

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЯ pH В СМЕСИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Воробей Р.И., Гусев О.К.

The model of non-straight method of pH factor measurement in acid-alkali mixture based on measurement of material quantity in separate components of mixture is described. Mathematical model allows us to calculate tolerable meanings of metrological characteristics of measurement channels and technical characteristics of the object of measurement (i. e. volumes and concentrations of mixing solutions).

Analysis held in this work allows us to consider that conductivity measurement method for the determination of the pH factor in acid-alkali mixture can be used for the automatization of the process of neutralization of acid and alkali washing processing wastes of industrial plants for which traditional pH -measuring methods are not available because of large amount of disperse deteriorations in objects of measurement.

Особое внимание при подготовке специалистов в технических областях должно уделяться вопросам разработки методов измерений параметров исследуемых, создаваемых или используемых объектов.

Предприятия ряда отраслей промышленности, в частности, предприятия молокопереработки, для санитарной обработки трубопроводных линий и аппаратов используют водные растворы щелочи ($NaOH$) и кислоты (HNO_3). После проведения цикла мойки предприятия непригодная для дальнейшего использования часть раствора требуют утилизации в соответствии со все ужесточающимися требованиями нормативных документов Госсанэпиднадзора. Так, показатель pH сточных вод предприятия должен находиться в пределах от 6 до 9. Для удовлетворения этим требованиям заводы должны оснащаться станциями нейтрализации, работающими в автоматическом режиме [1]. Для автоматического контроля pH в емкостях нейтрализации существующих станций используют потенциометрические pH -метры промышленного типа, в качестве датчиков использующие стеклянные электроды. Точность контроля pH , а следовательно и управления процессом нейтрализации, в этом случае ограничивается несколькими факторами, среди которых следующие:

растворы, требующие нейтрализации, содержат примеси, не влияющие непосредственно на показание pH , однако образующие пленочные отложения на поверхности мембран стеклянных электродов. Это приводит к росту погрешности измерений с течением времени и необходимости частого технического обслуживания электродов или применения специальных механизмов с приводом для очистки электродов.

в процессе нейтрализации происходит образование солей металлов, концентрация которых возрастает с приближением раствора к нейтральному. Наличие солей также приводит к увеличению погрешности измерений.

Указанные факторы снижают надежность и точность контроля pH в процессе нейтрализации промышленных стоков. На практике это проявлялось в том, что работоспособные в автоматическом режиме станции нейтрализации стоков сани-

тарной обработки молокоперерабатывающих предприятий к моменту постановки данной работы либо отсутствовали, либо работали в особых режимах, при которых обеспечивалась ограниченное содержание пленкообразующих примесей в нейтрализуемых смесях.

Это выдвигает задачу разработки новых методов контроля показателей pH в процессе осуществления нейтрализации, и их реализации в автоматических измерительных системах. Наиболее перспективным в этом отношении является метод, основанный на кондуктометрических измерениях параметров растворов электролитов.

Целью настоящей работы являлась разработка модели кондуктометрического метода определения показателей pH в смеси водных растворов сильных кислот и сильных щелочей применительно к процессам нейтрализации непригодных и отработанных стоков санитарной обработки.

Метод заключается в том, что организуется предварительный сбор в отдельных емкостях непригодных растворов щелочи и кислоты без их смешивания и частичной нейтрализации. Массовая доля щелочи и кислоты в собранных водных растворах определяется кондуктометрическим методом, а их объем — промышленным расходомером. На основе полученной измерительной информации осуществляется расчет (косвенное измерение) показателей pH смеси или других параметров смешиваемых растворов, необходимых для автоматического управления достижением заданного значения pH .

Отметим, что, по условиям техпроцесса, количество собранного на нейтрализацию раствора щелочи многократно превышает количество раствора кислоты. Поэтому процесс нейтрализации заключается в добавлении водного раствора кислоты в собранный раствор щелочи. Процесс нейтрализации в этом случае можно представить следующим образом (рис.1):

1) В емкость нейтрализации набирают определенную массу щелочного раствора из накопительной емкости.

2) В процессе накопления раствора щелочи осуществляют контроль объема раствора расходомером Р.

3) Кондуктометрическим методом, с помощью измерителя концентрации ИК, определяют концентрацию щелочи в емкости нейтрализации.

4) Расчетным путем определяют массу водного раствора кислоты определенной концентрации, добавление которой в емкость нейтрализации приведет к получению требуемого значения pH смеси, удовлетворяющего нормам Госсанэпиднадзора по сточным водам.

5) По результатам расчета осуществляют автоматическое управление нейтрализацией, в процессе которого объем добавленной кислоты контролируют расходомером, а концентрацию — кондуктометрическим измерителем ИК.

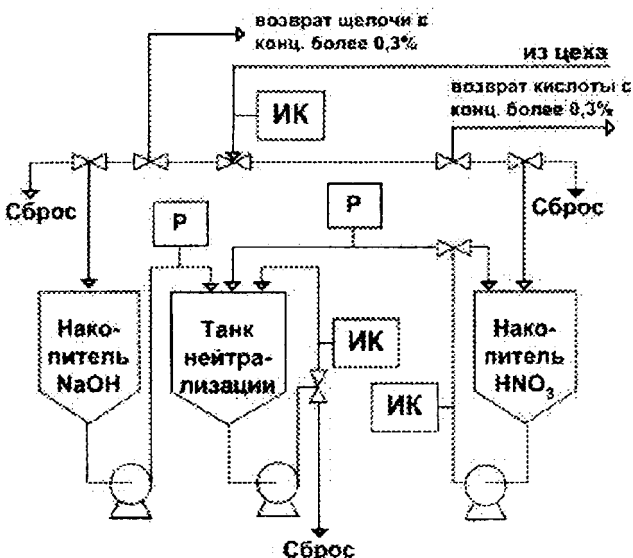


Рис.1 Блок-схема станции нейтрализации.

ИК — измеритель концентрации; P — расходомер

В общем случае, масса раствора кислоты, добавление которой в нейтразуемый раствор щелочи обеспечивает требуемое значение показателя pH смеси, определяется зависимостью:

$$M_x = f(M_{щ}, C_{щ}, C_x, pH) \quad (1)$$

где M_x — масса добавленного раствора кислоты выраженная в килограммах; $M_{щ}$ — масса раствора щелочи в емкости нейтрализации; $C_{щ}$ — концентрация (массовая доля) щелочи в собранном растворе, выраженная в процентах; C_x — концентрация (массовая доля) добавленной кислоты выраженная в процентах.

Проведя анализ условий ионного равновесия [2] в смеси растворов кислоты и щелочи, получаем:

$$M_x = M_{щ} \frac{A_{pH} C_{щ} - \frac{1}{1 + 0,009 C_{щ}}}{\frac{40}{63} A_{pH} C_x + \frac{1}{1 + 0,004 C_x}} \quad (2)$$

где $A_{pH} = 10^{(14 - \lg 4 - pH)}$.

Исходя из нормативных документов Минздрава РБ по санитарной обработке молокоперераба-

тывающих предприятий, концентрации рабочих растворов щелочи и кислоты составляют 1...1,5 % и 0,8...1,2 % соответственно, при этом концентрация растворов, подлежащих нейтрализации, не превышает 0,2 %. Объемы емкостей для нейтрализации составляют, как правило, 5... 15 м³.

Для практической реализации предложенной модели нейтрализации оценим области допустимых значений $C_{щ}$, C_x , $M_{щ}$ и M_x и погрешности, с которой необходимо их измерять, для получения требуемого значения показателя pH смеси в интервале 6...9. Для этого, используя выражение (2), рассчитаем изменение каждого из четырех параметров $\Delta C_{щ}$, ΔC_x , $\Delta M_{щ}$ и ΔM_x , при которых pH изменяется на единицу, для любых соответствующих технологическому процессу нейтрализации значениях остальных трех параметров. Получим систему из четырех уравнений:

$$\Delta M_{x_{\alpha \rightarrow \alpha+1}} = \frac{9}{A_{\alpha}} \frac{1}{(0,63)^2} \frac{C_{щ} + 0,63 C_x}{C_x^2} M_{щ} \quad (3)$$

$$\Delta M_{щ_{\alpha \rightarrow \alpha+1}} = -\frac{9}{A_{\alpha}} \frac{C_{щ} + 0,63 C_x}{C_x^2} M_x \quad (4)$$

$$\Delta C_{x_{\alpha \rightarrow \alpha+1}} = \frac{9}{A_{\alpha}} \frac{1}{0,63} \left(\frac{M_{щ}}{M_x} + 1 \right) \quad (5)$$

$$\Delta C_{щ_{\alpha \rightarrow \alpha+1}} = -\frac{9}{A_{\alpha}} \left(1 + \frac{M_x}{M_{щ}} \right) \quad (6)$$

где α — значение pH смеси после нейтрализации.

Так как допустимый интервал по pH нейтрализованного раствора составляет от 6 до 9, а процесс нейтрализации заключается в добавлении раствора кислоты в раствор щелочи, целесообразно оценить величины изменений параметров $\Delta M_{щ}$, ΔM_x , $\Delta C_{щ}$ и ΔC_x , приводящих к изменению pH от 7 до 9. Тогда, если абсолютная погрешность измерений концентраций и объемов кислот и щелочей не будет превышать рассчитанных значений данных параметров, можно ожидать, что показатель pH смеси после нейтрализации будет находиться в интервале 6 — 9. Система уравнений в этом случае примет вид:

$$\Delta M_{x_{7 \rightarrow 9}} = \frac{9}{(0,63)^2} \frac{C_{щ} + 0,63 C_x}{C_x^2} M_{щ} (A_7^{-1} + A_8^{-1}) \quad (7)$$

$$\Delta M_{щ_{7 \rightarrow 9}} = -\frac{9(C_{щ} + 0,63 C_x)}{C_x^2} M_x (A_7^{-1} + A_8^{-1}) \quad (8)$$

$$\Delta C_{x_{7 \rightarrow 9}} = \frac{9}{0,63} \left(\frac{M_{щ}}{M_x} + 1 \right) (A_7^{-1} + A_8^{-1}) \quad (9)$$

$$\Delta C_{щ_{7 \rightarrow 9}} = -9 \left(1 + \frac{M_x}{M_{щ}} \right) (A_7^{-1} + A_8^{-1}) \quad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) найдем область допустимых значений M_x , $M_{щ}$, для которых ΔC_x и $\Delta C_{щ}$

могут быть больше либо равны $1 \cdot 10^{-4}$ %, что удовлетворяет области значений концентрации, автоматически регулируемых с помощью измерителя концентрации ИК рис.1. Графическое решение этой задачи для выбранных значений ΔC_x и $\Delta C_{щ}$ приведено на рис. 3. (область допустимых значений M_k и $M_{щ}$ заштрихована). Если в емкость для нейтрализации набрать массу щелочи равную $4 \cdot 10^3$ кг. то, согласно рис. 3, масса кислоты для нейтрализации должна находиться в интервале $5 \cdot 10^3$ — $9 \cdot 10^3$ кг, при этом абсолютная погрешность определения концентрации должна быть не более $1 \cdot 10^{-4}$ %.

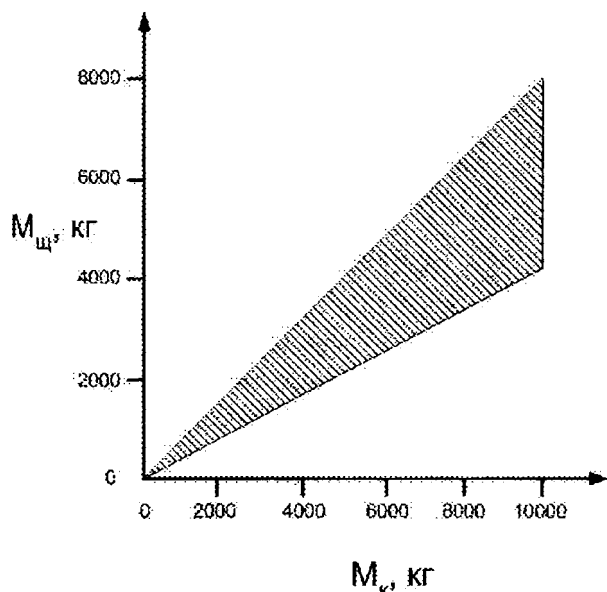


Рис.2 Область допустимых значений масс растворов нейтрализуемой щелочи и добавленной кислоты, концентрация которых измерена с абсолютной погрешностью $1 \cdot 10^{-4}$ %

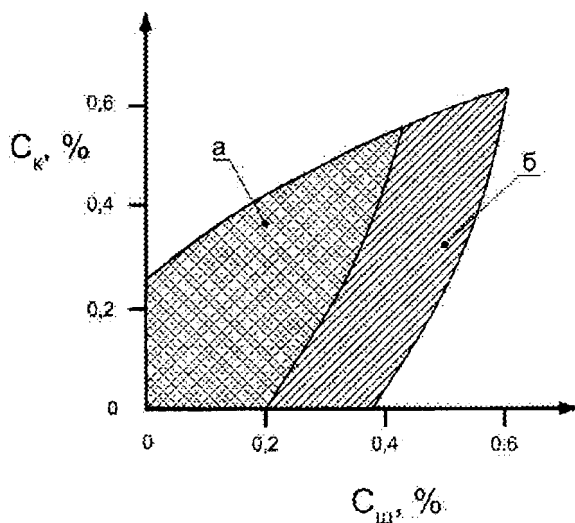


Рис. 3 Область допустимых значений концентраций C_x и $C_{щ}$ растворов щелочи массой $4 \cdot 10^3$ кг. и кислоты — $5 \cdot 10^3$ и $9 \cdot 10^3$ кг., для которых масса измерена с погрешностью 1 кг . а — $M_x = 5 \cdot 10^3$ кг.; б — $M_x = 9 \cdot 10^3$ кг.

Из уравнений 7 и 8 найдем область допустимых значений C_x и $C_{щ}$ для которых ΔM_k и $\Delta M_{щ}$ могут быть больше либо равны 1 кг, что соответствует абсолютной погрешности современных промышленных расходомеров. Расчет проведем для $M_{щ} = 4 \cdot 10^3$ кг и крайних точек интервала M_k , равных $5 \cdot 10^3$ кг и $9 \cdot 10^3$ кг. Графическое решение данных уравнений для выбранных параметров приведено на рис. 4, где а — область допустимых значений при $M_x = 5 \cdot 10^3$ кг, б — при $M_x = 9 \cdot 10^3$ кг.

Таким образом кондуктометрические измерители концентрации щелочных и кислотных растворов должны иметь абсолютную погрешность измерения (либо дискретность регулирования) концентрации в диапазоне $0 \dots 0,23$ % не более $1 \cdot 10^{-4}$ % а расходомеры, определяющие массу смешиваемых растворов, погрешность не более 1 кг. Тогда, при условии, что $4 \cdot 10^3$ кг нейтрализуемого щелочного раствора с концентрацией не более 0,2% будет смешиваться с рассчитанной по формуле (2) массой кислоты с концентрацией не более 0,23%, и данная расчетная масса кислоты попадает в интервал $5 \cdot 10^3 \dots 9 \cdot 10^3$ кг, то pH смеси будет находиться в интервале 7...9.

Выводы

Проведенный в работе анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Кондуктометрический метод измерения показателей pH смеси кислот и щелочей применим для автоматизации процесса нейтрализации стоков санитарной обработки перерабатывающих предприятий.

2. Разработана модель кондуктометрического метода измерений показателя pH смеси растворов кислот и щелочей, позволяющая производить расчет допустимых значений метрологических характеристик измерительных каналов и технические характеристики элементов системы нейтрализации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Брусиловский Л.П., Вайнберг А.Я. Приборы технологического контроля в молочной промышленности: Справочник — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Аргпромиздат, 1990. — 288 с.; ил.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1969. — 639 с.; ил.
3. Кантере В.М., Казаков А.В., Кулаков М.В. Потенциометрические и титрометрические приборы. — М.: Машиностроение, 1970, — 304 с.; ил.