Zeitschrift: Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria

Herausgeber: Schweizerischer Wasserwirtschaftsverband

Band: 91 (1999)

Heft: 7-8

Artikel: Kontinuierliche Prozess-pH-Messung in thermischen Kraftwerkprozessen durch die Bestimmung der Leitfähigkeit vor und nach einer Kationenaustauscherkolonne

Autor: Maurer, Heini

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-940068

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Kontinuierliche Prozess-pH-Messung in thermischen Kraftwerksprozessen durch die Bestimmung der Leitfähigkeit vor und nach einer Kationenaustauscherkolonne

■ *Heini Maurer*

Zusammenfassung

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit vor und nach der Kationenaustauscherkolonne ist eine zuverlässige und bewährte Methode, um Verunreinigungen in Dampf und Kondensat nachzuweisen. Diese Methode wird ebenfalls oft verwendet, um den pH-Wert von Prozesswässern mit Hilfe von Tabellen und Grafiken zu ermitteln. Dieser Artikel deckt einige theoretische Aspekte ab, diskutiert den Aufbau eines entsprechenden Instruments für die direkte und kontinuierliche pH-Messung mittels differentieller Leitfähigkeit und berichtet über entsprechende Felderfahrungen.

Einleitung

Viele Chemiker in Kraftwerken erachten die zuverlässige und genaue Betriebsmessung des pH-Wertes in Kondensat- oder Speisewasser als schwierige Aufgabe. Diese Einstellung wird bis zu einem gewissen Grad auch aus Artikeln ersichtlich, die dieses Gebiet behandeln. Ein Referat von *Steve Shulder* anlässlich des «Internationalen Seminars für ‹On-line-Prozessinstrumentation in der Chemie›» im Jahre 1995 hatte beispielsweise den vielsagenden Titel: «pH-Messung in Reinstwasser: Tatsache oder Fiktion?». Unter dem Untertitel «pH-Messung» findet sich folgender Kommentar: «Es ist schwierig, ohne ein speziell angepasstes Instrument eine pH-Messung in Wasser durchzuführen, welches einen tiefen Ionengehalt aufweist.»

Ein weiteres Beispiel findet sich in einer Publikation des VGB (1). Im Abschnitt 4.2, Seite 19: «Bei salzfreiem Speisewasser und Konditionierung mit Alkalisierungsmitteln ist es erforderlich, die pH-Wert-Kontrolle über Hilfsgrössen (direkt gemessene Leitfähigkeit, Ammoniakkonzentration) vorzunehmen, da eine genaue pH-Messung in ionenarmen Wassern mit einfachen Mitteln nicht möglich ist.»

Im Anhang finden sich eine Beschreibung der grundlegenden pH-Berechnungen und die entsprechende grafische Darstellung für NaOH in Kesselwasser. Das graue Feld zeigt, ob der Prozess im erlaubten pH-Bereich liegt. Die grosszügige Fehlerbandbreite beträgt dabei ± 0,2 pH-Einheiten.

Die Idee, eine pH-Messung anzubieten, bei welcher der pH-Wert aufgrund der Daten der spezifischen und der Kationenleitfähigkeit errechnet wird, ist also in der Praxis ziemlich akzeptiert. In der zitierten VGB-Publikation kann auf Seite 18 nachgelesen werden: «Falls die Kationenleitfähigkeit kleiner als 0,2 Mikrosiemens/cm ist, kann eine zusätzliche Messung der direkten oder spezifischen Leitfähigkeit erfolgen, um den pH-Wert zu bestimmen.»

Der Autor *S. M. Paranjape* bemerkt in einem Aufsatz (2): «Chemiker in nuklearen Kraftwerken kontrollieren die Korrektheit der analytischen Messungen, indem sie den gemessenen pH-Wert und die Kationenleitfähigkeit mit den entsprechenden theoretischen Werten der Grafik der EPRI-Richtlinien vergleichen. Solche Übereinstimmungskontrollen werden auch von Qualitätssicherungsabteilungen und vom ‹Institute Of Nuclear Power Operations› in den USA gemacht. Sie überprüfen die Wirksamkeit von Chemieprogrammen und werten die Genauigkeit der Informationen, die in den Werkslaboratorien erarbeitet wurden, aus.»

Er fährt fort: «Die Verwendung von grafischen Darstellungen verlangt eine Interpolation, was diese Aufgabe mühsam macht und zudem Ungenauigkeiten als Folge von unterschiedlichen Fähigkeiten der Anwender, ‹zwischen den Zeilen zu lesen›, verursacht.» Zusammenfassend meint er, dass die Gleichungen, die in seinem Artikel beschrieben werden, in ein PC-Programm eingebunden, Interpretationsfehler vermeiden.

Die erwähnten Publikationen vermitteln eine Fülle von detaillierten und sehr nützlichen Informationen für einen erfahrenen Chemiker. Doch wollen viele Mitarbeiter in Kraftwerken nicht unbedingt die Handhabung eines Computerprogrammes erlernen, um einzelne analytische Resultate zu erhalten. Am vielversprechendsten wäre vermutlich ein kontinuierlich arbeitendes, direktanzeigendes Instrument, das auf dem Prinzip der Messung der spezifischen Leitfähigkeit vor und nach der Kationenaustauscherkolonne beruht. Ein derartiges Instrument würde die hohe Zuverlässigkeit und die tiefen Unterhaltskosten eines Leitfähigkeitsmessumformers verbinden und trotzdem ein präzises pH-Signal liefern.

Während der Entwicklung eines Zweikanal-Widerstands/Leitfähigkeitsmessumformers musste die nicht-lineare Temperaturkompensation für Leitfähigkeit in Reinstwasser für verschiedene Probenbedingungen berechnet werden. In diesen Berechnungen spielt der pH-Wert eine zentrale Rolle. Dies und verschiedene Kundenanfragen veranlassten uns dazu, zusätzliche Algorithmen in den Zweikanal-Leitfähigkeitsmessumformer «FAM Rescon UP» zu implementieren, um eine praktische und sinnvolle Lösung eines altem Problems anbieten zu können.

Konzept und Betriebsbedingungen

Die genaue Anzeige des pH-Wertes mittels spezifischer und Kationenleitfähigkeit ist möglich, wenn die folgenden Installations- und Betriebskriterien erfüllt sind:

- Zwei Leitfähigkeitssensoren sind an das Instrument angeschlossen
- Kanal 1 misst die unbehandelte Probe (direkte oder spezifische Leitfähigkeit).
- Die korrekte nicht-lineare Temperaturkompensation für das entsprechende alkalische Reagens muss in den Messumformer programmiert sein (NaOH, Ammoniak, Ethanolamin, Morpholin).
- Kanal 2 misst die Probe nach dem Kationenaustauscher. Die Temperaturkompensation muss für starke Säuren programmiert sein.

Die Probe muss folgende Bedingungen erfüllen, damit genaue Resultate erreicht werden:

- Die Probe enthält nur ein Säure-Base-Ionenpaar (Alkalisierungsmittel).
- Keine Phosphate im Wasser.
- Bei pH-Werten unter 8 muss die Konzentration an Verunreinigungen im Vergleich zur Konzentration des Alkalisierungsmittels gering sein.
- Der pH-Wert sollte höher als 7,5 sein (unterhalb dieses Wertes können numerische Probleme auftreten).

– Der pH-Wert sollte nicht wesentlich höher als 10,5 sein (oberhalb dieses Wertes wird der Messbereich des Instrumentes überschritten).

Diese Bedingungen dürften für die allermeisten Prozesswässer in thermischen Kraftwerken zutreffen.

Die nebenstehenden, berechneten Beispiele zeigen die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode auf (Beispiele 1–3).

Beispiel 1:	Verunreinigungen:	1000 ppb NaCl	(4,35 * 10-5 Mol/l)
	Alkalisierung:	3,5 * 10-5 Mol/l	(pH 9,5)
	Spezifische Leitfähigkeit:	12,9 (μScm^{-1})	
	Kationenleitfähigkeit:	18,3 (μScm^{-1})	
	Modell VGB	pH 9,5 ± 0,2	
	Berechnung Swan	pH 9,47	
Beispiel 2:	Verunreinigungen:	100 ppb NaCl	(4,35 * 10-6 Mol/l)
	Alkalisierung:	3,0 * 10-7 Mol/l	(pH 7,5)
	Spezifische Leitfähigkeit:	0,636 (μScm^{-1})	
	Kationenleitfähigkeit:	1,83 (μScm^{-1})	
	Modell VGB	nicht verfügbar	
	Berechnung Swan	pH 7,6	
Beispiel 3:	Verunreinigungen:	100 ppb NaCl	(4,35 * 10-6 Mol/l)
	Alkalisierung:	2,0 * 10-7 Mol/l	(pH 7,2)
	Spezifische Leitfähigkeit:	0,603 (μScm^{-1})	
	Kationenleitfähigkeit:	1,83 (μScm^{-1})	
	Modell VGB	nicht verfügbar	
	Berechnung Swan	pH 7,4	

Schlussfolgerung

Falls der pH-Wert praxisgerecht hoch ist, können sogar mit hohen Verunreinigungsgraden gute Rechnungsresultate erzielt werden. Beispiel 3 zeigt dagegen bereits eine Abweichung von 0,2 pH-Einheiten. Dabei handelt es sich jedoch um einen wenig üblichen Betriebszustand.

Praktische Evaluation des Systems

Messstelle

Der FAM-Rescon-UP-Messumformer wurde im Kernkraftwerk Beznau evaluiert. Dieses umfasst zwei 350-MW-Westinghouse-Blökke. Der erste Block ging im Jahr 1969 ans Netz. Die installierten Messgeräte werden sehr sorgfältig von gut ausgebildetem Personal gewartet.

Experimenteller Aufbau

Alle Experimente wurden im Kondensat des ersten Blockes durchgeführt. Der Messumformer wurde gemäss den oben erwähnten Empfehlungen installiert. Vor dem System installiert waren ein «Micromotion»-Coriolis-Massendurchflussmesser, um den Probenfluss zu messen, und ein Einspritzpunkt. Dieser war mit einer Präzisionsspritzenpumpe, die von einem PC aus bedient wird, verbunden. Befehle konnten dabei als Strings an die Pumpe gesandt werden, die dann relativ komplexe Dosieraufgaben ausführen konnte. Nach der ersten Leitfähigkeitsmesszelle wurde der Probenstrom geteilt. Ungefähr die Hälfte der Probe gelangte darauf in eine PVC/Glas-Durchflusszelle mit einer pH-Elektrode und einem Messfühler für die automatische Temperaturkompensation. Die andere Hälfte floss zu einem Kationenaustauscher, hinter dem die zweite Leitfähigkeitsmesszelle für die Kationenleitfähigkeit installiert worden war. Der Probenfluss lag normalerweise zwischen 25 und 30 Liter pro Stunde. Bei diesen Experimenten wurden zwei verschiedene Versionen von Swan-pH-Elektroden zusammen mit einem FAM-pH-Messumformer mit einem vollständig isolierten differentiellen Sensoreingang eingesetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Messkette nach *Nernst* wurde ausgeglichen, der Temperaturgang von konditioniertem Reinstwasser jedoch unberücksichtigt gelassen.

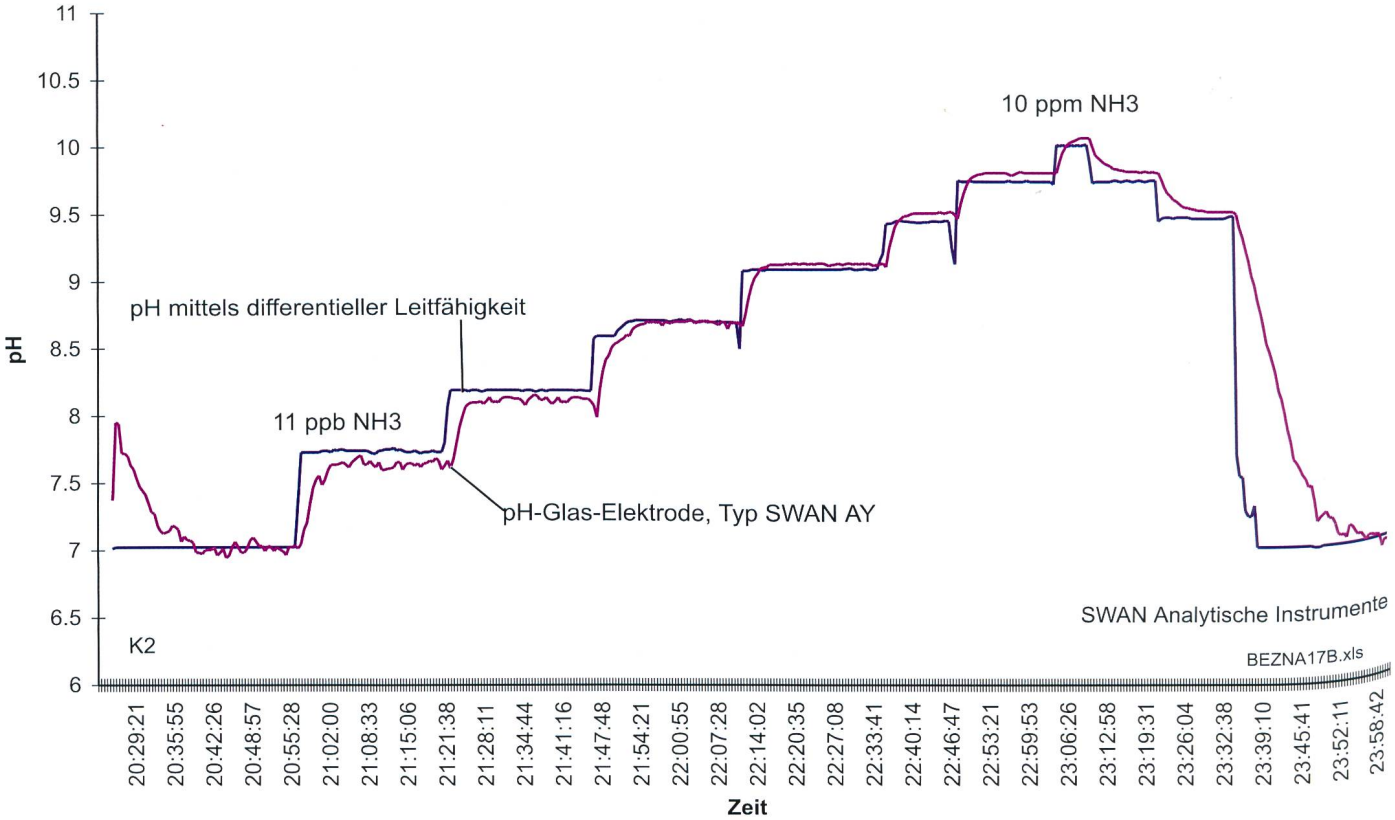

Bild 1. ph-Funktion der differentiellen Leitfähigkeits-pH-Messung im Vergleich mit einer Glas-pH-Elektrode. pH-Variation durch kontinuierliche Addition von Ammoniaklösung in eine fliessende Reinstwasser-Probe.

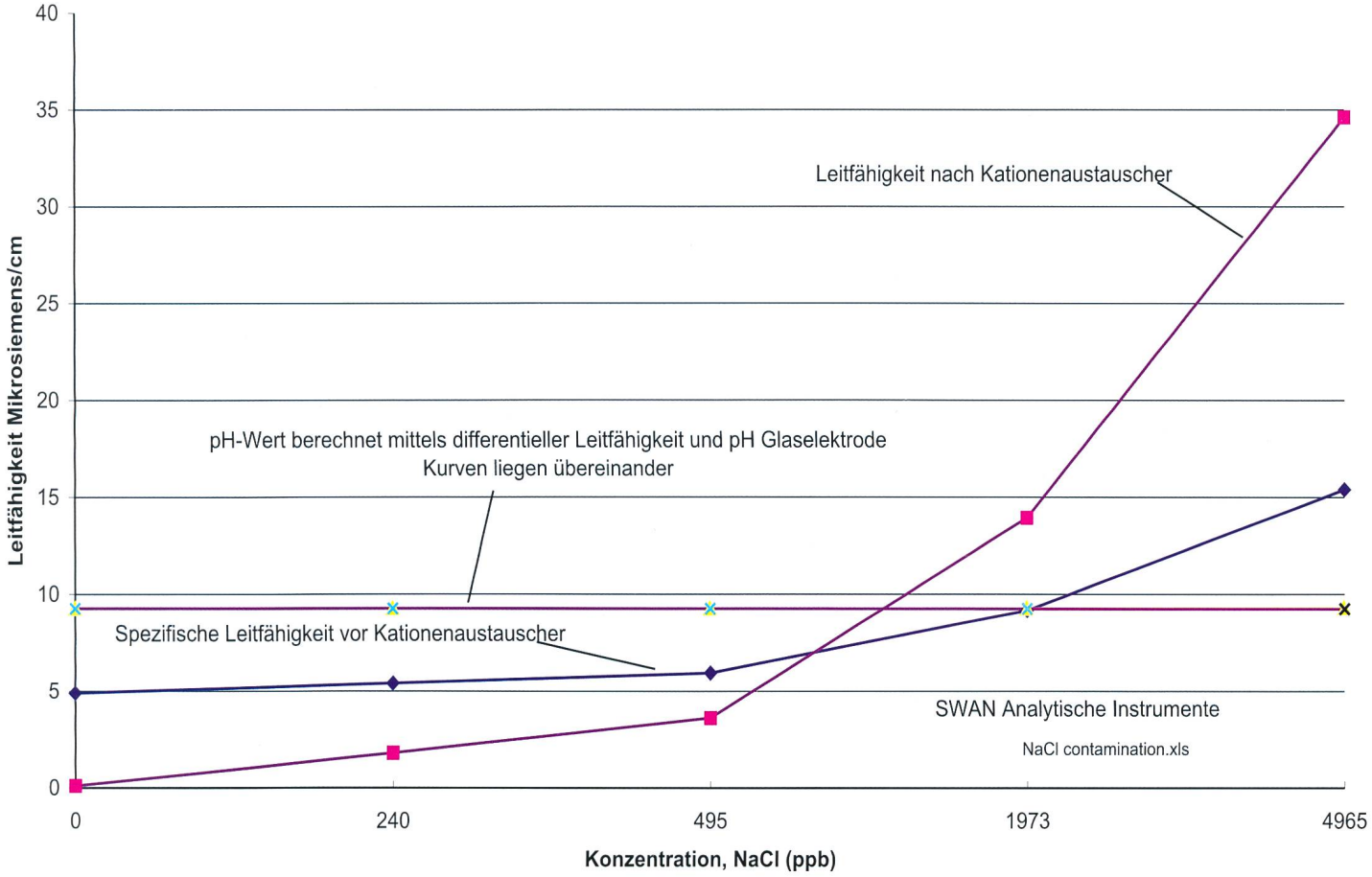

Bild 2. Der Einfluss von NaCl-Kontamination auf die pH-Messung mittels differentieller Leitfähigkeit.

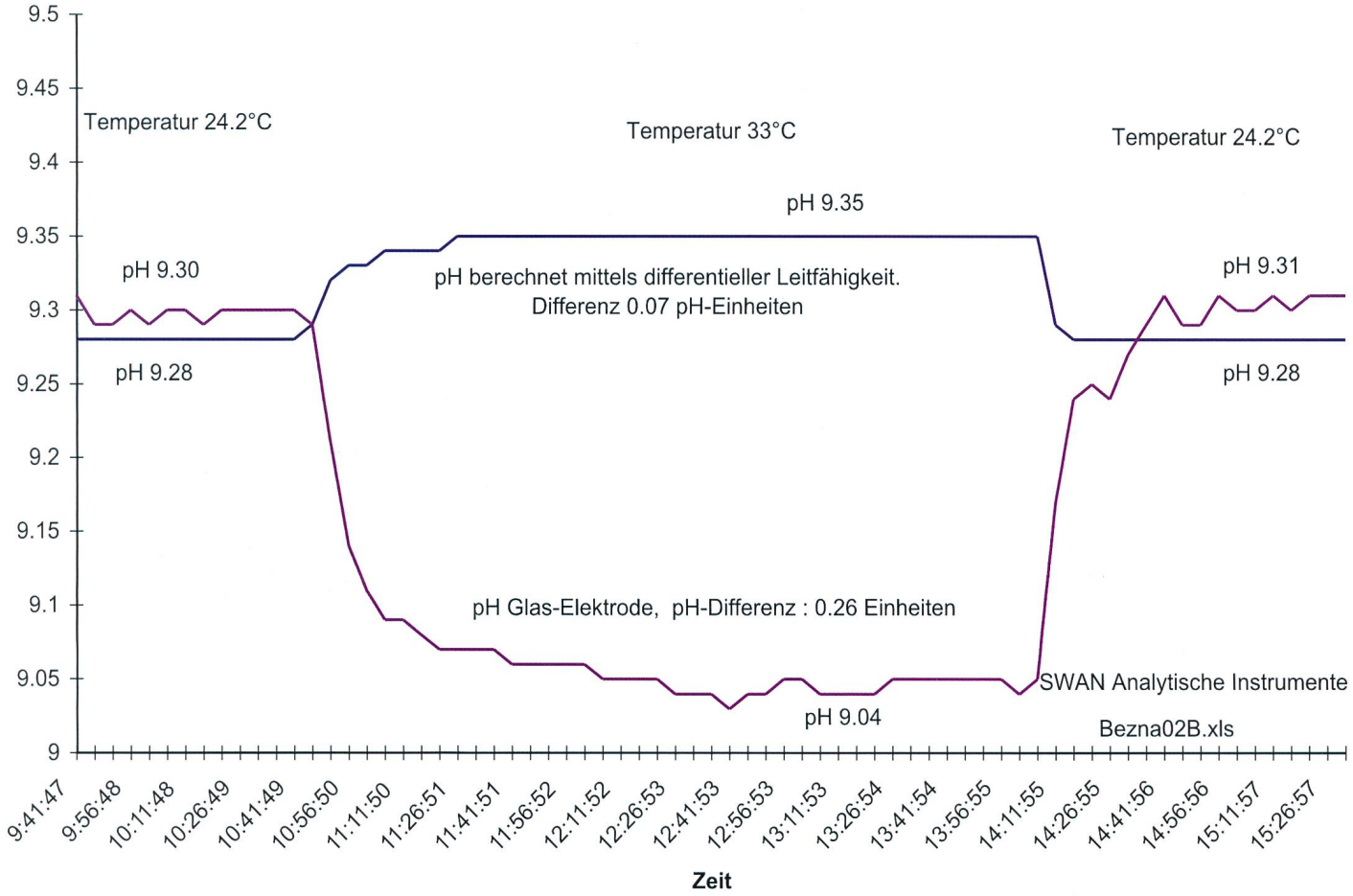

Bild 3. Einfluss einer Temperaturänderung auf den pH-Wert. Temperaturerhöhung der Probe von 24,2 °C auf 33,0 °C. Glaselektrode mit automatischer Nernst-Temperaturkompensation. Differentielle Leitfähigkeit-pH-Messung ohne Temperaturkompensation.

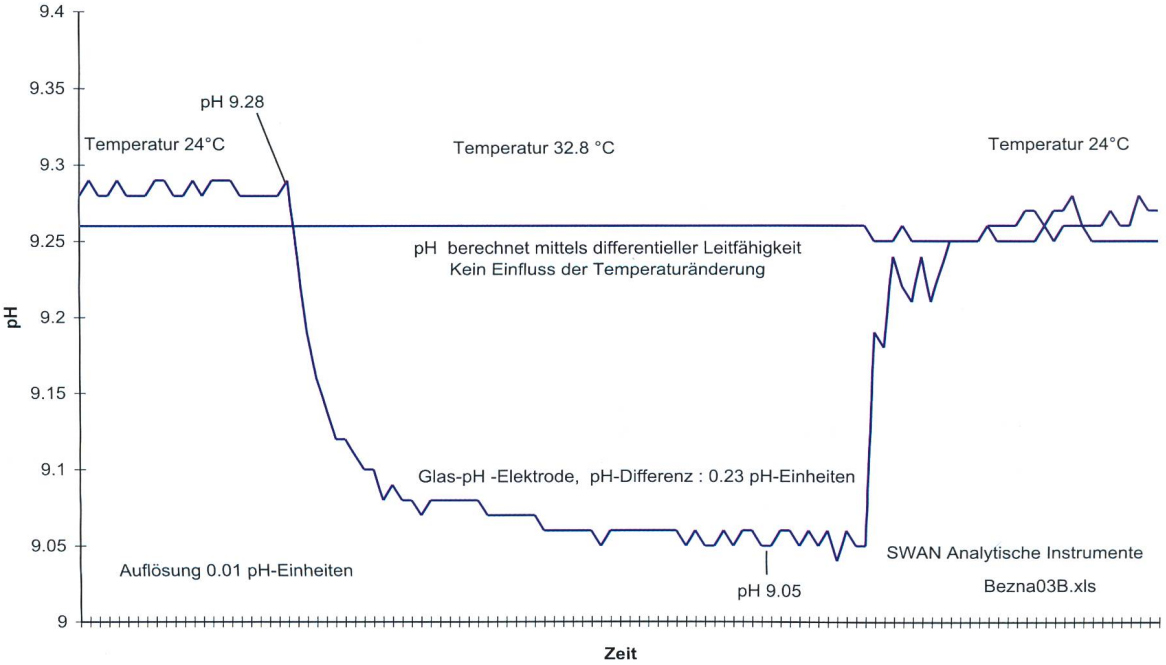

Bild 4. Einfluss einer Temperaturänderung auf den pH-Wert. Temperaturerhöhung der Probe von 24,2 °C auf 32,8 °C. Glaselektrode mit automatischer Nernst-Temperaturkompensation. Differentielle Leitfähigkeits-pH-Messung mit Temperaturkompensation.

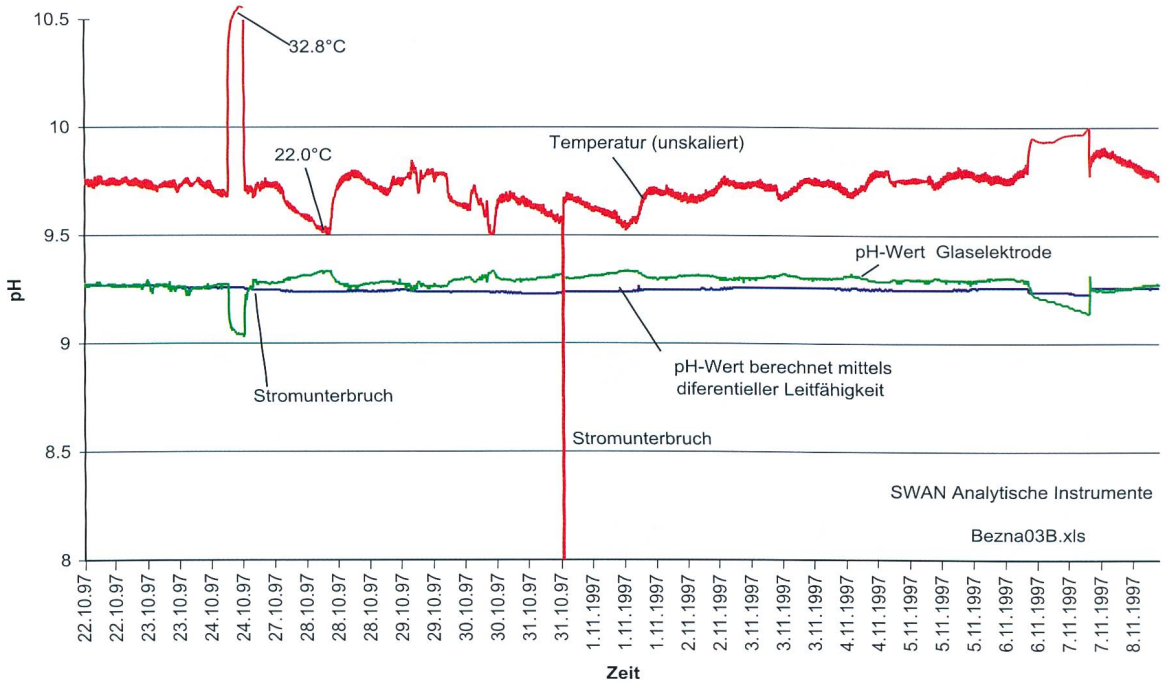

Bild 5. Kontinuierliche Aufzeichnung des pH-Wertes im Kondensat des KKW Beznau während 16 Tagen mittels differentieller Leitfähigkeitsmessung und konventioneller Glas/Gel-pH-Elektrode.

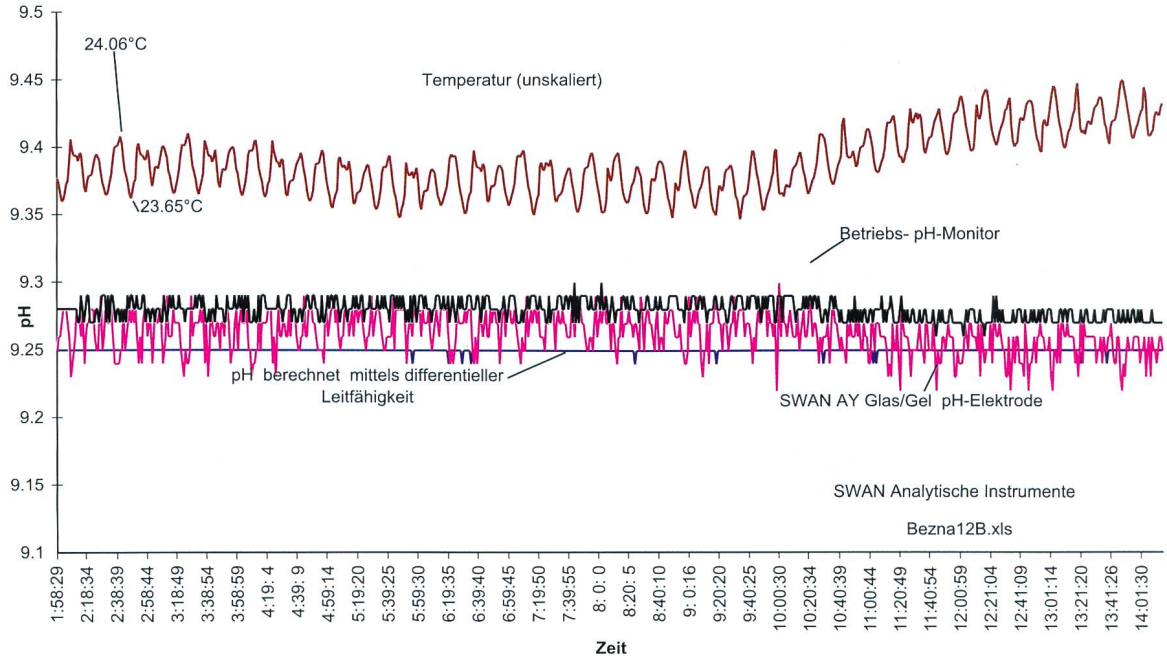

Bild 6. Kontinuierliche pH-Messung im Kondensat des KKW Beznau. Aufzeichnung von drei Instrumenten: Betriebs-pH-Monitor des KKW (Glaselektrode mit flüssigem KCl), konventioneller Glas/Gel-pH-Elektrode und pH mit differentieller Leitfähigkeit.

Alle Daten wurden über ein Feldbussystem übermittelt und auf einem PC protokolliert. In einzelnen der langfristigen Experimente wurden die 4 ... 20 mA-Instrumentenausgänge in den Kraftwerken auf eine 4-Kanal-Umwandlungseinheit (PAM Vicom) übermittelt. Sie ermöglichte die Umwandlung der Instrumentendaten auf das von Swan verwendete Feldbus-Protokoll. Dadurch konnten die Swan-Daten kontinuierlich mit den Daten der Betriebsinstrumente des Kraftwerks verglichen werden.

Test der pH-Funktion

In diesem Test wurde ein zusätzlicher Labor-Mischbettionenaustauscher vor dem ganzen System installiert, um Wasser mit einer Leitfähigkeit von 0,055 µS/cm (25 °C) zu erhalten. In diesen Probenstrom wurden steigende Mengen von Ammoniaklösungen eingespritzt. Der resultierende, berechnete pH-Wert wurde darauf mit demjenigen Wert verglichen, der mit einem konventionellen, qualitativ hochwertigen pH-System gemessen wurde.

Bild 1 illustriert die ausgezeichnete Übereinstimmung der zwei Methoden. Die Hintergrund-Störeinflüsse und das Signalrauschen im berechneten pH-Signal sind beträchtlich geringer als bei der konventionellen pH-Messung. Dies trotz der Tatsache, dass die digitale Filterzeitkonstante auf nur 6 Sekunden gesetzt wurde. Bei der konventionellen pH-Messung mit Glaselektroden war sie hingegen auf 90 Sekunden gesetzt. Mit zunehmender Leitfähigkeit der Probe und zunehmendem pH-Wert sank der Störpegel der konventionellen pH-Elektrode aus Glas schrittweise. Wie gering die Unterschiede zwischen beiden Methoden sind, illustriert der Verlauf der zwei Kurven, wobei das berechnete pH-Signal eine geringfügig kleinere Steilheit als das pH-Signal der Glaselektrode aufweist. Die zwei Kurven überschneiden sich bei einem pH von 8,7. Der Unterschied im pH beläuft sich auf 0,04 Einheiten bei einem pH-Wert von 9,5.

Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen

Ein pH-Messinstrument, das auf differentiellen Leitfähigkeitsmessungen basiert, muss in der Lage sein, zwischen denjenigen ionenleitenden Stoffen, die zur Alkalisation beitragen, und denjenigen, die dies nicht tun, zu unterscheiden. Dies erfolgt durch das Kationenleitfähigkeitssignal, welches Salze anzeigt, die im Kationenaustauscher in Säuren umgewandelt worden sind. Für diesen Test wurde eine normale Kondensatprobe verwendet. Ansteigende Mengen von NaCl wurden injiziert und das berechnete pH-Signal mit dem Signal der Glaselektrode verglichen.

Resultate: Die Signale der beiden Methoden bleiben praktisch unverändert, sogar mit Kationenleitfähigkeiten von bis zu 35 Mikrosiemens/cm. Eine maximale Differenz von ungefähr 0,03 pH-Einheiten kann bei einer NaCl-Konzentration von 4965 ppb beobachtet werden.

Der Einfluss der Temperatur auf den berechneten pH-Wert

Dieser Test wurde in normalem Kondensat durchgeführt. Der Fluss des Kühlwassers des Instrumentenwärmetauschers wurde reduziert, um eine Erhöhung der Probentemperatur zu erreichen. Der Test wurde zuerst mit der ausgeschalteten Temperaturkompensation beider Leitfähigkeitskanäle durchgeführt (Bild 3). Dann wurde der Test wiederholt. Die Temperaturkompensation des Kanals 1 (direkte oder spezifische Leitfähigkeit) wurde diesmal auf «Ammoniak», diejenige von Kanal 2 (Kationenleitfähigkeit) auf «starke Säuren» gestellt (Bild 4).

Die grafische Darstellung (Bild 3) zeigt auf, dass eine gute Temperaturkontrolle benötigt ist, falls eine konventionelle pH-Messkette verwendet wird. Natürlich könnte auch ein zusätzlicher Kompensationsalgorithmus für die Temperatur des Wassers eingeschaltet werden, sofern eine solche Möglichkeit im pH-Meter vorhanden ist.

Die Grafik zeigt eine Verschiebung des pH-Wertes von –0,26 pH-Einheiten, wenn mit der Glaselektrode – unter Kompensation der Temperaturabhängigkeit nach *Nernst* – gemessen wird.

Die Aufzeichnung des mit der differentiellen Leitfähigkeit berechneten pH-Wertes zeigt einen Anstieg des pH-Wertes.

Für die Resultate in Bild 4 wurden die korrekten Temperaturkompensationsalgorithmen im Zweikanal-Leitfähigkeitsmessumformer aktiviert. Entsprechend ist überhaupt keine Abweichung des pH-Wertes bei der berechneten pH-Messung mehr sichtbar. Man beachte das beinahe identische Verhalten der Aufzeichnung der pH-Messung mit Glaselektroden im Vergleich zu Bild 3.

Kontinuierlicher Betrieb des neuen Systems

Der Vergleich der zwei Methoden in Bild 5 zeigt die überlegene Stabilität der Differenzleitfähigkeitsmessung im Vergleich zu einer ziemlich guten konventionellen pH-Messung mit einer Glaselektrode über einen Zeitraum von 16 Tagen. Die Korrelation zwischen Temperaturschwankungen (nicht massstäblich) und dem Glaselektroden-pH-Wert ist sehr deutlich. Ebenso offensichtlich ist die vorzügliche Prozessstabilität des pH-Wertes im Kernkraftwerk Beznau.

In Bild 6 werden die Messwert-Aufzeichnungen der Betriebs-pH-Ausrüstung im Kraftwerk zusammen mit denjenigen der zwei Swan-Instrumente in hoher Auflösung gezeigt. Die Periodizität der Schwankungen der Messkurven der zwei Glaselektroden kann wiederum eindeutig auf die kleinen regelmässigen Temperaturschwankungen im Probenstrom zurückgeführt werden. Dabei sind die Schwankungen der Anzeige bei der Gel-Elektrode naturgemäss höher als bei der Elektrode des Kraftwerksmonitors mit flüssigem Elektrolyt.

Schlussfolgerung

In diesem Artikel wurde ein Betriebs-pH-Messsystem für thermisch operierende Kraftwerke beschrieben, welches auf dem Prinzip der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit vor und nach einer Kationenaustauscherkolonne beruht. Die Leistungen des Systems wurden mit konventionellen qualitativ hochstehenden pH-Messausrüstungen verglichen.

Das Messprinzip, aber auch die kompakte und einfache Konstruktion des Instrumentes setzen dort neue Massstäbe, wo eine hohe Zuverlässigkeit, tiefe Unterhaltskosten und Bedienungsfreundlichkeit der pH-Messung von Kondensat und Speisewasser von zentraler Bedeutung sind.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Alex Meier und Herrn H. P. Meier von der NOK AG für die grosszügige Erlaubnis, in Beznau zu arbeiten, und für ihre freundliche Hilfe sowie meinem Kollegen Dr. Peter Wuhrmann für seine physikalisch-chemischen Berechnungen.

Literatur

1. VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigen Betriebsdruck. VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1988.
2. *S. M. Paranjape.* Method to check secondary system pH, specific and cation conductivities for PWR nuclear power plants. Ultrapure water, Dezember 1988.

Adresse des Verfassers: *Heini Maurer,* dipl. Biologe ETHZ, Swan Analytische Instrumente AG, CH-8616 Riedikon/Uster.