

- используемого технологического процесса и выявлять «болевые точки» конкретной технологии;
- разрабатываемого технологического процесса на этапе проектирования с дальнейшей оптимизацией технологии;
- принципиально новых технологических решений, которые находятся на стадии обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чичко А. Н., Лихоузов С. Г. Клеточно-автоматное моделирование процесса течения расплава в форме // Доклады НАН Беларуси. – 2001. – Т. 45, № 4. – С. 110–114.
2. Чичко А. Н., Дроздов Е. А. Влияние электронного строения 3d-расплавов на характеристики охлаждающегося расплава, рассчитанные на основе уравнений Навье–Стокса и Фурье–Киргофа // Вести НАН Беларуси. – 2000. – № 2. – С. 5–10.
3. Чичко А. Н., Соболев В. Ф., Лихоузов С. Г. Компьютерная система «ПроЛит» – инструмент для повышения качества // ТЭО. – 2001. – № 6. – С. 30–31.
4. Chichko A., Yatskevich V., Sobolev V. Three-dimensional computer modeling of alloys flow and foundry technology // Proceeding International conference in Bratislava «Technologia 99». – 1999. – Vol. 2. – P. 672–675.
5. Чичко А. Н., Яцкевич Ю. В. Трехмерное компьютерное моделирование охлаждения отливки и выбор питателя литниковой системы на основе уравнения теплопроводности // ИФЖ. – 1999. – Т. 72. – С. 797–801.
6. Чичко А. Н., Яцкевич Ю. В. О взаимосвязи электронного строения зародыша 3d-элемента и параметров тепловой зоны системы «расплав – зародыш» // Металлы. – 1999. – № 6. – С. 42–45.
7. Чичко А. Н., Леонтьев А. А. Компьютерное моделирование процессов нагрева тел с 3d-геометрией // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2001. – № 3. – С. 135–138.
8. Чичко А. Н., Дроздов Е. А., Чичко О. И. Трехмерное математическое моделирование термоупругих характеристик сплава в условиях многократных термических нагрузок // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2002. – № 2. – С. 111–116.
9. Чичко А. Н., Яцкевич Ю. В., Соболев В. Ф. Трехмерное математическое моделирование термонапряженного состояния стальной детали // Литье и металлургия. – 2001. – № 4. – С. 82–84.
10. Компьютерная система «ПроНПС» и трехмерное моделирование распределения температур, напряжений и углерода в процессе непрерывной разливки стали / А. Н. Чичко, Д. М. Кукуй, В. Ф. Соболев и др. // Литье и металлургия. – 2002. – № 3. – С. 21–27.
11. Чичко А. Н., Дроздов Е. А. Клеточно-автоматная модель для описания кластерообразования в Al-Si сплавах // Доклады НАН Беларуси. – 2000. – № 4.
12. Чичко А. Н., Дроздов Е. А. Новые подходы в клеточно-автоматном моделировании процесса трехмерного кластерообразования в цветных сплавах // Моделирование и информационные технологии проектирования / Институт технической кибернетики. – Мн., 2000. – С. 140–146.

УДК 621.317

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ КРИВЫХ

*Инж. ВОРОБЕЙ Р. И., канд. физ.-мат. наук ГУСЕВ О. К., канд. физ.-мат. наук КИРЕЕНКО В. П.,
асп. ТЯВЛОВСКИЙ А. К., ТЯВЛОВСКИЙ К. Л., докт. физ.-мат. наук ЯРЖЕМБИЦКИЙ В. Б.*

Белорусский национальный технический университет

Одной из ключевых задач технологического контроля на предприятиях химической, пищевой, фармацевтической и некоторых других отраслей промышленности является раздел сред, суть которого сводится к фиксации момента смены типа жидкой среды в определенной точке технологической магистрали (трубопровода), например при промывке сменяющимися моющими и нейтрализующими растворами. Как правило, в качестве определяемой среды выступают растворы кислот, щелочей, некоторых солей, синтетических моющих средств, а также чистая вода. Чем ниже порог

срабатывания сигнализатора раздела сред (т. е. чем ниже концентрация раствора, при которой возможно достоверное определение его типа), тем ниже экономические потери предприятия, связанные с несвоевременным переключением конфигурации технологических линий, сбросом в канализацию пригодных для дальнейшего использования растворов и т. д.

Очевидным способом решения данной задачи выглядит использование рН-метрии для анализа кислотности раствора. Но на реальном промышленном предприятии он неприменим: технологические среды, как правило, содержат

значительное количество примесей, дисперсных частиц, т. е. являются мутными средами. А поскольку рН-метрические электроды чувствительны к загрязнению поверхности, искажается их выходной сигнал и нарушается метрологическая исправность. Вследствие этого в промышленности большое распространение получили кондуктометрические (основанные на измерении проводимости среды) методы, а в отдельных случаях (если разделяемые среды заметно отличаются по оптической плотности, например вода и молоко) – фотометрические [1].

Кондуктометрический метод универсален, малочувствителен к наличию взвесей и эмульсий, обеспечивает высокую надежность и стабильность показаний, однако и он не лишен недостатков. Он не позволяет определять тип раствора в трубопроводе; с помощью кондуктометрии можно различить только среды с существенно (на порядок) отличающейся проводимостью, например воду и раствор щелочи, воду и раствор кислоты, но не раствор кислоты и раствор щелочи. Если помимо воды в технологической линии могут находиться растворы более одного типа, мало отличающиеся по удельной проводимости, то для определения их концентрации необходимо располагать априорной информацией о типе среды, которая должна последовать за промывкой трубопровода. Все это ограничивает применение кондуктометрических методов для решения задачи раздела сред и затрудняет автоматизацию управления технологическими процессами.

На базе НИЛ полупроводниковой техники БНТУ были проведены исследования, направленные на поиск новых физико-химических эффектов, позволяющих определять тип жидкой среды (для наиболее употребительных растворов) на основе модифицированных кондуктометрических методов.

Теоретические и экспериментальные исследования показали бесперспективность использования для этих целей интегральных характеристик проводимости. В частности, были подробно исследованы амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) двухэлектродных кондуктометрических ячеек в широком диапазоне вариаций размеров и конфигураций электродов, режимов возбуждения электродов. Обнаружено несущественное различие АЧХ для растворов различных неорганических веществ (кислот, щелочей, солей). Поскольку по абсолютной величине выходные сигналы ячейки оказались близкими для ряда веществ, использование ре-

жима анализа АЧХ, предлагаемого в [2], было признано неэффективным и не позволяющим уверенно различать большинство используемых на предприятиях жидких технологических сред.

Очевидной стала необходимость перехода к дифференциальным характеристикам проводимости. В связи с этим были проведены исследования характеристик системы электроды – электролит в неуставившихся режимах возбуждения, т. е. динамика электродных процессов. Особый интерес представлял поиск возможностей использования поляризационных эффектов для определения типа раствора в кондуктометрической ячейке.

Традиционно поляризация рассматривается как нежелательное явление, искажающее выходной сигнал кондуктометрической ячейки. Как известно, поляризация кондуктометрических электродов связана с возникновением под действием электрического поля двойного электрического слоя на границе раздела фаз «твердое тело – электролит», подобного электрическому конденсатору с большой эквивалентной емкостью (десятки микрофарад). Это делает невозможными измерения электропроводности электролитов на постоянном токе по двухэлектродной схеме и вынуждает использовать специальные покрытия электродов или повышать частоту возбуждающего напряжения с тем, чтобы свести эквивалентное сопротивление этого конденсатора к пренебрежимо малой величине. Единственно полезным практическим применением поляризационных эффектов в метрологии до настоящего времени являлось определение истинной поверхности платинированных электродов, которая оценивалась по емкости двойного дипольного слоя электродов, погруженных в стандартный раствор [3].

Исследования неуставившихся режимов возбуждения проводились на основе кондуктометрических ячеек с параллельными цилиндрическими и коаксиальными электродами площадью порядка 2 см^2 каждый. Лучшие (более стабильные) результаты были получены для ячейки с коаксиальными электродами (рис. 1). В качестве материала для электродов использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н9Т. Ячейка – проточного типа, имитирующая отрезок реального промышленного трубопровода. Напряжение на электродах изменялось по линейному закону с тем, чтобы упростить трактовку полученных результатов. Скорость изменения напряжения варьировалась от 0,01 до 1,0 В/с.

Для исследований были выбраны водные растворы едкого натра NaOH и азотной кислоты HNO_3 как наиболее типичные технологические среды, обладающие близкими интегральными характеристиками проводимости. Использовались растворы с массовыми долями (концентрациями) от 0,01 до 3,20 %, что соответствует диапазону применяемых в промышленности концентраций моющих и нейтрализующих растворов. Исследования проводились при нормальных условиях.

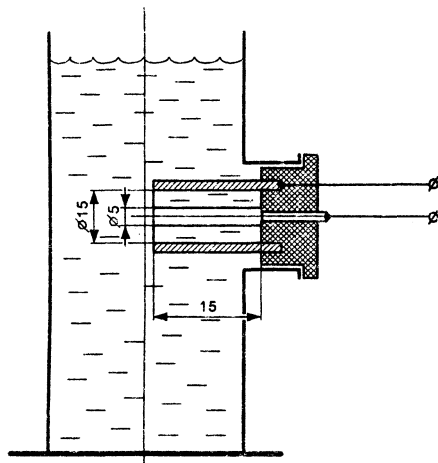


Рис. 1. Конструкция и размеры коаксиальной кондуктометрической ячейки

Традиционная физическая модель кондуктометрической ячейки представляет собой последовательное соединение активного сопротивления, соответствующего активной проводимости раствора, и конденсатора с утечкой, моделирующего двойной электрический слой (рис. 2). Эта модель удовлетворительно описывает поведение ячейки в установившемся режиме, однако при исследовании неустойчивых режимов были выявлены значительные отклонения от традиционных представлений. На рис. 3 представлен типичный вид динамической вольт-амперной характеристики (потенциодинамической кривой), полученной при подаче на электроды ячейки линейно возрастающего напряжения. Видно, что закон изменения тока не соответствует кривой заряда RC-цепочки, но и не повторяет закон изменения напряжения, что могло иметь место при пренебрежимо малом влиянии поляризации. На кривой можно выделить три четко разграниченных участка. На первом – рост напряжения на электродах от 0 до 50...100 мВ (участок I) сопровождается быстрым и линейным ростом тока через раствор; эквивалентная проводимость, соответствующая этому участку, в несколько раз превышает значения проводимости раствора, получаемые в стационарном режиме измерения.

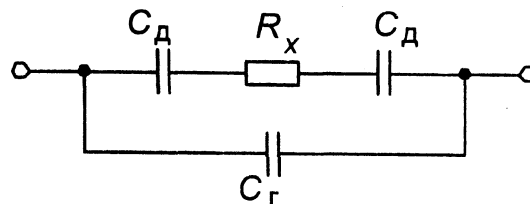


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема замещения контактной кондуктометрической ячейки: R_x – активное сопротивление раствора; C_d – емкость двойного электрического слоя; C_g – геометрическая емкость ячейки

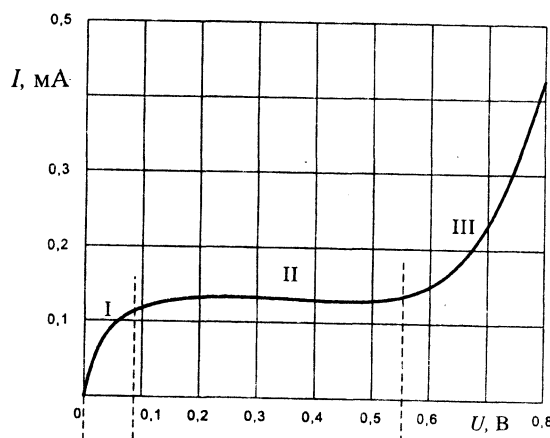


Рис. 3. Типичный вид динамической вольт-амперной характеристики (потенциодинамической кривой) кислотных и щелочных растворов при скорости развертки напряжения 0,05 В/с: I – область ионизации водорода; II – то же поляризуемости; III – то же адсорбции кислорода

Второй участок (приблизительно до 0,5...0,7 В) почти параллелен оси ординат, т. е. рост тока не наблюдается. Для растворов азотной кислоты на этом участке отмечается выраженное уменьшение тока с ростом напряжения. Отрицательный наклон потенциодинамической кривой тем больше, чем ниже концентрация раствора. В разбавленных щелочных растворах (менее 0,2 % NaOH) наблюдается та же тенденция. Длина второго участка, как и его наклон, зависит от концентрации раствора (эти величины больше для более низких концентраций).

Наконец, на третьем участке (более 0,7 В) вольт-амперная характеристика приближается к каноническому виду, т. е. наблюдается близкий к линейному рост тока при увеличении напряжения на электродах вплоть до потенциала разложения электролита.

Мы предполагаем, что подобные отклонения от традиционных закономерностей поведения кондуктометрической ячейки обусловлены влиянием поляризационных процессов на электродах, не моделируемых известной электрической схемой замещения ячейки. Видимо, различные участки потенциодинамической кривой соответствуют проявлению различных физико-химических эффектов. Однако для конкретизации детального механизма необходимы дополнительные исследования. Следует отметить, что наиболее подробный анализ кинетики поляризационных процессов дан в [3]. В частности, там рассмотрены кривые заряжения платиновых электродов в 1 н. растворе H_2SO_4 , процесс регистрации которых во многом сходен с методикой проведенного эксперимента. Тем не менее полной аналогии в данном случае не наблюдается.

Как было указано выше, в экспериментах использовались электроды из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Этот материал является практически идеально поляризуемым в щелочных и кислотных растворах, т. е. весь ток поляризации электрода относится на счет изменения структуры двойного электрического слоя (заряд/разряд двойнослойного конденсатора), а не на электрохимические реакции между материалом электрода и электролитом [3]. Таким образом, в данном случае с полным правом можно говорить об исследовании именно поляризационных процессов.

Первый участок потенциодинамической характеристики, согласно [3], соответствует ионизации адсорбированного на поверхности электрода водорода ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$). Сила тока ионизации ограничивается величиной

$$I = \frac{\partial n}{\partial t} SF, \quad (1)$$

где $\frac{\partial n}{\partial t}$ – скорость изменения числа эквивалентов водорода на единице площади электродной поверхности; S – площадь поверхности электрода; F – число Фарадея.

Из анализа кривой очевидно, что величина $\frac{\partial n}{\partial t}$ не является постоянной и увеличивается с ростом потенциала электрода. Для платиновых электродов в этой области характерны два пика, предположительно соответствующих слабым и прочносвязанным состояниям водорода, и

ненулевой начальный ток. В эксперименте на стальных электродах, напротив, наблюдался гладкий ход кривой. Пик наблюдался только при некоторых режимах возбуждения (при низких скоростях развертки напряжения), и только в конце этого участка. Возможно, это связано с методикой регистрации кривых заряда платиновых электродов, предусматривающей насыщение поверхности платины очищенным водородом и продувку раствора инертным газом. Для стальных электродов такая процедура не проводилась, поскольку подобная подготовка противоречит условиям промышленного применения электродов. Можно предположить, что рост тока на начальном участке связан с процессами диффузии растворенного водорода к электродам и его последующей ионизации, т. е. как с электрохимическими реакциями, так и с изменением концентрации водорода в приэлектродной области, тогда как начальное количество адсорбированного водорода незначительно. В этом случае мы имеем дело с комбинированной (концентрационной и электрохимической) поляризацией [3], описываемой эмпирическим уравнением Тафеля:

$$\Delta\phi = a + b \ln \left(\frac{i}{1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}} \right), \quad (2)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты; i – плотность тока поляризации электрода; $i_{\text{пр}}$ – предельная диффузионная плотность тока,

$$i_{\text{пр}} = \frac{zFc_{\text{об}}D}{\delta}, \quad (3)$$

где z – валентность иона (для водорода $z = 1$); $c_{\text{об}}$ – концентрация водорода в объеме электролита; D – коэффициент диффузии водорода; δ – толщина диффузионного слоя.

Полагая в уравнении (2) $a = 0$, получаем формулу, удовлетворительно описывающую начальный участок кривой, изображенной на рис. 3. Такое соответствие указывает на правильность предположений относительно механизма ионизации водорода на стальных электродах в пределах потенциалов электрода $\Delta\phi = 0 - 50 \dots 100$ мВ.

Второй, близкий к горизонтальному, участок – область идеальной поляризуемости, или

двойнослойная область. В ней ионизация водорода завершается, и основная доля перенесенного заряда идет на зарядение двойного электрического слоя. Если представить двойной электрический слой как конденсатор, то изменение заряда Δq на его «обкладках» будет описываться выражением

$$\Delta q = C \Delta \phi, \quad (4)$$

где C – эквивалентная емкость двойного электрического слоя; $\Delta \phi$ – изменение потенциала электрода.

Соответственно ток, протекающий при этом через раствор, равен

$$I = \frac{\Delta q}{\Delta t} = C \frac{\Delta \phi}{\Delta t}, \quad (5)$$

где $\frac{\Delta \phi}{\Delta t}$ – скорость изменения потенциала электрода.

Из (5) следует, что при $C = \text{const}$ должно выполняться и условие $I = \text{const}$, поскольку скорость развертки напряжения поддерживалась постоянной. В действительности этого не наблюдается. Медленный рост тока при увеличении напряжения можно объяснить влиянием «утечек» в конденсаторе, т. е. небольшой активной составляющей проводимости двойного электрического слоя. Обратный же наклон кривой может быть связан только с уменьшением поляризационной емкости при росте потенциала, очевидно, из-за роста кулоновских сил взаимного отталкивания между ионами, составляющими одну из «обкладок» конденсатора. Тот факт, что процесс более выражен для слабokonцентрированных растворов, содержащих меньшее количество ионов в том же объеме, можно объяснить большим влиянием активной проводимости в растворах с высокой концентрацией, «перевешивающим» уменьшение эквивалентной емкости.

Быстрый рост тока на третьем участке традиционно относят на счет окисления молекул воды и адсорбции газообразного кислорода на электроде. С точки зрения анализа типа раствора этот участок наименее интересен.

В то же время первый участок, связанный с ионизацией водорода, очевидно, будет различаться для растворов с разным pH. Это и наблюдается на практике. На рис. 4 приведены потенциодинамические кривые, полученные для растворов едкого натра NaOH (семейство

кривых 1) и азотной кислоты HNO_3 (семейство кривых 2) с концентрациями 0,03; 0,1; 0,3; 1,0; 1,5 и 3,0 % при скорости развертки напряжения 0,05 В/с. Однако, поскольку количество растворенного водорода определяется не только pH раствором, но и рядом других факторов, плохо поддающихся учету, использовать этот участок для определения кислотности среды нельзя. Значительно больший интерес представляет второй участок, определяемый емкостью двойного электрического слоя. Известно, что эта емкость определяется истинной площадью поверхности электрода и родом электролита – зарядом, размерами и подвижностью ионов и, в меньшей степени, его концентрацией. Эти параметры, к примеру, у едкого натра и азотной кислоты различны. В результате эксперимента было обнаружено, что при скоростях развертки напряжения порядка 0,05 В/с начальные участки потенциодинамических кривых для этих веществ имеют различный наклон и существенно разные значения тока на втором участке, причем приблизительно до напряжения 0,5 В области, в которых располагаются эти кривые, не пересекаются при всех использованных в эксперименте концентрациях растворов. При меньших скоростях развертки напряжения уменьшаются значения тока на втором участке характеристики и ухудшается воспроизводимость результатов. Более высокие же скорости приводят к сближению потенциодинамических характеристик растворов различных типов, очевидно, в связи с ростом доли активной составляющей полного сопротивления раствора.

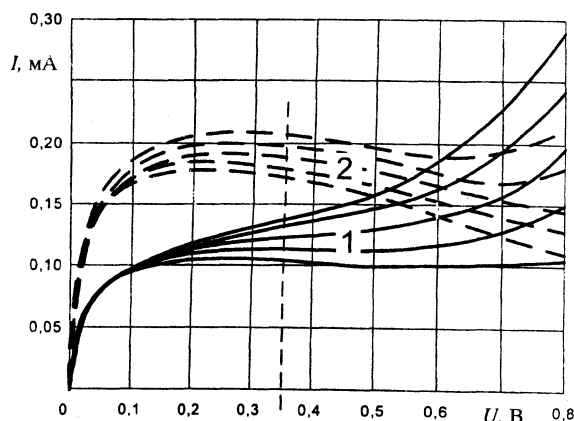


Рис. 4. Семейства потенциодинамических кривых: 1 – едкий натр NaOH; 2 – азотная кислота HNO_3

Таким образом, осуществляя с выбранной скоростью развертку напряжения на электродах

и регистрируя ток, протекающий через раствор при характеристическом напряжении U_x (например, $U_x = 0,35$ В, рис. 4), можно определить, к какому из семейств относится потенциодинамическая кривая данного раствора, и сделать вывод о его типе. Очевидно, это справедливо не только для кислоты и щелочи, но и для других веществ.

Функциональная схема устройства, реализующего данный принцип определения типа технологической среды, приведена на рис. 5. Линейно возрастающее (пилообразное) напря-

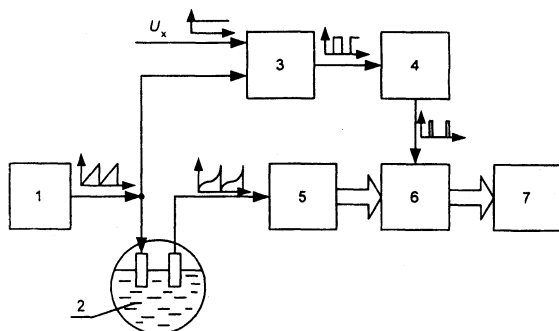


Рис. 5. Функциональная схема устройства для определения типа раствора

жение с выхода возбуждающего генератора 1 подается на электродную систему кондуктометрической ячейки 2 и один из входов порогового устройства 3. На другой вход порогового устройства подается опорное напряжение, равное характеристическому значению U_x . По достижении напряжением на электродах значения U_x устройство выдает сигнал на запуск формирователя стробирующего импульса 4. Ток кондуктометрической ячейки преобразуется в цифровой код преобразователем 5. По сигналу формирователя стробирующего импульса цифровой значение тока, соответствующее харак-

теристическому напряжению, записывается в память блока обработки цифровой информации 6, который осуществляет его сравнение с заданными значениями и определяет тип анализируемой среды. При необходимости по зарегистрированному значению тока можно оценить и концентрацию раствора, однако большую точность ее определения обеспечит комбинация данного способа с традиционной кондуктометрией.

ВЫВОД

В результате проведенных исследований разработаны новые методы определения типа и измерения концентрации растворов азотной кислоты и едкого натра, отличающиеся возможностью промышленного применения в условиях сильнодисперсных загрязненных жидких сред. Разработанные методы реализованы в новых средствах измерений концентрации моющих растворов азотной кислоты и едкого натра в трубопроводах молокоперерабатывающих предприятий, обеспечивающих повышение точности измерений концентрации:

- приборе технологического контроля кислотных и щелочных сред ИКР-М ТУ РБ 02071906.001–94 (модификация 2000 г.);
- анализаторе типа раствора АТР ТУ РБ 02071906.013–98.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брусиловский Л. П., Вайнберг А. Я. Приборы технологического контроля в молочной промышленности: Справ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1990. – 288 с.
2. А. с. 1770875 СССР, МКИ G 01 № 27/00 / Бюл. № 39. – 1992.
3. Грилихес М. С., Филановский Б. К. Контактная кондуктометрия: Теория и практика метода. – Л.: Химия, 1980. – 176 с.