

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření elektrolytické vodivosti kapalin

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
MEASUREMENT OF ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY OF LIQUIDS

Karel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Snímače elektrolytické vodivosti kapalin

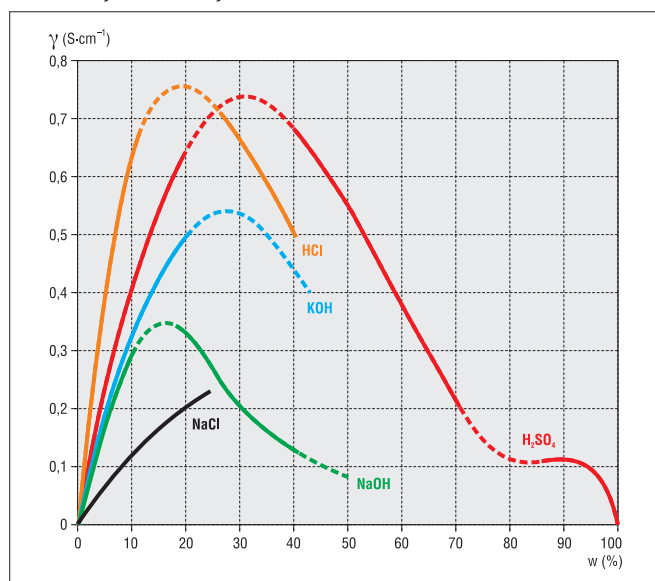
Snímače elektrolytické vodivosti kapalin jsou založené na využití konduktometrie, tj. měření elektrické vodivosti roztoků. Jsou velmi citlivé a umožňují měřit obsah rozmanitých látek od velmi malých až po vysoké koncentrace. Vodivostní snímače jsou využívány ke kontrole kvality pitné vody, k sledování přírodních a odpadních vod, pro kontrolu kotelních napájecích vod a pro řízení celé řady průmyslových procesů jako např. řízení rafinace cukru.

Teoretický základ

Elektrická vodivost roztoků je závislá na koncentraci iontů rozpuštěných látek. Měří se obvykle dvěma elektrodami ponořenými do roztoku. Elektrická vodivost G je pak nepřímo úměrná vzdálenosti elektrod L a přímo úměrná jejich ploše S a měrné elektrické vodivosti (konduktivitě) γ podle vztahu:

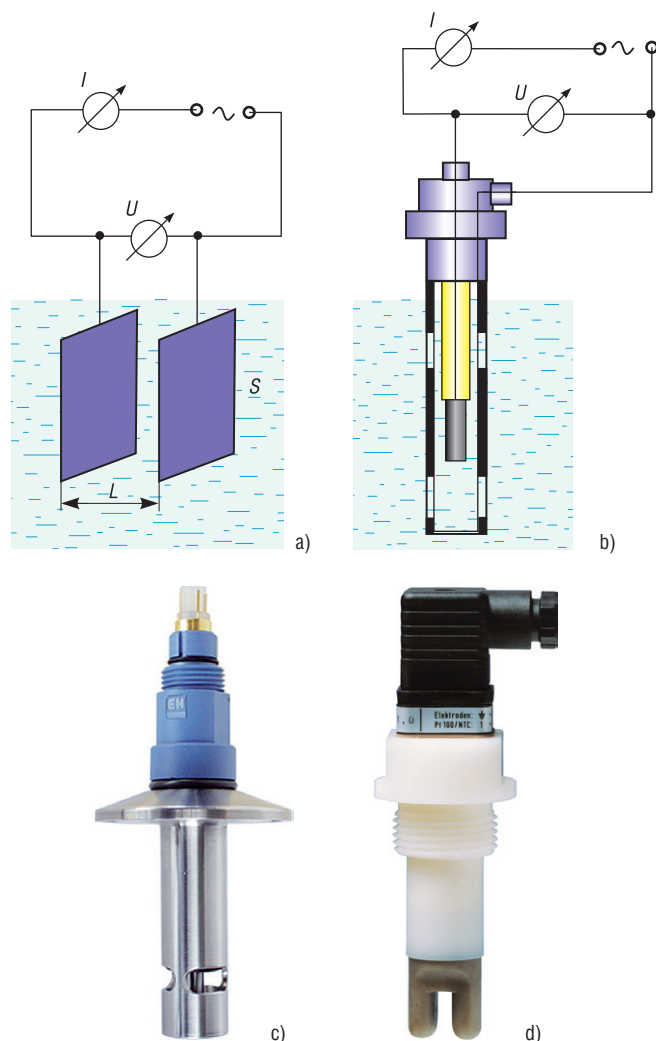
$$G = \gamma \cdot \frac{S}{L} \quad (1)$$

Hodnota měrné vodivosti je mírou pro koncentraci iontů měřeného roztoku. Vodivost elektrolytu závisí na migraci iontů

Obr. 1. Závislost konduktivity γ na hmotnostní koncentraci w pro vybrané látky

přítomných v roztoku k elektrodám a velikost procházejícího proudu je dána nábojem přenášeným ionty za časovou jednotku. Tento náboj, a tedy i vodivost závisí především na počtu iontů v objemové jednotce, tj. na koncentraci iontů v roztoku. Čím více solí, kyselin nebo zásad je v měřeném roztoku disociováno, tím vyšší je i jeho vodivost. V přírodních vodách a v odpadních vodách se jedná převážně o ionty z rozpuštěných solí. Vodivost

Obr. 2. Dvouelektrový snímač: a) princip, b) schéma snímače s válcovými elektrodami, c) snímač Condumax CLS16 (www.cz.endress.com), d) snímač JUMO teCLine LF-GT s grafitovými elektrodami (www.jumo.cz)



závisí také na pohyblivosti iontů. Menší ionty jsou pohyblivější, takže ionty H_3O^+ , OH^- , K^+ a Cl^- přispívají k vodivosti roztoku víc než ostatní ionty. Vodivost závisí i na rozpouštědla. Polární rozpouštědla znamenají vyšší ionizaci sloučenin, které se v nich rozpouštějí. Ideálním rozpouštědlem z tohoto pohledu je voda. V nepolárních rozpouštědlech k ionizaci prakticky nedochází. Vodivost závisí i na viskozitě roztoku, protože viskóznější kapalina brání volnému pohybu iontů.

Měrná elektrická vodivost (konduktivita) γ se vyjadřuje v jednotkách Siemens na centimetr ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a je funkcí aktivity rozpuštěných složek, teploty a stupně disociace. Koncentrace se z naměřené konduktivity vyjadřuje pomocí kalibračních grafů. Jak je patrné z obr. 1. největší vodivosti vykazují silné kyseliny, následují silné zásady a nakonec soli. Některé křivky mají extrém, proto měření je možné jednak v oblasti malých koncentrací na vzestupné části křivky a jednak v oblasti velkých koncentrací na klesajícím úseku křivky. Čárkovaně jsou vyznačeny oblasti, kde měření koncentrace pomocí elektrické vodivosti není vhodné. Pro malé koncentrace rozpuštěných látek je elektrická vodivost u většiny látek lineárně závislá na koncentraci, což je pro měření výhodné.

Konduktivita γ je funkcí teploty. Tuto závislost je možné pro roztoky s nižšími koncentracemi vyjádřit vztahem:

$$\gamma_t = \gamma_0 \cdot [1 + \beta_1 \cdot (t - t_0) + \beta_2 \cdot (t - t_0)^2] \quad (2),$$

kde jsou β_1 , β_2 teplotní koeficienty vodivosti, γ_t , γ_0 vodivosti při teplotě t , popř. t_0 . Ve zředěných vodných roztocích vodivost s teplotou vzrůstá o 2 až 2,5 % na Kelvin.

Měrná vodivost roztoku obsahujícího i druhů iontových částic je dána součtem vodivostních příspěvků všech těchto iontových částic:

$$\gamma = \sum_i |z_i| \cdot C_i \cdot \lambda_i \quad (3),$$

kde je z_i náboj iontové částice o koncentraci C_i a iontové vodivosti λ_i .

Na základě měření elektrické vodivosti lze stanovit koncentraci rozpuštěné látky pouze u dvousložkových (binárních) směsí. U směsí s více než dvěma složkami lze stanovit koncentraci elektrolytu měřením vodivosti jen tehdy, jestliže poměr složek ve směsi bude známý a konstantní (tzv. pseudobinární směs). V roztocích obsahujících jen jednu rozpuštěnou látku je možno stanovit její koncentraci v širokém rozmezí hodnot, kde platí lineární závislost měrné vodivosti na koncentraci. Při kalibraci snímače se proměřuje závislost výstupního signálu pro roztoky o známé koncentraci. Kalibrace se často provádí roztokem chloridu sodného, který svou konduktivitou leží přibližně uprostřed řady technicky důležitých látek.

Při galvanickém styku roztoku s elektrodami neplatí po vložení stejnosměrného napětí jednoduchý Ohmův zákon, podle něhož je proud úměrný vodivosti systému, ale vztah:

$$I = \frac{1}{R} \cdot (U - P) \quad (4),$$

kde P je polarizační napětí na rozhraní mezi roztokem a elektrodami. Aby jednoduchý Ohmův zákon, platný pro kovové vodiče, platil i pro roztoky elektrolytů, musí se proud měřit za podmínek, kdy polarizace P je nulová. Proto se používá střídavé napětí místo stejnosměrného. Při dostatečně rychlém střídání směru proudu se silnější polarizační vrstva nestačí vytvořit a při opačném směru

proudu se vyloučené látky opět rozpustí. K měření se používá střídavý proud a kmitočet 50 až 5 000 Hz. Nízké frekvence jsou vhodné pro měření roztoků s malou vodivostí, protože vzhledem k velkému odporu mezi elektrodami je polarizace elektrod zanedbatelná. Naproti tomu vyšší frekvence zmenšují vliv polarizace na povrchu elektrod v případech, kdy vodivost roztoku je velká. Ze zkušenosti vyplývá, že pro nižší vodivosti vyhovuje frekvence 300 Hz, pro vyšší vodivosti třeba 2,4 kHz.

Konstanta měřící cely snímače

Poměr vzdálenosti elektrod L a plochy S představuje odporovou konstantu měřící cely:

$$K = \frac{L}{S} \quad (5).$$

Hodnota konstanty K (cm^{-1}) pro danou měřící celu se v praxi určuje tak, že se na této cele změří odpor roztoku elektrolytu o přesně známé konduktivitě. Se změnou rozměrů měřící cely se mění i hodnota konstanty K . Pro roztoky o nízké vodivosti (od 0,05 do 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) jsou elektrody blízko sebe a konstanta nabývá hodnot 0,1 až 0,01 cm^{-1} . Analogicky pro roztoky s větší vodivostí (od 10 do 20 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) se používá snímačů s větší vzdáleností elektrod a konstanty nabývají hodnot 1 cm^{-1} , 10 cm^{-1} a někdy i 100 cm^{-1} .

Na základě vztahů (1) a (5) lze použít pro přepočty při jiných rozměrech elektrod a jejich vzdáleností vztah:

$$\gamma = G \cdot K \quad (6).$$

Měřící metody a konstrukce snímačů

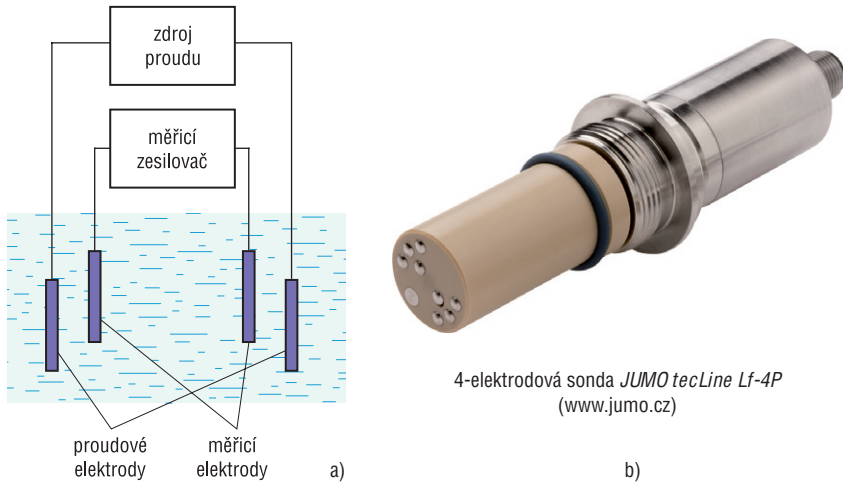
Měření složení roztoků pomocí elektrolytické vodivosti je v provozní praxi velmi rozšířené a oblíbené pro jednoduchost a spolehlivost používaných snímačů. K provoznímu měření elektrické vodivosti se používají jak kontaktní snímače elektrodové, tak snímače bezelektrodové založené na indukčním principu.

Kontaktní snímače jsou buď ponorného, nebo průtočného typu. Elektrody jsou nejčastěji vyrobeny z korozivzdorné oceli, titano-paladiové slitiny nebo grafitu. Volba materiálu elektrod závisí na aplikaci senzoru. Elektrody ze speciální korozivzdorné oceli se používají pro měření vodivosti čisté a vysoce čisté vody. Pro měření koncentrace silných zásad a kyselin se nejčastěji používají elektrody uhlíkové. Rozměry elektrod a jejich vzdálenost určují elektrodovou konstantu snímače, jejíž velikost je volena ve vztahu k měřicímu rozsahu.

Snímače se dvěma elektrodami (obr. 2.) jsou vhodné pro měření čistých roztoků. Při měření znečištěných roztoků dochází k usazování nečistot na povrchu elektrod. To je pak příčinou zmenšení povrchu elektrod, vzniku přechodových odporů a zdrojem chyb měření. Se zmenšováním vodivosti roztoku se zmenšuje polarizace elektrod. Napájecí napětí má obvykle sinusový průběh o frekvenci 100–1 000 Hz s malou amplitudou, aby nedocházelo k elektrolyze roztoku. Dvouelektrodové snímače se využívají pro kontrolu velmi čisté vody např. u parních turbín.

Snímače se čtyřmi elektrodami jsou vhodné pro měření roztoků s velkou vodivostí a při aplikacích, kdy existuje nebezpečí znečištění elektrod. Schematické uspořádání měřícího obvodu je nakresleno na obr. 3.a.

Obr. 3. Čtyřelektrokový snímač vodivosti



Napájecí proud prochází roztokem přes dvě proudové elektrody a úbytek potenciálu na elektrolytu je snímán mezi dvěma měřicími napěťovými elektrodami. Napětí na měřicích elektrodách je snímáno zesilovačem s velkou vstupní impedancí minimalizující procházející proud, a tím i polarizaci elektrod. Polarizace, ke které dochází na proudových elektrodách, měření neovlivňuje. Jestliže je napájecí proud regulován, pak při znečištění proudových elektrod napětí na těchto elektrodách vzrůstá, čehož je možné využít pro diagnostické účely (např. signalizace potřeby čištění elektrod).

Příklad čtyřelektrodeového snímače *JUMO tecLine Lf-4P* je na obr. 3.b. Čtyřelektrodeové snímače jsou vhodné pro měření koncentrace kyselin, zásad a solí v procesech, kde měřená média obsahují různé další složky (pevné látky, oleje a jiné materiály), které mohou ulpívat na elektrodách a vytvářet na jejich povrchu izolační povlaky.

Provozní snímače dvou i čtyřelektrodeové jsou vybaveny zabudovaným odporovým teploměrem ke kompenzaci teplotní závislosti. Průtočné snímače jsou opatřeny šroubením pro přívod a odvod vzorku. Ponorné snímače jsou určeny pro měření vodivosti v otevřených či uzavřených nádržích a bývají vybaveny upevňovací přírubou.

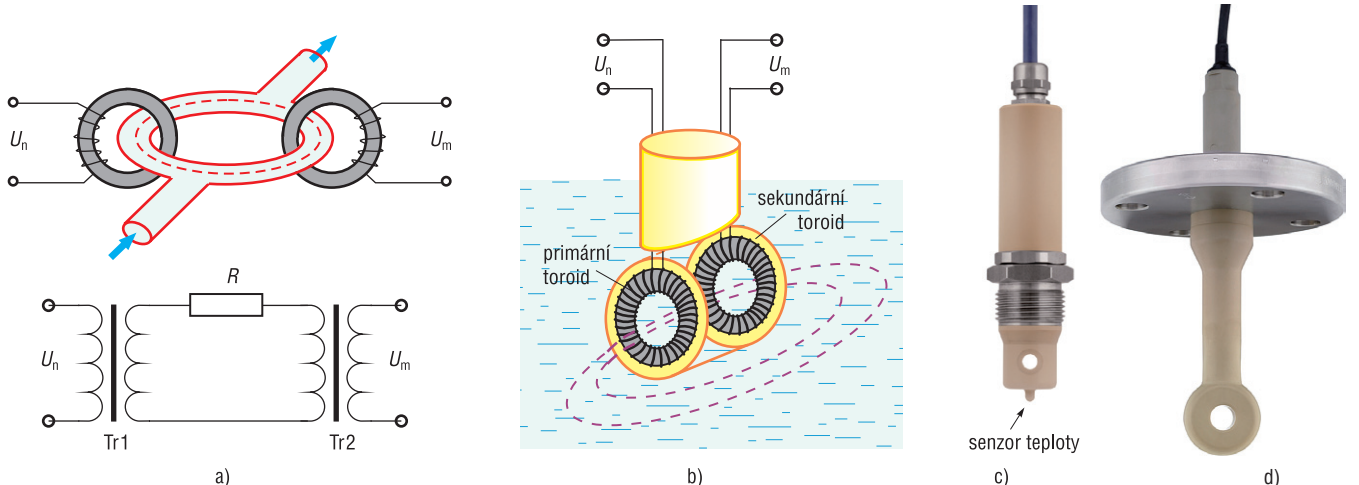
K vyhodnocování změn vodivosti se u současných měřicích systémů používají měřicí převodníky, které využívají všechny přednosti moderní mikroprocesorové techniky. Tyto převodníky umožňují simultánně měřit vodivost a teplotu, automaticky či ručně volit měřicí rozsah, automaticky kompenzovat vliv teploty pomocí lineární nebo nelineární funkce, nastavit konstantu měřicího celého snímače, popř. nabízejí další diagnostické funkce. Provedení těchto provozních měřicích systémů musí často splňovat i požadavky spojené s jejich nasazením i ve velice drsných podmínkách.

Jak již bylo uvedeno, vykazují kontaktní elektrolytické snímače při provozních aplikacích některé nedostatky související především s tím, že měření často probíhá v médiu, které způsobuje znečištění elektrod vyloučenými či usazenými látkami. Obtížné je také přizpůsobit snímač vodivosti danému měřenému roztoku. Například při měření roztoků s vysokou vodivostí je nutné používat snímače s velkou konstantou. Takové snímače mají malý povrch elektrod a jsou proto velmi citlivé na polarizaci elektrod, která je příčinou chyby měření. Uvedené problémy řeší použití bezelektrodeových indukčních snímačů.

Indukční snímače pracují bez elektrod a při měření vodivosti se využívá nízkofrekvenční technika. Princip je znázorněn na obr. 4. Vazba mezi transformátory Tr1 a Tr2 je provedena závitem z izolační trubky, ve které proudí měřená vodivá kapalina. Tato vazba představuje pro transformátor Tr1 závit nakrátko. Proud procházející závitem se měří pomocí transformátoru Tr2. Lze říci, že vodivá kapalina je jednak sekundárním vinutím prvního transformátoru Tr1 a současně primárním vinutím měřicího transformátoru Tr2. Při konstantním napájecím napětí U_n bude napětí U_m na sekundárním vinutí transformátoru nepřímo úměrné odporu R kapalinové smyčky, a tedy přímo úměrné vodivosti kapaliny.

Měření je nezávislé na kmitočtu, volba kmitočtu souvisí pouze s rozměry transformátoru. Na uvedeném principu pracuje celá řada přístrojů pro měření koncentrace kyselin, zásad a solí. Snímače tohoto typu bývají samozřejmě doplněny vhodným měřicím převodníkem s automatickou teplotní kompenzací.

Obr. 4. Bezelektrodeové měření vodivosti indukčním snímačem: a) princip, b) schéma indukčního snímače, c) snímač vodivosti a teploty JUMO tecLine Ci-S (www.jumo.cz), d) snímač Indumax CLS50 (www.cz.endress.com)



Jedno z používaných uspořádání indukčního vodivostního senzoru je znázorněno na obr. 4.b. Primární (budicí) toroidní vinutí je napájeno střídavým napětím. V důsledku průchodu proudu primárním vinutím je indukován v měřeném vodivém roztoku střídavý proud. Tento proud protéká ve smyčce uzavřené roztokem dutinou v senzoru, kde je umístěno sekundární (snímací) toroidní vinutí. Cívka tohoto vinutí snímá velikost indukovaného proudu a elektronické obvody detektoru vyhodnocují výstupní signál jako údaj na displeji. Budicí a snímací cívky musí být magneticky odstíněné a jsou uloženy v pouzdru z vhodného nevodivého materiálu, který je chemicky odolný vůči měřenému médiu (nejčastěji teflon). Na obr. 4.c, d jsou příklady snímačů tohoto typu.

U indukčních snímačů nepřichází žádný kov do kontaktu s měřeným médiem. Nevadí přítomnost látek, které u elektrodových systémů způsobují pokrytí elektrod nevodivým povlakem a odpadají problémy s polarizací elektrod. Nevýhodou indukčních snímačů je nižší citlivost než u elektrodových systémů.

Použití vodivostních snímačů

Vzhledem k tomu, že elektrická vodivost je vlastnost aditivní, neumožňují vodivostní snímače selektivně stanovit určitou látku. Měření koncentrace určitého elektrolytu je možné jen v jednoduchých roztocích. Pro specifické stanovení ve složitějších roztocích nejsou tedy vodivostní snímače vhodné. V takových případech lze měřením vodivosti určit nejvýše celkovou koncentraci soli nebo iontů.

Výhodou měření elektrické vodivosti je velká citlivost, která umožňuje měřit i stopové koncentrace elektrolytů ve vodě. Provozní snímače pokrývají široké rozmezí vodivosti (8 řádů), jak je patrné z tab. I. (1, 2). Možnosti aplikace elektrodových a bezelektrodových snímačů s uvedením měřících rozsahů jsou vyznačeny v dolní části tabulky. Měřením vodivosti lze detekovat jako kontaminanty stopy kyselin či alkálií, nebo jiných rozpuštěných elektrolytů, ale nemůže mezi nimi rozlišit. V celé řadě případů, např. při monitorování odpadních vod není chybějící selektivita na závadu.

V průmyslu se používají vodivostní snímače pro stanovení obsahu kyselin, louchů a solí v jednoduchých roztocích na základě kalibračních křivek. Mezi nejčastější aplikace patří kontrola čistoty vod, a to vody destilované, vod pro napájení kotlů, kondenzátů, chladicích vod, odpadních vod i pitné a mořské vody. Měření vodivosti se využívá při kontrole procesu rafinace cukru i pro kontrolu dalších technologických postupů v potravinářských technologiích (kontrola pracích vod, měření v mlékárenství, pivovarnictví, v nápojovém průmyslu aj.), pro kontrolu procesu demineralizace (stanovení stupně vyčerpání náplně měniče iontů) apod.

Souhrn

Článek uvádí přehled funkčních principů využívaných při provozním měření elektrické vodivosti kapalin. V první části jsou probrány teoretické základy vodivostních senzorů a poté měřící metody a konstrukce provozních snímačů. Jsou to jednak kontaktní snímače

Tab. I. Konduktivita vybraných vodných roztoků elektrolytů

Konduktivita ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
Ultračistá voda	■								
Demineralizovaná voda		■							
Kondenzát			■	■	■				
Přírodní vody				■	■	■			
Roztoky v potravinářství (pitná voda, pivo, mléko, ovocné šťávy apod.)				■	■	■	■		
Kyseliny, zásady, soli (řádově v %)							■	■	■
5 % NaCl								■	
2 % NaOH									■
20 % HCl									■
Měřící rozsahy (elektrodové snímače)	■	■	■	■	■	■	■	■	
Měřící rozsahy (bezelektrodové snímače)			■	■	■	■	■	■	■

se dvěma nebo čtyřmi elektrodami, jednak snímače bezelektrodové založené na indukčním principu. Závěrečná část kapitoly uvádí možnosti využití vodivostních snímačů při provozním měření.

Klíčová slova: elektrická vodivost kapalin, měření elektrické vodivosti, vodivostní snímače, bezelektrodové indukční vodivostní snímače.

Literatura

- LIPTÁK, B. G.: *Instrument Engineers' Handbook – Vol. 1: Process Measurement and Analysis*. 4th edition. CRC Press Boca Raton, 2003.
- McMILLAN, G. K.; CONSIDINE, D. M.: *Process/Industrial Instruments and Controls Handbook*. McGraw/Hill New York, 1999.

Kadlec K.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Measurement of Electrolytic Conductivity of Liquids

The paper presents an overview of the functional principles used in operational measurement of the electrical conductivity of liquids. The first part discusses the theoretical basis of conductivity sensors and describes the measurement methods and construction of sensors used for process measurement. These are contacting conductivity sensors with two or four electrodes, and electrodeless (toroidal) sensors based on the principle of magnetic induction. The final part of the chapter presents the possibilities of using conductivity sensors in operational measurement and gives examples of industrial sensors.

Key words: electrical conductivity of liquids, electrical conductivity measurement, conductivity sensors, electrodeless inductive conductivity sensors.

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: karel.kadlec@vscht.cz