

Непрерывный контроль pH и концентрации хлоридов в водном теплоносителе ядерных реакторов

МОСКВИН Л. Н., КРАСНОПЕРОВ В. М., ФОКИНА Р. Г., ВИЛКОВ Н. Я.

УДК 621.039.534.22:543.31

Чтобы повысить информативность систем эксплуатационного контроля качества теплоносителя водо-водяных ядерных реакторов, необходимо непрерывно регистрировать удельную электропроводность, удельную активность контурной воды, значение pH и концентрацию хлоридов [1]. Методы измерения первых двух показателей в потоке раствора хорошо изучены и достаточно широко применяются для контроля их в водном теплоносителе.

В практике непрерывных измерений pH воды применяются потенциометрические проточные ячейки [2] со стеклянным электродом, обратимо реагирующим на изменение активности ионов водорода в исследуемом растворе, и стандартными электродами сравнения (например, Ag/AgCl), устанавливаемыми последовательно или параллельно с индикаторным. Однако для контроля pH в условиях ядерного реактора нежелательно применять стандартные электроды сравнения, так как при измерении они загрязняют теплоноситель.

Большинство известных способов контроля концентрации хлоридов в воде ядерных реакторов основано на анализе проб в лабораторных условиях [3, 4]. Единственным описанным в настоящее время методом непрерывного контроля малых концентраций (меньше 10^{-5} мол/л) хлоридов, соответствующих требованиям к качеству водного теплоносителя, является метод потенциометрического определения в проточной ячейке с параллельно расположенными гладкими хлорсеребряными электродами [5, 6].

Величина э. д. с. такой ячейки при концентрациях хлорид-ионов, меньших, чем $\sqrt{\text{PR}_{\text{AgCl}}}$ (где PR_{AgCl} — произведение растворимости AgCl), определяется уравнением

$$E = RT/F \cdot \gamma/2 \sqrt{\text{PR}_{\text{AgCl}} \cdot C_{\text{Cl}}}, \quad (1)$$

где E — измеряемая разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения; RT/F — нернстовский фактор; γ — коэффициент активности хлорид-ионов; C_{Cl} — концентрация хлорид-ионов в растворе.

Необходимость регистрации незначительных изменений потенциала, присущая данному методу, предъявляет повышенные требования к устойчивой работе используемых электродов. Применение более стабильных пористых хлорсеребряных электродов не устраняет объектив-

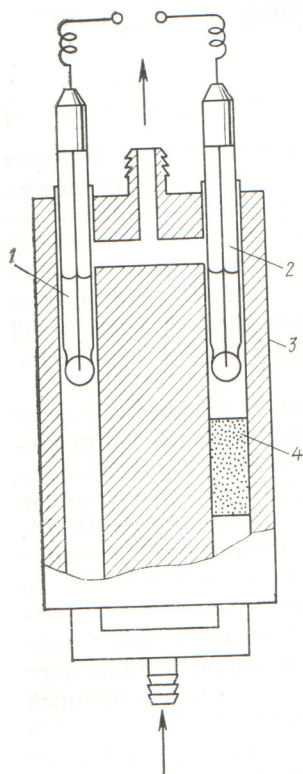
ного недостатка этого метода [7, 8]. Следует отметить, что в параллельных каналах потенциометрической ячейки довольно сложно добиться абсолютно равных расходов жидкости, что может внести неконтролируемые ошибки в определение э. д. с., так как величина потенциала на различных электродах в той или иной степени зависит от линейной скорости омывающего раствора.

В настоящем сообщении рассматриваются оптимальные, с нашей точки зрения, конструкции потенциометрических ячеек для непрерывного контроля pH и концентрации хлоридов в воде ядерной энергетической установки (ЯЭУ). Конструкции потенциометрических датчиков с идентичным индикаторным и стандартным электродами, по-видимому, наиболее целесообразны. Постоянный потенциал на электроде сравнения может быть обеспечен подачей на него анализируемого раствора через ионообменный фильтр смешанного действия. Выбор химической формы ионообменников определяется типом применяемых электродов.

Величина потенциала стеклянного электрода, обратимого к ионам водорода, практически не зависит от скорости потока. Поэтому для непрерывного измерения pH применена ячейка с двумя параллельными стеклянными электродами (рис. 1). Зависимость э. д. с. ячейки от pH измеряемого раствора при использовании смешанного слоя ионитов КУ-2 и АВ-17 в H^+ и OH^- -формах соответственно для воды, моделирующей теплоноситель ЯЭУ, приведена на рис. 2. Линейный характер зависимости вплоть до pH=4 указывает на работоспособность ячейки данной конструкции в области значений pH, характерных для водных теплоносителей ядерных реакторов.

Для определения хлоридов предпочтительнее ячейка с последовательно расположенными электродами. При этом не только выполняется условие одинаковой скорости потока на электродах, но и отпадает необходимость поддерживать строго постоянную концентрацию фоновго электролита в анализируемом растворе.

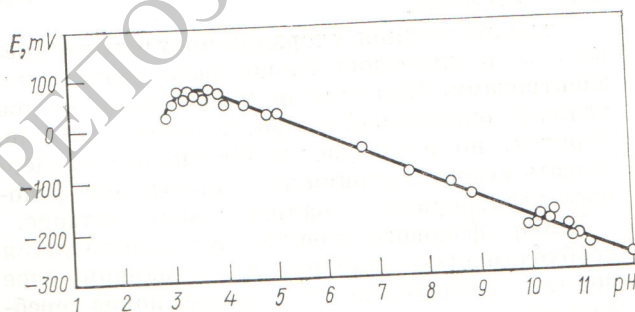
Выбор фоновго электролита определяется необходимостью сорбции в смешанном слое ионитов, разделяющих электроды, ионов серебра и хлора, появляющихся в растворе в результате выщелачивания индикаторного электрода.



Р и с. 1. Схема потенциометрической ячейки для непрерывного контроля pH:

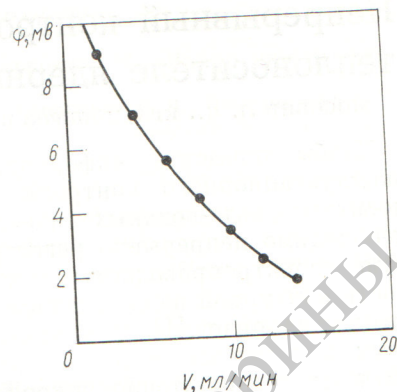
1 — индикаторный стеклянный электрод; 2 — стеклянный электрод сравнения; 3 — корпус ячейки; 4 — смешанный слой катионита и анионита.

Вполне приемлемым оказывается легкодоступный уксуснокислый натрий. В смешанном слое анионит применяется соответственно в CH_3COO^- -форме, а катионит в Na^+ -форме. В этих условиях до концентрации фонового электролита 10^{-2} мол/л коэффициенты распределения (в системе ионит — раствор) ионов серебра и хлора превышают 10^3 . При таких значениях коэффициента распределения долговечность работы смешанного слоя будет практически определяться его динамической емкостью.

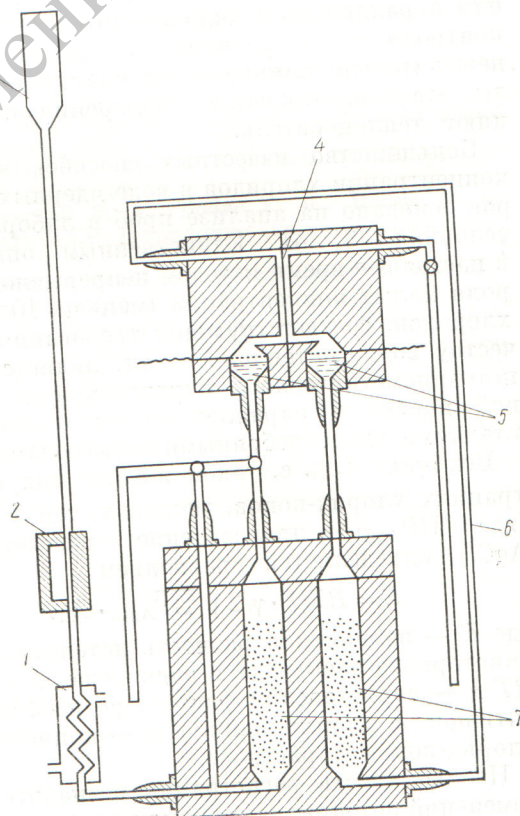


Р и с. 2. Зависимость э. д. с. ячейки для непрерывного контроля pH от значения pH измеряемого раствора.

Р и с. 3. Зависимость потенциала хлоридной ячейки с последовательно расположенными электродами от скорости потока.



Для введения в анализируемый раствор фонового электролита использовали двухкамерный диализатор с целлофановой мембраной. В одной камере находится насыщенный раствор применяемого фонового электролита, который



Р и с. 4. Схема потенциометрической ячейки для непрерывного контроля концентрации хлоридов:

1 — холодильник-термостат; 2 — диализатор; 3 — сосуд-дозатор; 4 — катионообменная мембрана; 5 — пористые хлоридные электроды; 6 — капилляр; 7 — смешанный слой катионита и анионита.

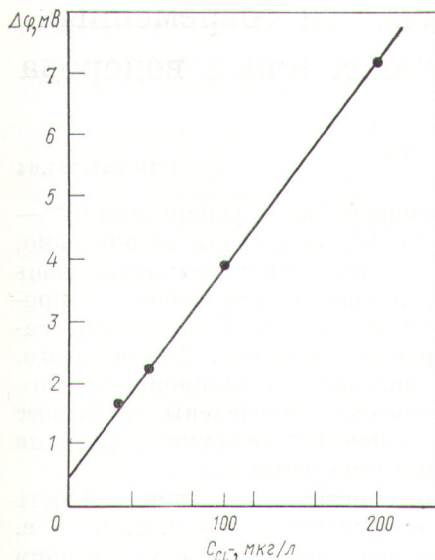


Рис. 5. Зависимость потенциала хлоридной ячейки от концентрации хлорид-ионов в растворе.

диффундирует через мембрану в непрерывно протекающий через вторую камеру анализируемый раствор. Концентрация электролита в растворе регулируется толщиной мембраны, ее площадью и скоростью протекания раствора. Узкощелевая проточная камера диализатора практически не увеличивает общий объем системы, и становится возможным ввести любой фоновый электролит.

Изучение стабильности работы проточной ячейки с последовательно расположенными пористыми хлорсеребряными электродами, разделенными слоем ионитов, показало, что ячейка чувствительна к колебаниям скорости потока измеряемого раствора (рис. 3). Это явление объясняется возникновением потенциала протекания на смешанном слое ионитов, который

можно рассматривать как пористую мембрану. Влияние потенциала протекания устраняется в ячейке с электролитическим контактом электродных пространств через ионообменную мембрану (катионообменная мембрана на фторопластовой основе МРФ-26). Электрическое сопротивление канала, соединяющего электродные пространства, увеличивается введением капилляра (рис. 4). Проточная хлоридная ячейка такой конструкции нечувствительна к колебаниям скорости раствора и концентрации фонового электролита в широком диапазоне. Потенциал асимметрии индикаторного электрода и электрода сравнения не превышает 2—3 мВ, что дает возможность исключить необходимость применения компенсационной схемы.

Зависимость разности потенциалов от концентрации ионов хлора в растворе для ячейки описанной конструкции приведена на рис. 5.

Поступила в Редакцию 20/V 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Б. А. В сб.: Труды I симп. «Водные режимы водо-водяных реакторов». ГДР, Гера, 10—16 ноября 1968, с. 17.
2. Бейте Р. Определение pH. Теория и практика. Л., «Химия», 1968.
3. Чада Г. И., Эрдег М., Шнер-Эрдег А. В сб.: Труды II симп. «Водные режимы водо-водяных реакторов». ГДР, Штральзунд, 8—12 мая 1972, с. 603.
4. Лангеккер К. и др. Там же, с. 772.
5. Быстрицкий А. Л., Алесковский В. Б. В сб.: Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках. Вып. 2. М.—Л., 1966, с. 163.
6. Бардин В. В. и др. В сб.: Научно-техническая конференция Ленинградского технологического института им. Ленсовета. Секция неорганической и физической химии. Л., 1973, с. 58.
7. Островидов Е. А., Бардин В. В. «Заводск. лаборатория», 1972, № 11, с. 1327.
8. Москвин Л. Н. и др. «Журн. аналит. химии», 1973, т. 28, вып. 12, с. 2364.