мкСм/см	pH	pH
Конаковская ГРЭС	0,195	0,183	7,64	7,66
	0,453	0,212	8,16	8,13
Нижне-Вартовская ГРЭС	0,56	0,085	8,25	8,29
	0,59	0,070	8,32	8,32
Пермская ГРЭС	0,28	0,080	7,99	7,97
	0,27	0,090	7,99	7,95

Формула изобретения

Способ определения pH малобуферных предельно разбавленных водных растворов типа конденсата, отличающийся тем, что включает последовательные операции подготовки проточной пробы путем охлаждения пробы до 10-50°С и понижения давления до атмосферного, кондуктометрического измерения электропроводности (χ^t) и температуры (t) прямой пробы, пропуск пробы через Н-катионитовую колонку, кондуктометрического измерения электропроводности ($\chi^t{}_H$) и температуры (t_H) Н-катионированной пробы, приведения измеренных величин электропроводности к температуре 25°С (χ, χ_H), проверки на достоверность, определения разности значений электропроводностей прямой и Н-катионированной пробы (χ- χ_H) и расчет значения pH решением системы уравнений ионных равновесий водного раствора.


0,3
χ, мкСм/см
50 °C
40 °C
30 °C
25 °C
0,2
HCl
20 °C
Вода
NaOH
0,1
0 °C
pH
6,0
7,0
8,0
9,0

Фиг. 2