

## ПЕРВИЧНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ

**О.К.Гусев**, кандидат технических наук, Белорусский национальный технический университет;  
**Ю.С.Марцынкевич**, аспирант кафедры СМИС

При проектировании средств технологического контроля жидких сред, реализующих кондуктометрический метод измерения, особое значение для обеспечения минимальной погрешности измерения прибора имеет правильный выбор конструкции первичного преобразователя (кондуктометрической ячейки).

Можно выделить два основных источника погрешности кондуктометрической ячейки:

1). Образование двойного дипольного слоя на границе раздела "металл-электролит" (поляризация электродов), что приводит к уменьшению напряженности электрического поля между электродами и соответствующему уменьшению силы тока, протекающего через кондуктометрическую ячейку.

2). Сопротивление подводящих проводов и разъемов, которое по порядку величины может соответствовать сопротивлению раствора между электродами ячейки, что приводит к искажению градуировочной характеристики ячейки.

Следует отметить, что способы уменьшения этих двух погрешностей находятся в определенном противоречии. Так, свести к минимуму влияние сопротивления подводящих проводов и разъемов можно только за счет увеличения полного сопротивления раствора  $R$  между электродами ячейки. Этого можно добиться, используя ячейку с большой постоянной  $k$ , поскольку сопротивление  $R$  связано с удельной

проводимостью раствора  $\chi$  соотношением

$$R = k \cdot \frac{1}{\chi}$$

Увеличение постоянной  $k$  достигается увеличением эффективного расстояния между электродами вдоль силовых линий электрического поля  $l$  и уменьшением эффективной площади сечения ячейки  $S$ . Однако, в случае приборов промышленного назначения, этот путь наталкивается на серьезные ограничения. Не следует забывать, что кондуктометрическая ячейка включает в себя два основных элемента: электродную систему и сосуд, в который эта система помещена, причем величины  $l$  и  $S$  определяются параметрами обоих этих элементов. Задача же технологического контроля заключается в измерении удельной проводимости или концентрации раствора электролита непосредственно в трубопроводе технологической линии. Таким образом, внешние размеры и конфигурация ячейки, как правило, жестко заданы (сечения трубопроводов и размеры присоединительных элементов стандартизованы и не могут быть произвольно изменены). Следовательно, эффективная площадь  $S$  может быть в определенных пределах изменена только за счет изменения активной поверхности электродов и, в некоторой степени, их

конфигурации (коаксиальные датчики). Величина  $l$  ограничена тем, что межэлектродное расстояние не должно превышать расстояния между электродом и стенкой ячейки (трубопровода); в противном случае значительная часть силовых линий электрического поля будет замыкаться через проводящие стенки трубопровода и вместо увеличения величины  $k$  будет наблюдаться ее уменьшение. Кроме того,  $k$  в этом случае будет зависеть от позиционирования датчика в трубопроводе, что исключает возможность сколь-либо точных кондуктометрических измерений.

В то же время уменьшение активной поверхности электродов приводит, при прочих равных условиях, к увеличению напряженности электрического поля в приэлектродной области. Это в свою очередь способствует усилению поляризационных эффектов, т. е. проявлению первого из указанных источников погрешности, одним из традиционных способов минимизации которого как раз и является увеличение активной поверхности электродов (за счет использования пористых материалов или покрытий – углерода, платиновой черни и т. п.). Следовательно, необходимо определить некоторую оптимальную площадь поверхности электродов, при которой может быть обеспечено приемлемое значение  $k$ , и при этом поляризационная погрешность также будет находиться в допустимых пределах. При этом если сопротивление подводющих проводов и разъемов нетрудно оценить количественно, то теоретический расчет поляризационной составляющей погрешности представляет собой чрезвычайно сложную задачу.

Тем не менее, анализируя форму экспериментально полученной амплитудно-

частотной характеристики (АЧХ) кондуктометрической ячейки, можно количественно оценить минимальное значение рабочей частоты для данной конструкции ячейки (и данных анализируемых растворов). Поскольку эквивалентная схема кондуктометрической ячейки представляет собой активное сопротивление (сопротивление раствора), последовательно с которым включен конденсатор с утечкой, представляющий двойной дипольный слой, то при достаточно высокой частоте напряжения импеданс этого конденсатора становится пренебрежимо малым в сравнении с активным сопротивлением. Однако, при неудачно выбранной конструкции ячейки, эта "граничная" частота может оказаться слишком велика, что не позволит реализовать этот способ снижения поляризационной погрешности без использования дорогостоящей высокочастотной элементной базы.

Исходя из этого были проведены экспериментальные исследования зависимости амплитудно-частотных характеристик кондуктометрической ячейки от ее конструктивных параметров. Для исследования использовался сосуд объемом 1 л (с тем, чтобы исключить влияние стенок сосуда). В качестве материала для электродов ячейки была выбрана сталь 12Х18Н9Т, что связано со специфическими условиями работы технологического оборудования: так, наличие в технологическом растворе взвеси дисперсных частиц исключает возможность использования электродов с шероховатой или пористой поверхностью (к примеру, углеродных), а высокая химическая активность раствора предполагает применение коррозионно-стойких материалов, из которых оптимальным является нержавеющая сталь,

как практически идеально поляризуемый металл [1]. Исследования проводились для кондуктометрических ячеек с плоскими параллельными электродами с различной площадью и расстоянием между ними; кроме того, исследовались ячейка с цилиндрическими электродами и ячейка коаксиального типа. Исходя из требуемого диапазона измерений (удельные проводимости используемых растворов составляют порядка  $1 \dots 100$  мСм/см) и сопротивления присоединительных проводов и разъемов (около  $0,2$  Ом) было определено желаемое значение  $k \geq 0,1$  см<sup>-1</sup>. Для ячеек с плоскими параллельными электродами значение постоянной можно приближенно оценить по формуле

$$k \leq \frac{d}{S}$$

где  $d$  – расстояние между электродами;  
 $S$  – площадь активной поверхности электрода.

Точному расчету препятствует сложность учета краевых эффектов, приводящих, особенно при больших (относительно размеров электродов) значениях  $d$ , что приводит к значительному (иногда в несколько раз) уменьшению  $k$  по сравнению с расчетным значением.

По результатам калибровки ячеек с цилиндрическими и коаксиальными электродами по образцовым растворам хлористого калия [2] в обоих случаях было получено значение  $k \approx 0,2$  см<sup>-1</sup>.

Для каждой конфигурации кондуктометрической ячейки определялись АЧХ при заполнении сосуда водными растворами азотной кислоты с концентрацией  $0,26$ ;  $0,53$ ;  $0,84$ ;  $1,26$ ;  $1,80$  и  $2,52$  % HNO<sub>3</sub>, что соответствует диапазону concentra-

ций реально используемых в технологических процессах растворов. Амплитуда напряжения на электродах ячейки составляла  $50$  мВ, частота варьировалась в пределах  $10$  Гц –  $100$  кГц (в соответствии с возможностями использовавшейся элементной и приборной базы). Выходной ток кондуктометрической ячейки предварительно усиливался для удобства регистрации; линейность работы усилителя проверялась подключением вместо ячейки активного сопротивления постоянного резистора.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1 – 3.

Как и следовало ожидать, для системы с прямоугольными электродами минимальная рабочая частота, определяемая переходом от наклонного к горизонтальному участку АЧХ ячейки, уменьшается с ростом площади электродов и расстояния между ними. Однако при приемлемых габаритах ячейки достичь горизонтального участка АЧХ в пределах частот, меньших или равных  $1$  МГц, оказывается невозможно. На примере рис. 1, г хорошо видно, что логарифм граничной частоты практически пропорционален концентрации заполняющего ячейку раствора. Таким образом, при измерении растворов малой концентрации можно использовать более низкие рабочие частоты либо кондуктометрические ячейки с меньшими линейными размерами. Следует отметить, что "горизонтальный" участок АЧХ в данном случае также имеет довольно значительный наклон, т. е. сигнал ячейки в любом случае будет обладать частотной дисперсией.

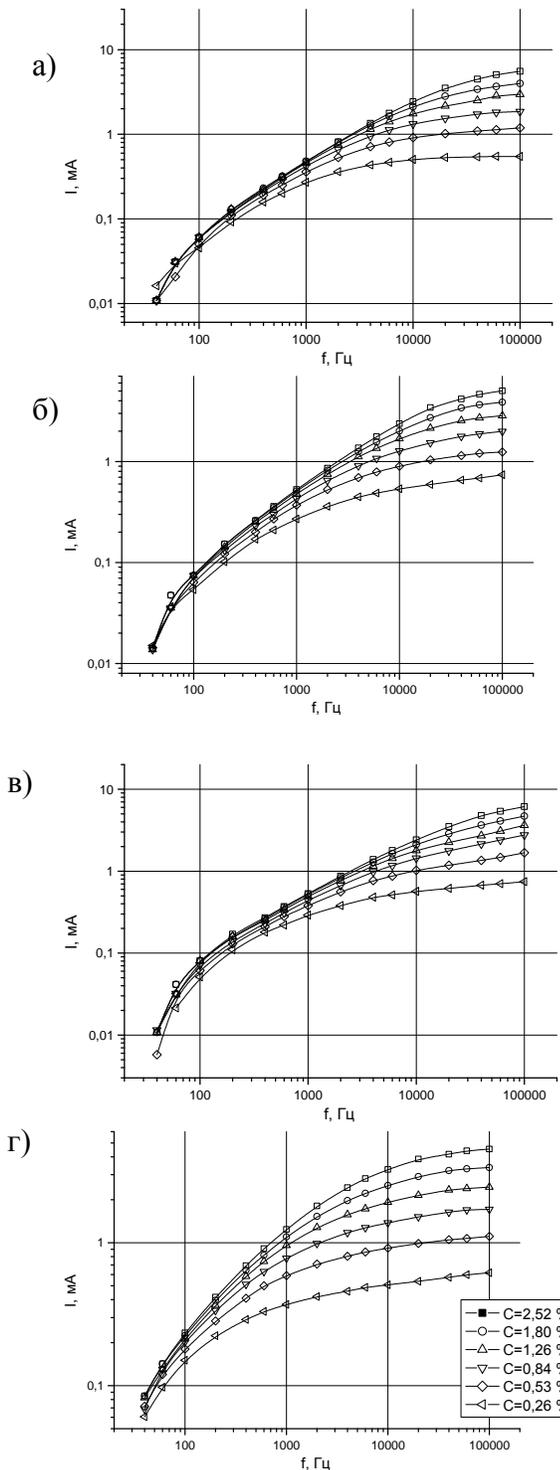


Рис. 1. АЧХ кондуктометрических ячеек с плоскими параллельными электродами: а)  $d = 1,3$  см,  $S = 0,016$  см<sup>2</sup>; б)  $d = 1,3$  см,  $S = 0,6$  см<sup>2</sup>; в)  $d = 7,3$  см,  $S = 0,016$  см<sup>2</sup>; г)  $d = 7,3$  см,  $S = 0,6$  см<sup>2</sup>

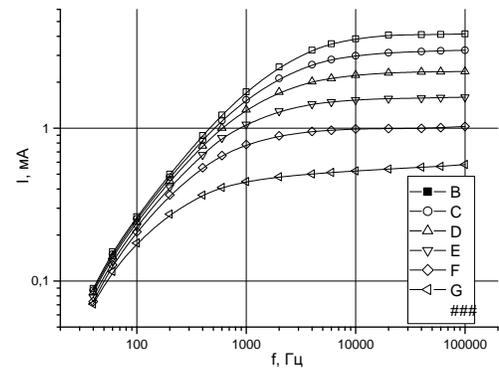


Рис. 2. АЧХ кондуктометрической ячейки с цилиндрическими электродами,  $k = 0,2$  см<sup>-1</sup>

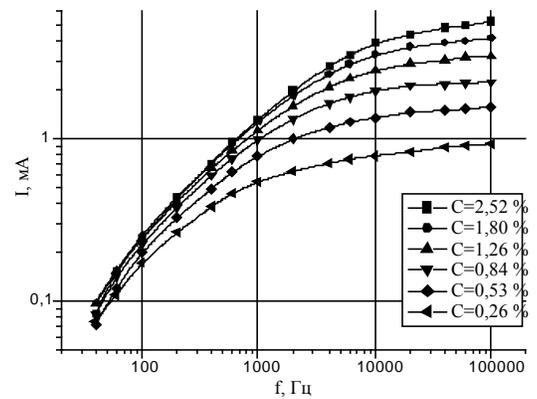


Рис. 3. АЧХ кондуктометрической ячейки с коаксиальными электродами,  $k = 0,2$  см<sup>-1</sup>

Значительно лучшие результаты были получены для ячеек с цилиндрическими (рис. 2) и коаксиальными (рис. 3) электродами. Можно видеть, что при одном и том же значении  $k$  АЧХ кондуктометрической ячейки с цилиндрическими электродами характеризуются более резким переходом от наклонного участка к горизонтальному, а также меньшей частотной дисперсией в пределах горизонтального участка и несколько меньшими граничными частотами. Исходя из полученных результатов для использования в приборах технологического контроля промышленного назначения была выбрана кондуктометрическая ячейка с параллельными цилиндрическими электродами и постоянной  $k = 0,2$  см<sup>-1</sup>.

Рабочая частота измерительного напряжения определена равной 32 кГц по условию минимизации частотной дисперсии.

### **Л и т е р а т у р а**

1. Грилихес М. С., Филановский Б. К. Контактная кондуктометрия: Теория и практика метода. – Л.: Химия, 1980. – 176 с., ил.
2. ГОСТ 8.354-85. ГСИ. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки.