

MJERNA I REGULACIJSKA TEHNIKA



Uređuje: Nenad Bolf

U sljedeća dva izdanja prikazat ćemo osnove mjerenja i metode regulacije pH. Analizirat ćemo sustave za mjerenje i vođenje pH te faktore koji utječu na regulaciju pH.

Mjerenje i regulacija pH (I. dio)

|| N. Bolf* i H. Dorić**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa
Savska cesta 16/5a
10 000 Zagreb

Uvod

Regulacija pH podrazumijeva održavanje zadane vrijednosti pH ili postizanje određene vrijednosti. Potreba za reguliranjem pH proizlazi iz ekonomskih i ekoloških razloga. Ekonomski razlozi su prije svega povećanje dobiti, a ekološki razlozi podrazumijevaju neutralizaciju štetnih otpadnih tvari koja je obavezan proces prije ispuštanja u okoliš.

Sustave za regulaciju pH karakteriziraju vrlo velika osjetljivost te ogromno mjerno područje. Također se javljaju poteškoće vezane uz kontakt mjernih elektroda s agresivnim medijima. Iskustvo s primjenom sustava za regulaciju pH pokazuje da uspjeh primjene ovakvih sustava za vođenje ne ovisi samo o odabiru načina vođenja već i o prepoznavanju i izbjegavanju zamki pri specifikiranju i instaliranju instrumentacije, opreme i cjevovoda.

Regulacija pH uobičajena je kod kemijskih procesa i u biotehnologiji. Npr. pH industrijskih otpadnih voda potrebno je nakon tretiranja održavati unutar strogo zakonskih definiranih granica.^{1,2} Čvrsta regulacija pH je također veoma bitna u farmaceutskoj industriji.³ Ipak, često je teško postići dobar rad i robusnu regulaciju pH zbog nelinearnosti i vremenski promjenjive karakteristike. Pri tome se mogu pojaviti vrlo velike nelinearnosti, što se manifestira u promjeni koncentracije nekoliko reda veličine za srednju promjenu pH vrijednosti. Štoviše, titracijska krivulja se može mijenjati s vremenom zbog nemjerljivih promjena kapaciteta pufera.

Stoga je regulacija pH potrebna praktički u svakom postrojenju. Uz stalne zahtjeve za povećanjem djelotvornosti postrojenja i za čvrstom regulacijom zbog zaštite okoliša, djelotvorna i kontinuirana regulacija pH vrlo je važna. Međutim, velik postotak pH regulacijskih krugova ne radi dobro.

Primjena sustava za regulaciju pH zahtijeva lanac u kojem sve komponente moraju biti pomno odabrane – pH sonde, izvršni

elementi i regulatori. Na tržištu postoji velik izbor pH sonda i izvršnih sprava, ali je izazov ostvariti dobru regulaciju. Primjena metoda prilagodljivog vođenja i dalje je vrlo zahtjevna. U praksi je većina regulacija pH dvopoložajna, što kao posljedicu ima oscilacije. Budući da kiselina i baze neutraliziraju jedna drugu, previše dodavanja vrlo je nepoželjno i skupo. Statističke analize ukazuju na činjenicu da loše djelovanje regulatora pH može stvoriti velike gubitke u proizvodnji, ne uzevši u obzir i zakonske sankcije.^{4,5}

Općenito o mjerenju pH

pH je mjerna jedinica kojom se definira stupanj kiselosti ili bazičnosti određene otopine. pH predstavlja negativni logaritam aktivnosti vodikovog iona H^+ . Iz te definicije potječe kratica pH, gdje p označava matematičku funkciju negativnog logaritma, a H je kemijski simbol vodika.

Jedinice se kreću na skali od 0 do 14. Neutralna vrijednost pH je 7, sve vrijednosti veće od 7 označavaju da se radi o bazičnoj otopini, a sve jedinice manje od 7 označavaju kiselu otopinu.

Vrijednost pH je konstantna pod određenim nepromijenjenim uvjetima. Budući da je pH logaritamska funkcija, promjena vrijednosti pH za jednu jedinicu predstavlja promjenu koncentracije za jedan cijeli dekadski red veličina (npr. promjenom pH od 4 do 6, koncentracija H^+ se mijenja od 0,0001 M do 0,000001 M pri 25 °C).

Sustav za mjerenje pH

Sustav za mjerenje pH koji obuhvaća pH elektrode sastoji se od tri dijela:

- mjerne elektrode,
- referentne elektrode i
- mjerila visoke ulazne impedancije.

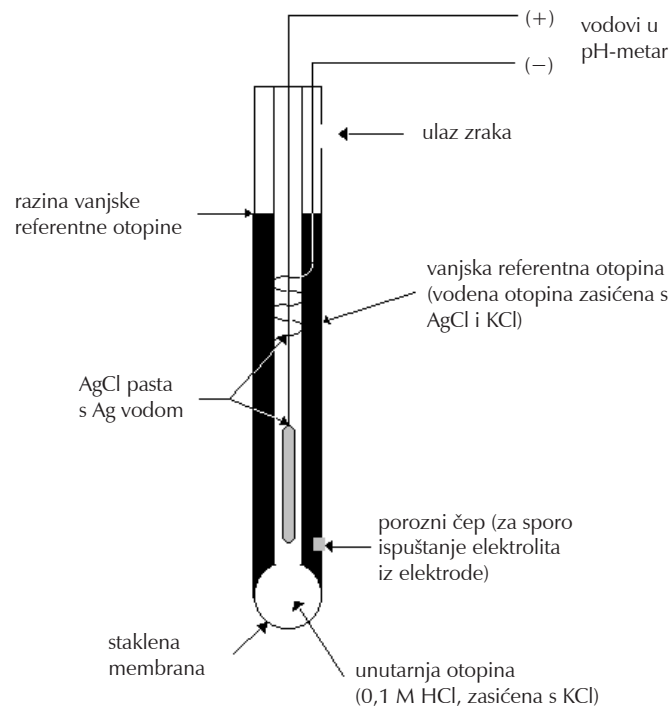
Mjerna elektroda je lukovica osjetljiva na koncentraciju vodikovih iona. Stakleni materijal obično je načinjen od iona alkalijskih metala. Uranjanjem elektrode u otopinu dolazi do reakcije izmjene iona alkalijskih metala iz stakla i vodikovih iona iz otopine. Posljedica reakcije izmjene iona je električni potencijal.

Referentna elektroda ima stalni potencijal. Stalni potencijal ostvaruje se kontaktom unutarnjeg elementa s referentnom otopinom.

Razlika potencijala mjerne elektrode i referentne elektrode je izlazni naponski signal vrlo male razine i velike impedancije. Zbog vrlo velikog unutarnjeg otpora pH elektrode mjerenje promjene napona je teško. Ono zahtijeva uređaj za mjerenje visoke ulazne impedancije.^{5,6}

* Autor za dopisivanje: Izv. prof. dr. sc. Nenad Bolf
e-pošta: bolnf@fkit.hr

** Hrvoje Dorić
e-pošta: hdoric@fkit.hr



Slika 1 – Struktura pH elektrode

Uvjeti mjerenja pH i održavanje sondi

Ovisno o namjeni pH elektrode mogu biti konstruirane za laboratorijsku ili industrijsku primjenu. Načinjene su od stakla što ih čini osjetljivim na lom. Elektrode su projektirane za mjerenje u vodenim otopinama, što znači da mjerenje u otapalima koja nemaju slobodne vodikove ione nije moguće.

Ispravan rad elektrode moguć je samo ako je ona neprestano vlažna. To se postiže hidratizacijom stakla, što omogućuje odvijanje procesa izmjene elektrona. U slučaju da se elektroda osuši, najbolje ju je uroniti u vodu iz slavine na pola sata kako bi se staklo hidratiziralo.

Daljnji problem pri upotrebi elektroda je njihovo starenje. S vremenom se mijenja otpor stakla. Promjena otpora stakla utječe na potencijal elektroda. Ta pojava zahtijeva redovito umjeravanje pH elektrode. Umjeravanje se provodi u puferским otopinama čiji je pH poznat i stabilan. Obično se provodi u otopini pH = 7, a za veću točnost sustava za mjerenje moguće je provesti umjeravanje s otopinama pH vrijednosti 4 i/ili 10.

pH ljestvica ima ekvivalentnu skalu u milivoltima. Promjena pH za 1 odgovara promjeni potencijala od ± 60 mV. Za neutralnu otopinu pH = 7 očekivani potencijal je 0 mV. Kisele otopine imaju pozitivne vrijednosti potencijala, a bazične negativne vrijednosti. Odstupanje od očekivanog potencijala puferске otopine je posljedica starenja elektrode. Problem odstupanja se rješava umjeravanjem.

Treći problem pri upotrebi pH elektroda je začepljenje otvora elektrode. Otvori na elektrodama propuštaju unutarnju otopinu elektrode u mjerenu otopinu. Otvori se mogu začepiti česticama iz otopine ili može doći do taloženja metalnih iona iz otopine na površini, što dovodi do promjene potencijala elektrode. Posljedica toga je pogreška pri mjerenju pH. Problem otvora najbolje se rješava vlaženjem elektrode u toploj vodi iz slavine kako bi se razgradio začepljeni materijal i pročistio otvor elektrode.

pH elektroda koja nije u primjeni treba se čuvati u vlažnim uvjetima. Idealni uvjeti za čuvanje su u puferскоj otopini pH vrijednosti 4 ili 7. Elektrode se nikada ne drže u destiliranoj ili deioniziranoj vodi jer bi to uzrokovalo migraciju unutarnje otopine za punjenje iz elektrode.

Radni vijek elektrode određen je njezinim radnim svojstvima. Višek trajanja mjerne elektrode ovisi o načinu na koji se održava i "agresivnosti" mjerene otopine. Pojava sporog odziva, nestabilnog signala ili signala koji se ne mijenja znak je da je elektroda postala neupotrebljiva.

Promjena temperature utječe na dva načina:

1. pH elektrode su temperaturno osjetljive, a stvarna pH vrijednost otopine mijenja se s temperaturom zbog promjene aktivnosti vodikovog iona.

Utjecaj temperature na pH elektrodu rješava se temperaturnom kompenzacijom. Temperaturna kompenzacija može biti ručna ili automatska. Kod ručne kompenzacije temperatura se mjeri odvojeno, a na temelju izmjerene temperature ručno se provodi kompenzacija pH elektrode. Automatska kompenzacija djeluje tako da se signal s izmjerenom temperaturom izravno šalje u sustav za mjerenje pH koji proračunava potrebnu kompenzaciju.

2. Osim na pH elektrodu, promjena temperature utječe i na stvarnu pH vrijednost mjerene otopine.

Ta pojava posljedica je promjene aktiviteta vodikovih iona, zbog toga što su ionizacija i aktivitet vodikovih iona ovisni o temperaturi. U tim slučajevima pH kompenzacija je nepoželjna jer je promjena pH vrijednosti otopine stvarna i kao takva se želi izmjeriti.

Temperatura utječe i na impedanciju staklene membrane. Iskustveno je ustanovljeno da padom temperature dolazi do porasta impedancije. Temperaturna ovisnost impedancije mora se uzeti u obzir pri izboru opreme za procese koji se odvijaju pri temperaturnim uvjetima različitim od standardnih.^{5,6}

Osnovni zahtjevi pri regulaciji pH

Za kvalitetnu regulaciju pH potrebno je zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

– **Područje rada izvršne sprave** jako je bitno. Ovisi o titracijskoj krivulji i oscilaciji protoka ulazne struje. Promjena pH koju ventil može regulirati može se odrediti kao logaritama omjera najvećeg i najmanjeg protoka (engl. *rangeability*) kod nepuferskih titracija. Pri omjeru 1000 : 1, može se regulirati promjena pH u intervalu od 3.

– **Preciznost i karakteristike izvršne sprave** također su bitne. One ovise o titracijskoj krivulji i području na kojem je potrebno regulirati pH.

– **Dinamika regulacijskog kruga.** Problem nelinearnosti i osjetljivosti pH procesa mogu se umanjiti smanjenjem mrtvog vremena. Da bi se izbjegle oscilacije za zadanu točku na strmom dijelu titracijske krivulje, potreban je omjer mrtvog vremena u krugu i vremenske konstante manji od 0,02. Najčešći uzrok mrtvog vremena je zadržka u dobavi reagensa.

– **Dubina spremnika** u kojima se odvija reakcija trebala bi biti jednaka promjeru spremnika. Potrebno vrijeme zadržavanja je dulje od 5 minuta, a mrtvo vrijeme treba biti kraće od 1/20 vremena zadržavanja.

– **Miješanje i agitacija.** Za spremnike obujma do približno 4000 L primjenjuje se propellersko miješalo i miješala za aksijalni tok, a za spremnike veće od 4000 L samo miješala za aksijalni tok. Miješala za radijalni tok treba izbjegavati. Prihvatljivi omjer dijametara miješala i spremnika je 0,25 – 0,4. Prihvatljiva brzina miješala je $3,6 \text{ m s}^{-1}$ za velike spremnike i $7,5 \text{ m s}^{-1}$ za spremnike volumena manjeg od 4000 L.

– **Odabir radne točke.** Radnu točku poželjno je odabrati tako da bude na ravnom dijelu titracijske krivulje. Takav odabir smanjuje oscilacije i osjetljivost pH procesa, a zahtijevana preciznost regulacijskog ventila može biti manja.

– **Položaj osjetila pH.** pH osjetilo poželjno je smjestiti u reciklirajućem toku zbog veće brzine odziva, manjeg stvaranja naslaga, dostupnosti te automatskog ispiranja i umjeravanja.

– **Metode regulacije.** Unaprijedna regulacija mjerenjem protoka korisna je kada je mrtvo vrijeme veliko ili pri pojavi naglih promjena protoka. Unaprijedna regulacija pH korisna je samo za ulazne struje kojima je pH na strmom dijelu titracijske krivulje. Tzv. raniji start (engl. *head start*) potreban je kod prve faze protoka reagensa kada se ne primjenjuje unaprijedna regulacija mjerenjem protoka. Linearizacija mjernog signala djelotvorna je ako je titracijska krivulja stalna.⁴

Utjecaj miješanja na regulaciju

Za regulaciju su bitna dva načina miješanja, umješavanje i povratno miješanje. Reagens mora biti umješan s procesnom strujom

kako bi se potpuno uklonio neizreagirani reagens ili neobrađeni influent. Odgovarajuće umješavanje influenta i reagensa postiže se dodavanjem reagensa na mjestu male poprečne površine gdje postoje određene turbulencije. Nedovoljno umješavanje može se izbjeći dodavanjem reagensa u cjevovod prije nego što influent uđe u postrojenje za obradu. Posljedica lošeg umješavanja je pojava šuma signala pH efluenta.

Za dobru regulaciju pH povratno miješanje važnije je nego umješavanje. Tok koji se obrađuje treba zadržati dovoljno dugo u spremniku da reagens odreagira i bude povratno izmiješan. Prema definiciji stupanj povratnog miješanja može se definirati u odnosu na kapacitet pumpanja miješala uzimajući u obzir protok i volumen spremnika. Primjena te definicije u praksi je ograničena zbog konstrukcije miješala i lopatica, razbijala u spremniku i položaja mjernih elektroda. Iskustvo je pokazalo da je najbolji način za definiranje povratnog miješanja omjer mrtvog vremena sustava i vremena zadržavanja u neutralizacijskom spremniku. Adekvatan omjer za dobru regulaciju procesa je 0,05.

Radi izbjegavanja stvaranja vira upotrebljavaju se odgovarajuća razbijala ili se to ostvaruje pravilnim smještajem miješala. Cilj je da se tvari u spremniku prevrću, a ne vrtlože. Za takve uvjete rada najbolji je propeler ili miješalo za aksijalni tok, koji usmjeravaju tok tvari prema dnu spremnika. Miješalo za radijalni tok tvari treba izbjegavati jer ono dijeli tvari u spremniku na dva dijela i time povećava mrtvo vrijeme sustava.

Za dobro miješanje u vertikalnom spremniku u svrhu regulacije pH potrebno je da visina kapljevine bude između 100 % i 150 % promjera spremnika. Na stijenkama spremnika trebaju biti razbijala za sprječavanje vrtloženja. Tok tvari treba biti aksijalan, a kapacitet pumpanja treba biti 20 puta veći od protoka influenta. Miješanje treba biti dovoljno intenzivno da probije površinu i povuče reagens u unutrašnjost spremnika bez uvlačenja zraka.⁴

Literatura

1. F. G. Shinskey, pH and pION Control in Process and Waste Streams, New York, Wiley, 1973.
2. G. K. McMillan, pH Control, Research Triangle Park, NC: Instrument Society of America, 1984.
3. A. Johnson, The control of fed-batch fermentation processes – A survey, *Automatica* **23** (1987) 691–705.
4. D. L. Hoyle, G. K. McMillan, pH Control, u: B. G. Liptak, Instrument Engineer's Handbook, 3rd Ed.: Process Control, Boca Raton, CRC Press, 2006., str. 1328–1361.
5. <http://www.omega.com/techref/ph.html> (10. 9. 2015.).
6. <http://www.omega.com/techref/ph-3.html> (10. 9. 2015.).