

Диагностика состояния рН-метра в реальном времени

Д. И. Дихно
ПАО «Акрон»
Великий Новгород
ddikhno@yandex.ru

В. В. Куркина¹, Л. А. Русинов²
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический Университет)
victoria.kurkina@gmail.com¹, lrusinov@yandex.ru²

Аннотация. Предложена методика оценки в реальном времени состояния промышленного рН-метра путем сопоставления измеренных значений водородного показателя и соотношения расходов реагентов при изменении концентрации одного из них. Определена область значений водородного показателя, в которой влияние изменения концентрации реагента незначительно сказывается на точности определения состояния рН-метра.

Ключевые слова: контроль состояния рН-метра; анализ кривой титрования; связь водородного показателя и расхода реагентов

Необходимость измерения водородного показателя (далее – рН) в промышленности встречается довольно часто, при этом обычно требуется стабилизация рН на заданных значениях. Как правило, для поддержания рН на заданных значениях изменяется расход исходного раствора. Наименее надежным элементом в контуре регулирования рН, как было показано в работе [1], является рН-электрод рН-метра. На практике это, обычно, связано с дрейфом градуировки рН-метра.

Смещение градуировки рН-метра приводит к увеличению разности между истинным и измеренным значениями рН. При этом целевые показатели технологического процесса также отклоняются от оптимальных [2]. Своевременная диагностика состояния рН-метра позволяет значительно повысить эффективность технологического процесса.

В то же время, как показано в работе [1], наиболее значимым источником данных о состоянии рН-электрода является отклонение соотношения расходов реагентов, влияющих на значение водородного показателя (далее – удельный расход), от ожидаемого при данном значении рН. Регулятор поддерживает заданное значение рН путем изменения удельного расхода.

В таком случае, при смещении градуировки рН-метра, регулятор будет поддерживать искаженное значение рН. При этом смещение измеренного рН относительно истинного значения будет проявляться в изменении удельного расхода. Именно контроль удельного расхода используется в методе, предложенном в работе [1], для определения в автоматическом режиме факта возможного смещения градуировки рН-метра.

Оценка применимости предложенного метода производилась на примере системы непрерывного действия, в которой исходный раствор, содержащий слабую кислоту, необходимо нейтрализовать сильным основанием [3].

Предлагаемая методика оценки состояния рН-метра основывается на сопоставлении водородного показателя и соотношения расходов исходного раствора. При этом рассматривается вариант раствора со слабой кислотой и сильным основанием. Кривая титрования процесса приведена на рис. 1.

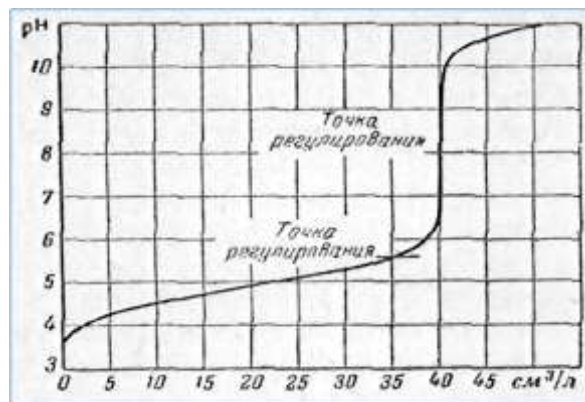


Рис. 1. Модельная кривая титрования

Предполагалось, что как состав, так и концентрация реагентов постоянны. Однако, на практике, если качественный состав можно считать постоянным, то концентрация реагентов может в ограниченном диапазоне изменяться. Обычно это происходит за счет одного из реагентов, который является результатом химических реакций, происходивших на предыдущих стадиях технологического процесса.

В то же время, другой реагент, как правило, представляет собой стандартное универсальное вещество, имеющее жестко регламентированный и контролируемый состав. Будем считать отработанный раствор реагентом с непостоянным составом, а сильным основание – реагентом со стабильными свойствами.

На рис. 2 приведена схема автоматизации рассматриваемого технологического объекта. Регулятор

АС-3 осуществляет регулирование pH по показаниям pH-метра А-3, путем изменения коэффициента «К» блока соотношения расходов FY-1, исходного раствора (по расходомеру FT-1) и сильного основания (по расходомеру FT-2).

Расход исходного раствора стабилизируется на заданном значении регулятором FC-1 с помощью клапана поз. FCV-1. Задание на расход сильного основания – ведомый параметр – корректируется с учетом коэффициента «К» и стабилизируется на заданном значении регулятором FFC-2 с помощью клапана поз. FCV-2. Регулятор TC-4 регулирует температуру (по термометру поз. TT-4) путем изменения расхода теплоносителя клапаном, поз. TCV-4.

Таким образом, отклонение текущего значения pH от заданного компенсируется изменением удельного расхода. Именно контроль удельного расхода используется в методе, предложенном в работе [1], для определения в автоматическом режиме факта возможного смещения градуировки pH-метра. Однако, из графика рис. 1 следует, что чувствительность такого метода контроля pH достаточно высока в диапазонах pH=4...6 или pH=10...11, а в районе pH=6...10 метод не эффективен.

Введем следующие допущения:

1. в системе протекает единственная реакция;
2. скорость реакции неизменна при изменении концентрации исходного раствора в ограниченном малом диапазоне;
3. степень диссоциации конечного раствора при изменении концентрации исходного раствора не изменяется;

4. в регламентированном диапазоне сохраняется линейная зависимость между pH и выходным сигналом pH-метра.

Так как температура в реакторе регулируется, это позволяет исключить изменение степени диссоциации под влиянием температуры [4]. Тогда при изменении концентрации слабой кислоты C^0 в исходном растворе (например, при ее увеличении на реальные 10% – C^{+10}) для поддержания постоянства pH требуется, чтобы количество сильного основания также пропорционально изменялось.

Так как расход исходного раствора при увеличении концентрации слабой кислоты не изменяется, то удельный расход увеличится на 10% за счет роста расхода сильного основания. Тогда для получения кривой титрования при увеличенной на 10% концентрации слабой кислоты достаточно увеличить удельный расход на 10% во всем диапазоне. В результате изменения концентрации происходит смещение кривой титрования вдоль оси абсцисс (рис. 3).

В работе [1] основная погрешность pH-метра была установлена на значении $\Delta pH = \pm 0,05$, а допустимая погрешность определения pH была установлена на значении $\Delta pH = \pm 0,1$. Выше было принято допущение, что дополнительная погрешность измерения pH возникает только вследствие отклонения от C^0 . Следовательно, если значение C^X известно, то при расчете допустимого отклонения удельного расхода, допустимую погрешность pH следует определить на уровне основной погрешности pH-метра.

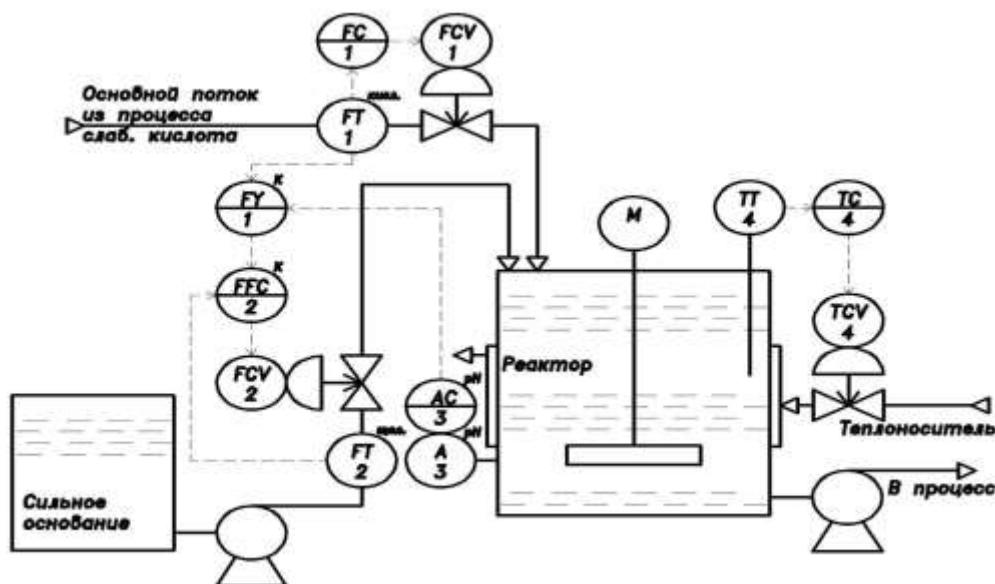


Рис. 2. Схема автоматизации исследуемого технологического объекта

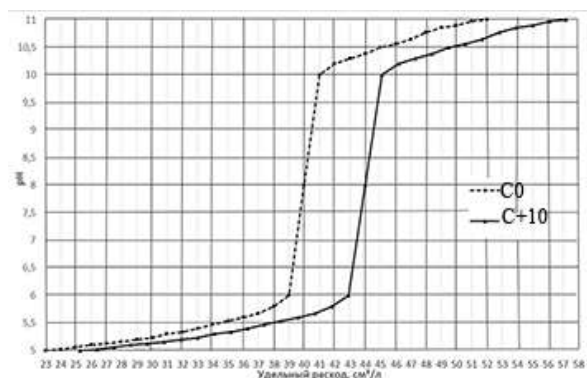


Рис. 3. Кривая титрования при концентрациях исходного раствора C^0 и C^{+10}

На рис. 4 для диапазона pH [5...6] приведены совместно графики номинального и граничных значений удельного расхода при C^{+10} и C^0 ($\Delta pH = \pm 0,1$).

Из рис. 4 видно, как значительно сместилась область допустимого расхода при $pH_{зад} = 5,5$. Однако, уже при $pH = 5,3$ область допустимых значений удельного расхода при C^{+10} частично попадает в область допустимых значений удельного расхода при C^0 . При $pH = 5$ допустимые значения удельного расхода при C^{+10} почти полностью находятся в разрешенной зоне. При pH несколько менее $pH = 5$, увеличение концентрации на 10% не приведет к сигнализации о смещении калибровки pH-метра. Подобная ситуация будет наблюдаться и при концентрации исходного раствора C^{-10} .

Таким образом, при $pH_{зад} > 5,5$ без информации о величине концентрации, сигнализация о смещении калибровки pH-метра не соответствовала бы реальному состоянию pH-метра. В то же время, при $pH_{зад} < 5$ изменения концентрации на 10% перестало бы влиять на точность оценки состояния pH-метра.

Алгоритм работы системы, в таком случае, заключается в сравнении реального значения удельного расхода с его допустимыми значениями при измеренном pH. Это сравнение удобно проводить по регрессионной модели, построенной по данным рис. 4 и связывающей удельный

расход со значениями pH. Например, для номинальной концентрации исходного раствора C^0 получим модель в виде полиномов 4 степени ($R^2 = 0,9999$)

$$F_{\max} = 0,9 \cdot 10^{-4} x^4 - 0,43 \cdot 10^{-2} x^3 + 0,036 x^2 - 0,432 x + 39,68,$$

$$F_{\min} = -0,2 \cdot 10^{-3} x^4 + 0,70 \cdot 10^{-2} x^3 - 0,107 x^2 + 0,048 x + 37,69,$$

где для удобства расчетов введена формальная переменная $x = 20(5,9 - pH) + 1$.

Если реальное значение удельного расхода не попадает в интервал $[F_{\min}, F_{\max}]$, то в этом случае система выдает предупреждение о несоответствии pH и удельного расхода.

Причиной появления несоответствия может быть как состояние pH-метра, так и изменение концентрации реагента. Для конкретизации причины необходимо провести внеплановое лабораторное исследование и скорректировать диагностическую модель с учетом сдвига кривой титрования. Далее для учета в диагностической модели результатов лабораторного исследования достаточно умножить используемые граничные аппроксимирующие уравнения на коэффициент, соответствующий измеренному отклонению концентрации реагента. Это позволит сместить область допустимого диапазона удельного расхода для продолжения непрерывной проверки работоспособности pH-метра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дихно Д.И., Русинов Л.А. «Оценка состояния pH-метра сопоставлением водородного показателя и расхода реагентов». Сборник трудов международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», 2017, т.12. - С.51-56.
- [2] Hints and Tips to Improve Accuracy. In DO and pH Measurement // METTLER TOLEDO Process Analytics. 2015. <http://www.alliancets.com/images/alliancets/PDF/Resources/Mettler-Accuracy-Guide-DO-pH-Measurement-Feb15-ATS.pdf> (дата обращения: 06.01.2018).
- [3] Эрриот П. Регулирование производственных процессов. Пер. с англ., М., «Энергия», 1967. 480 с.
- [4] A Guide to pH Measurement. Theory and Practice of pH Applications // Mettler-Toledo AG. 2013. URL: https://www.mt.com/dam/MTPRO/PDF/GUIDE/pH_Theory_Guide_en_30078149_Jul13.pdf (дата обращения: 18.11.2017).

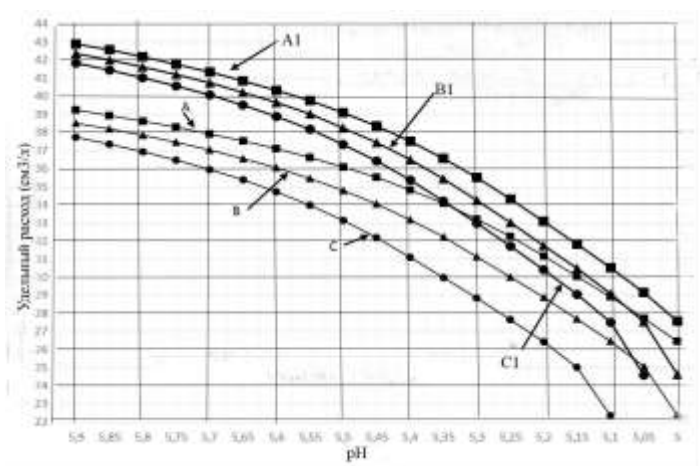


Рис. 4. Графики номинальных (B, B1) и граничных (A, A1; C, C1) значений удельного расхода при концентрациях C^0 и C^{+10} соответственно