

О РАСЧЕТЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ И ОЦЕНКЕ ИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ

А. Т. ТАРАБАНОВСКИЙ

(Представлена проф. докт. И. Н. Бутаковым)

В порядке выполнения хоздоговорной работы в лаборатории теплохимических измерений был разработан кондуктометрический концентратомер регенерационного раствора едкого натра*) с пределами измерения 0,5—6 весовых проц.

Как известно [1], принцип действия кондуктометрического концентратомера основан на определении концентрации путем измерения электропроводности раствора, протекающего в нашем случае между двумя цилиндрическими электродами из нержавеющей стали.

Измерительная схема концентратомера представляет собой неравновесный мост переменного тока. Напряжение питания схемы поддерживается неизменным с помощью стабилизатора напряжения типа ИП-6, применяющегося в электрических газоанализаторах ГЭУК-21. В измерительную диагональ через выпрямительный мостик, собранный из полупроводниковых диодов типа ДГЦ, включается обычный пирометрический милливольтметр.

Теоретический расчет шкалы прибора по теории электропроводности в растворах [1] при столь высоких концентрациях произведен быть не может. Тарировка прибора осуществлялась по образцовым растворам едкого натра.

В процессе наладки прибора в промышленных условиях было установлено, что рекомендуемые в литературе электроды из электродного угля дают значительную нестабильность показаний, выражающуюся в периодически возникающих больших по амплитуде колебаниях стрелки вторичного прибора. В связи с этим нами были поставлены тщательно отшлифованные электроды из нержавеющей стали, после чего указанные явления полностью исчезли.

Датчик концентратомера проточный, через него непрерывно протекает анализируемый раствор едкого натра, отобранный из трубопровода с помощью импульсной линии. Конструктивно датчик состоит из двух обойм из органического стекла, в которые ввернуты на резьбе электроды. Расстояние между осями электродов составляет 45 см. Обоймы электродов соединены с помощью стеклянной трубки. Все переходы осуществлены резиновыми трубками. Разработанная конструкция проточ-

*) В разработке, тарировке и наладке концентратомера принимали участие аспирант А. И. Гнатюк и ассистент Т. А. Гнатюк.

ного датчика обладает исключительной простотой и может быть изготовлена силами производственных лабораторий.

Датчик позволяет применять его для измерений концентраций в растворах других веществ, которые применяются в технологических процессах химводоочистки тепловых электростанций:

1) в растворе поваренной соли для регенерации катионитовых фильтров, концентрация 4—8%;

2) в регенерационном растворе серной кислоты, концентрация 0—3%;

3) в растворе сернокислого алюминия, концентрация 0—8%. Поскольку экспериментально

был исследован только концентратомер едкого натра, представляется интересным расчетным путем оценить возможность применения датчика для измерения концентрации других растворов. Константа емкости датчика концентратомера едкого натра, вычисленная из геометрических размеров электродов и расстояния между ними, равна [1].

$$K = \frac{l}{s} = \frac{45}{0,9} = 50 \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где l — расстояние между электродами ($l = 45 \text{ см}$);

s — активная площадь электродов ($s = 0,9 \text{ см}^2$).

Опытным путем была установлена зависимость сопротивления раствора едкого натра в датчике от концентрации, представленная в табл. 1.

Из опытных данных константа емкости датчика вычисляется по формуле [1]

$$K = R \cdot x, \text{ см}^{-1}. \quad (2)$$

Тогда, пользуясь данными табл. 1, получим

$$K = 810 \cdot 4,65 \cdot 10^{-2} = 37,7 \text{ см}^{-1};$$

$$K = 500 \cdot 8,87 \cdot 10^{-2} = 44,5 \text{ см}^{-1};$$

$$K = 275 \cdot 16,28 \cdot 10^{-2} = 44,7 \text{ см}^{-1};$$

$$K = 200 \cdot 22,42 \cdot 10^{-2} = 45,0 \text{ см}^{-1}.$$

Среднее значение константы емкости датчика

$$K_{\text{ср}} = \frac{37,7 + 44,5 + 44,7 + 45,0}{4} = 42,7 \text{ см}^{-1}.$$

Расхождение между теоретическим и опытным значением константы емкости составляет

$$\frac{(K - K_{\text{ср}}) \cdot 100}{K_{\text{ср}}} = \frac{50,0 - 42,7}{42,7} \cdot 100 = \frac{7,3 \cdot 100}{42,7} = 17\%.$$

Такое расхождение является причиной невозможности теоретического расчета шкалы концентратомера. В дальнейшем для расчета принимается опытное значение константы емкости $K = 42,7 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1

; Зависимость сопротивления датчика едкого натра от концентрации

Концентрация c весов проц.	Удельная электропроводность $\chi \cdot 10^2$, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Сопротивление датчика R , ом	Изменение сопротивления на всю шкалу ΔR_{max} , ом
1	4,65	810	610
2	8,87	500	
4	12,68	275	
6	22,48	200	

Подсчитываем сопротивления датчиков для других растворов при условии сохранения неизменными геометрических размеров электродного блока датчиков. Расчет ведется по формуле

$$R = \frac{K}{\kappa}, \quad (2')$$

Таблица 2
Расчетная зависимость сопротивления датчика концентрации серноокислого алюминия от концентрации

Концентрация c весовых проц.	Удельная электропроводность $\kappa \cdot 10^2$ $ом^{-1} см^{-1}$	Сопротивление датчика $R = \frac{K}{\kappa} = \frac{42,7 \cdot 10^2}{\kappa ом}$
1	0,35	12200
2	0,52	8210
5	1,19	3600
10	1,90	2250

где κ — удельная электропроводность растворов берется по табличным данным [3]. В табл. 2 приведен расчет для датчика концентрации серноокислого алюминия.

Как видно из табл. 2, значения сопротивлений датчика столь велики, что создание измерительной мо-

стовой схемы с практически приемлемыми значениями сопротивлений плеч является невозможным. Тогда уменьшим расстояние между электродами в отношении

$$r = \frac{R_{NaOH}^{1\%}}{R_{Al_2(SO_4)_3}^{1\%}} = \frac{800}{12200} = 0,0663,$$

то есть расстояние между электродами для концентромера серноокислого алюминия должно составлять

$$l = r \cdot 45 = 0,0663 \cdot 45 = 2,98 см.$$

Константа емкости датчика тогда равна

$$K = \frac{l}{s} = \frac{2,98}{0,9} = 3,31 см^{-1}.$$

Зависимость сопротивления датчика R от концентрации c при таком значении константы емкости подсчитана в табл. 3.

Сравнение данных табл. 3 и табл. 1 показывает, что значения сопротивлений датчика от концентрации и полное изменение сопротивления на всю шкалу имеют тот же порядок, что и у датчика концентромера едкого натра.

Это позволяет использовать измерительную схему концентромера едкого натра для измерения концентрации серноокислого алюминия с минимальными переделками. Нужно только уточнить значение сопротивления шунта и термометра сопротивления схемы температурной компенсации в силу другого значения температурного коэффициента

Таблица 3
Расчетная зависимость сопротивления датчика концентрации серноокислого алюминия от концентрации при значении константы емкости

$$K = 3,37 см^{-1}.$$

c весов проц.	$\kappa \cdot 10^2$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	R , $ом$	ΔR_{max} , $ом$
1	0,35	945	771
2	0,52	636	
5	1,19	278	
10	1,90	174	

сернокислого алюминия по сравнению с едким натром. Аналогичным образом рассчитанные конструктивные параметры датчиков концентратометров серной кислоты и поваренной соли приведены в табл. 4.

Таблица 4

Конструктивные данные датчиков концентрации регенерационных растворов

Измеряемый раствор	Пределы шкалы вторичного прибора c , весов. проц.	Расстояние между электродами l , см	Константа емкости датчика, K , см ⁻¹	Изменение сопротивления на всю шкалу ΔR_{\max} , ом
Едкий натр	1—6	45	42,7	610
Сернокислый алюминий	1—10	2,98	3,31	771
Серная кислота	1—5	34	37,8	764
Поваренная соль	1—3	.	.	630
	1—10	11,1	12,3	845

Расчетные данные табл. 4 позволяют сделать следующие выводы.

1. Простая операция изменения расстояния между электродами позволяет использовать разработанную конструкцию датчика для измерения концентрации различных веществ:

- а) едкого натра в пределах 1—6 весовых проц.;
- б) коагулянта в пределах 1—8 весовых проц.;
- в) серной кислоты в пределах 1—5 весовых проц.;
- г) поваренной соли в пределах 1—10 весовых проц.

2. Конструктивные размеры электродных ячеек для всех веществ остаются неизменными.

3. Параметры мостовой измерительной схемы всех концентратометров близки к таковым для испытанного концентратометра едкого натра. Наличие в измерительной схеме последнего переменного сопротивления в 1000 ом вполне позволяет уравновесить схему любого концентратометра при условии, что начальное деление из шкал начинается с конструкции в 1 весовой проц.

4. Отдельному расчету должна быть подвергнута схема температурной компенсации в силу различий температурных коэффициентов растворов.

Непосредственная экспериментальная проверка приведенной расчетной методики пока не производилась. Однако мы намереваемся это сделать, в настоящее время заканчивается изготовление датчика серной кислоты, рассчитанного по рекомендуемой нами методике.

В процессе конструирования кондуктометрических концентратометров очень желательно оценить расчетным путем погрешности концентраций.

Этому вопросу посвящена, насколько нам известно, лишь одна работа [2], методика расчета в которой неполна и содержит прямые ошибки, как показали наши расчеты.

Имея табличные данные зависимости удельной электропроводности растворов [3] и используя интерполяционную формулу Лагранжа [4], можно для конкретных растворов вывести уравнения изменения удельной электропроводности растворов от концентрации.

Числовые значения коэффициентов этих уравнений для определенных растворов с необходимой точностью вычисляются по формуле Лагранжа:

$$\begin{aligned} \varphi(x) = & f(x_0) \cdot \frac{(x-x_1) \cdots (x-x_n)}{(x_0-x_1) \cdots (x_0-x_n)} + f(x_1) \times \\ & \times \frac{(x-x_0)(x-x_2) \cdots (x-x_n)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2) \cdots (x_1-x_n)} + \cdots + f(x_n) \times \\ & \times \frac{(x-x_0)(x-x_1) \cdots (x-x_{n-1})}{(x_n-x_0)(x_n-x_1) \cdots (x_n-x_{n-1})}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для интересующих нас растворов получены следующие уравнения изменения удельной электропроводности растворов от концентрации:

1) для раствора сернокислого алюминия

$$x \cdot 10^2 = 0,23280 + 0,08550 \cdot c + 0,03423 \cdot c^2 - 0,00261 \cdot c^3; \quad (4)$$

2) для раствора едкого натра

$$x \cdot 10^2 = 0,06592 + 4,77130 \cdot c - 0,18981 \cdot c^2 + 0,00259 \cdot c^3; \quad (5)$$

3) для раствора серной кислоты

$$x \cdot 10^2 = -0,21240 + 4,38934 \cdot c - 0,21244 \cdot c^2 + 0,03541 \cdot c^3; \quad (6)$$

4) для раствора поваренной соли

$$x \cdot 10^2 = -0,5104 + 1,34569 \cdot c + 0,00774 \cdot c^2 - 0,00207 \cdot c^3, \quad (7)$$

где x — удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$;

c — весовая концентрация веществ в растворе, %.

Первые производные этих уравнений по концентрации c дают изменение электропроводности с изменением концентрации вещества в растворе:

1) для раствора сернокислого алюминия

$$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2 = 0,08550 + 0,06846 \cdot c - 0,00783 \cdot c^2; \quad (4')$$

2) для раствора едкого натра

$$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2 = 4,77130 - 0,37962 \cdot c + 0,00777 \cdot c^2; \quad (5')$$

3) для раствора серной кислоты

$$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2 = 4,38934 - 0,42488 \cdot c + 0,10623 \cdot c^2; \quad (6')$$

4) для раствора поваренной соли

$$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2 = 1,34569 + 0,01548 \cdot c - 0,00621 \cdot c^2. \quad (7')$$

Расчет погрешности производится следующим образом. По формулам (4') — (7') для каждого из растворов вычисляются изменения удельной электропроводности с изменением концентрации $\frac{dx}{dc} \cdot 10^2$.

Затем находится относительное изменение электропроводности по формуле

$$\delta_x = \frac{dx}{x} \cdot 100, \% \quad (8)$$

где x — удельная электропроводность в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, соответствующая данному значению весовой концентрации c .

По данным [2] чувствительность кондуктометрических методов с применением приборов технического класса не превышает $S = \pm 3\%$. Тогда абсолютная погрешность измерения концентрации может быть вычислена по формуле

$$\Delta c = \pm \frac{S}{\delta_x}, \text{ весовых проц.}, \quad (9)$$

а относительная погрешность — по формуле

$$\delta_c = \pm \frac{\Delta c}{c} \cdot 100, \% \quad (10)$$

Расчеты погрешностей для разных концентраций концентратомера сернокислого алюминия приведены в табл. 5.

Таблица 5

Расчет погрешностей концентратомера сернокислого алюминия, шкала 0—8 весов. проц., расчетное уравнение

$$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2 = 0,08550 + 0,06846 \cdot c - 0,00783 \cdot c^2.$$

c весов проц.	$x \cdot 10^2$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$\frac{dx}{dc} \cdot 10^2$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ Весов. проц.	$\frac{dx}{x} = \frac{dx}{dc} \cdot 100$ проц.	$\Delta c = \pm \frac{3}{\delta_x}$ Весов. проц.	$\delta_c = \pm \frac{\Delta c}{c} \cdot 100$ проц.
1	0,35	0,146	41,7	0,072	7,2
2	0,52	0,191	36,8	0,082	4,1
5	1,19	0,232	19,5	0,154	3,1
8	1,57	0,134	8,5	0,353	4,4
10	1,90	-0,013	-0,7	-4,3	-43,0

Из таблицы видно, что шкала концентратомера сернокислого алюминия должна быть ограничена пределами измерений 2—8 весовых процентов, так как при концентрации 10 весовых процентов мы находимся уже на падающей части зависимости удельной электропроводности от концентрации. При этом получается весьма большая погрешность измерения. При измерении концентраций ниже 2 весовых процентов погрешность измерения также велика.

В пределах 2—8 весовых процентов относительная погрешность будет составлять не более $\pm 4,4\%$. Если относительная погрешность от неполноты температурной компенсации не будет превышать $\pm 0,6\%$, то общая погрешность измерения концентрации сернокислого алюминия будет не более $\pm 5\%$. Расчет погрешностей для концентратомеров других растворов приведен в табл. 6.

Данные таблицы показывают, что погрешности измерения будут наибольшими у концентратомера едкого натра ($\delta_c = \pm 4,05\%$), наименьшими у концентратомера серной кислоты ($\delta_c = \pm 3,03\%$).

Таблица 6

Расчет погрешностей концентратометров регенерационных растворов

Концентрация, весов. проц.	Относительная погрешность $\delta_c = \pm \frac{\Delta c}{c} \cdot 100, \%$		
	концентратометр едкого натра	концентратометр серной кислоты	концентратометр пова- ренной соли
0,5	—	2,80	—
1,0	3,20	2,90	3,0
1,5	—	3,00	—
2,0	3,30	3,03	—
2,5	—	3,00	—
3,0	—	2,94	3,00
4,0	3,60	—	3,00
5,0	—	—	3,16
6,0	4,05	—	3,22
7,0	—	—	3,37
8,0	—	—	3,67

Если принять, что относительная погрешность от неполноты температурной компенсации будет иметь тот же порядок, что и у исследованного нами концентратомера едкого натра ($\pm 1\%$), то расчетная погрешность концентратометров для всех рассмотренных растворов будет составлять величину порядка $\pm 5\%$ от измеряемого значения концентрации при условии достаточного постоянства состава воды, идущей на разбавление растворов.

Таблица 7

Опытные определения погрешностей концентратомера едкого натра

№ опыта	Концентрация, весовых проц.		Относительная погрешность $\delta_c = \pm \frac{\Delta c}{c} \cdot 100, \%$
	показания кон- центратомера	химический анализ	
1	2,5	2,6	+3,85
2	2,5	2,4	-4,17
3	3,8	3,9	+2,57
4	3,8	3,8	0
5	3,9	4,0	+2,5
6	3,8	3,8	0
7	3,8	3,9	+2,57

Теоретические и экспериментальные исследования С. Н. Еленина [5] для автоматических дозаторов коагулянта показали, что когда солесо-

держание разбавляющей воды было довольно высоким, а дозы коагулянта сравнительно небольшими, то показания концентратомера коагулянта принимали случайный характер, не отражая истинного хода процесса коагулирования.

Для концентратомера едкого натра в производственных условиях опытным путем производилось определение погрешностей измерения. Для этого при данном показании концентратомера бралась проба раствора и химическим анализом определялась его концентрация, которая и принималась за действительное значение.

Данные одного из опытов приведены в табл. 7.

Сравнение данных табл. 7 с расчетными значениями табл. 6 для концентратомера едкого натра позволяет сделать вывод, что опытные и расчетные значения погрешностей имеют одинаковый порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Мостофин. Электрические солемеры для контроля качества пара и котловой воды. Госэнергоиздат, 1951.
2. Под редакцией В. М. Глушкова, Л. А. Кульского. Интенсификация и автоматизация процессов регулирования качества воды. Институт технической информации, Киев, 1962.
3. Справочник химика, том 3. Госхимиздат, 1952.
4. И. С. Березин, Н. П. Жидков. Методы вычислений, т. II, Физматгиз, 1960.
5. Академия Коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова. Механизация и автоматизация в коммунальном хозяйстве. Сборник научных работ, выпуск XV, СНИИ, М.-Л., 1962.