



ISSN 1815-4840

Himičeskaâ tehnologiâ. Kontrol' i upravlenie

**CHEMICAL TECHNOLOGY.
CONTROL AND MANAGEMENT**

2019, №1 (85) pp.29-33

International scientific and technical journal
journal homepage: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/>

Since 2005

УДК 006.91

A.A.BEGUNOV (RUSSIA), B.M.AKHMEDOV, R.A.IBRAGIMOV**MEASUREMENT TECHNIQUE FOR DETERMINING PRODUCT INDICATORS BY
MEASURING MEASURING CELLS**

Маҳсулотларнинг миқдорий ва сифат кўрсаткичларини аниқлаш учун ўлчаши ячейкалари ёрдамида ўлчаши усули кўриб чиқилган. Газли муҳит компонентлари таркибини аниқлаш учун сорбцион-гравиметрик ўлчаши усулини қўллаш таҳлили амалга оширилган. Газларнинг зичлигини ўлчаши натижаларининг кузатувчанлиги мисоли таърифланган ҳамда сорбтив массасини ўлчаши усули баён этилиб ушбу усулнинг мавжуд бўлган хатоликлари кўриб чиқилган.

Калим сўзлар: ўлчаши натижасининг кузатувчанлиги, маҳсулот кўрсаткичи, ўлчаши усули, ячейка, сорбент, сорбтив.

Рассмотрена методика измерений с помощью измерительных ячеек для количественного и качественного определения показателей продуктов. Про анализировано применение сорбционно-гравиметрического метода измерений для определения содержания компонентов газовых сред. Описан анализа пример воспроизводимости результатов измерений плотности газа, а также изложена методика измерений массы сорбтива и рассмотрены возможные погрешности этой методики.

Ключевые слова: показатель продукции, методика измерений, ячейка, сорбент, сорбтив.

The method of measurements with the help of measuring cells for quantitative and qualitative determination of product parameters is considered. The application of sorption-gravimetric measurement method for determination of gas media components content is analyzed. An example of reproducibility of gas density measurement results is described, as well as a technique for measuring the mass of the sorbent and possible errors of this technique are considered.

Key words: reproducibility of measurement results, product indicator, measurement technique, cell, sorbent, sorbtiv.

В научно–исследовательских лабораториях для анализа содержания компонентов (воды, аммиака, сероводорода, оксида углерода, углекислого газа и др.) в разнообразных газообразных средах широко применяют сорбционно–гравиметрический метод измерений. Это связано с его относительной простотой и дешевизной реализации, так как измерительное устройство, состоящее из двух основных узлов: блока отделения, накопления и измерения массы анализируемого компонента – сорбтива (сорбционной ячейки) и блока аккумуляции и измерения массы анализируемой пробы) – разрабатывает и изготавливает исследователь, исходя из собственных предпочтений. Метод обладает потенциально высокой точностью результатов измерений массы обоих компонентов квазибинарной анализируемой смеси. Однако только при надлежащем метрологическом обосновании всех элементов измерительной системы можно получить результаты с требуемой высокой точностью. Метрологические основы конструкции блока и прецизионной методики измерения массы газа рассмотрены в работах [1-3].

Методика измерений. Ячейки могут быть использованы в двух режимах: конденсационном (когда последовательно соединяют конденсационную и сорбционную ячейки, а $m_B = m_B^K + m_B^C$) и сорбционном (при котором две сорбционные ячейки соединяют последовательно, $m_B = m_{B1}^C + m_{B2}^C$, где m_B^K , m_B^C – масса конденсированной и сорбированной воды соответственно).

Определение массы – основной вид измерений в аналитике. Часто к нему относятся достаточно поверхностно, хотя его надлежащее исполнение значительным образом влияет на точность получаемого результата. Массу измеряют двумя методами: прямым (сравнивают массу объекта с массой гирь) и косвенным или дифференцированным (изменения массы объекта сравнивают с массой гирь). На этой основе разработано несколько методик, таких как, Менделеева, Гаусса, Барда и др.; однако все они не в полной мере эффективны в аналитике. Последняя отличается, во-первых, существенной разностью значений фактической плотности гирь и объекта измерений (в данном случае воды и сорбционной ячейки), во-вторых, длительностью процесса накопления сорбтива. Поэтому при прецизионных измерениях необходимо принимать во внимание такие факторы, как аэростатическая сила, нестабильность весов и масса брутто ячейки, возникающих из-за запыления и сорбционных эффектов на поверхности. С учетом этих моментов разработана оригинальная методика измерения массы в указанных условиях, примененная в [4-6] и направленная на максимальную компенсацию возможных влияющих факторов. В данной методике (в отличие от классических методов, где участвуют два предмета – измеряемый объект и гири, и от известных методов точного взвешивания, использующих измеряемый и тарный объекты и гири) применяется четыре предмета – измеряемый, тарный и вспомогательный объекты и гири. Эти объекты максимально идентичны, но рабочим является только первый. Методика одинаково применима и к рычажным весам с накладными гирями и к электронным, поскольку последние все равно градуируют накладными гирями. Сущность методики измерения определяется из ее математического описания [7-9].

В случае равноплечих весов уравнения равновесия до сорбции воды и после (в предположении изменения всех компонентов объекта измерения) следующие:

$$m_{я1} - V_{я2}\rho_1 + m_{C1} + m_{Г1} + m_{ГП1} - V_{ГП1}\rho_1 = m_{Т1} - V_{Г1}\rho_1, \quad (1)$$

$$m_{я2} - V_{я2}\rho_2 + m_{C2} + m_{Г2} - V_{ГП2}\rho_2 + m_{C.B} = m_{Т2} - V_{Т2}\rho_2, \quad (2)$$

где m – масса; V – объем; ρ – плотность окружающего воздуха; индексы соответствуют ячейке, сорбенту, газу в ячейке, сорбированной воде, гирям, таре; 1, 2 – начальное и конечное взвешивания.

Вычтем (2) из (1) и после некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} & (m_{я2} - m_{я1}) - (m_{Т2} - m_{Т1}) + (V_{я1}\rho_1 - V_{Т1}\rho_1) - (V_{я2}\rho_2 - V_{Т2}\rho_2) + \\ & + (m_{C2} - m_{C1}) + (m_{Г2} - m_{Г1}) + (m_{ГП2} - m_{ГП1}) - (V_{ГП2}\rho_2 - V_{ГП1}\rho_1) = m_B \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3) можно считать $(m_{я2} - m_{Т2}) = (m_{я1} - m_{Т1})$, поскольку в качестве тары применены ячейки, идентичные рабочим, а изменения их массы обусловлены нестабильностью весов, загрязнением, влаж обменом на поверхности и т. д. Тогда

$$\begin{aligned} m_B = & (m_{ГП2} - m_{ГП1}) + (m_{C2} - m_{C1}) + (m_{Г2} - m_{Г1}) + \\ & + (V_{я1} - V_{Т1})\rho_1 + (V_{я2} - V_{Т2})\rho_2 + (V_{ГП1}\rho_1 - V_{ГП2}\rho_2). \end{aligned}$$

Так как $(V_{Т2} - V_{я2}) = (V_{Т1} - V_{я1})$, то $(V_{я1} - V_{Т1})\rho_1 + (V_{я2} - V_{Т2})\rho_2 = (V_{Т} - V_{я})(\rho_2 - \rho_1)$ откуда

$$m_B = (m_{ГП2} - m_{ГП1}) + (m_{C2} - m_{C1}) + (m_{Г2} - m_{Г1}) + (V_{Т} - V_{я})(\rho_2 - \rho_1) + (V_{ГП1}\rho_1 - V_{ГП2}\rho_2)$$

На безрычажных весах массу ячейки и тары до сорбции воды измеряют как

$$m_{я1} - V_{я1}\rho_1 + m_{C1} + m_{Г1} = m_{ГП1}^Я - V_{ГП1}^Я\rho_1, \quad (4)$$

$$m_{Т1} - V_{Т1}\rho_1 = m_{ГП1}^Т - V_{ГП1}^Т\rho_1. \quad (5)$$

Вычтем (10) из (9) и получим

$$m_{я1} - V_{я1}\rho_1 + m_{C1} + m_{Г1} - m_{Т1} + V_{Т1}\rho_1 = m_{ГП1}^Я - V_{ГП1}^Я\rho_1 - m_{ГП1}^Т + V_{ГП1}^Т\rho_1 \quad (6)$$

где $m_{ГР1}^Я, m_{ГР1}^T$ показания весов при взвешивании ячейки и тары, соответственно; $V_{ГР1}^Я\rho_1, V_{ГР1}^T$ – объем гирь при взвешивании ячейки и тары, соответственно.

Массу ячейки и тары после сорбции воды определяют следующим образом:

$$m_{Я2} - V_{Я2}\rho_2 + m_{C2} + m_{Г2} - m_{B1} = m_{ГР2}^Я - V_{ГР2}^Я\rho_2, \quad (7)$$

$$m_{T2} - V_{T2}\rho_2 = m_{ГР2}^T - V_{ГР2}^T\rho_2. \quad (8)$$

Вычтем (8) из (7):

$$m_{Я2} - V_{Я2}\rho_2 + m_{C2} + m_{Г2} - m_{B1} - m_{T2} + V_{T2}\rho_2 = m_{ГР2}^Я - V_{ГР2}^Я\rho_2 - m_{ГР2}^T + V_{ГР2}^T\rho_2 \quad (9)$$

Вычтем (7) из (9):

$$\begin{aligned} & (m_{Я2} - m_{Я1}) + (V_{Я1}\rho_1 - V_{Я2}\rho_2) + (m_{C2} - m_{C1}) + (m_{Г2} - m_{Г1}) + m_B + (m_{T2} - m_{T1}) + \\ & + (V_{T2}\rho_2 - V_{T1}\rho_1) - (m_{ГР2}^T - m_{ГР1}^T) = (m_{ГР2}^Я - m_{ГР1}^Я) + V_{ГР1}^Я\rho_1 - V_{ГР1}^T\rho_1 + V_{ГР2}^T\rho_2 - V_{ГР2}^Я\rho_2, \end{aligned}$$

а после преобразований, учитывая, что $(m_{Я2} - m_{Я1}) = (m_{T2} - m_{T1})$ и $V_{Я1}\rho_1 - V_{T1}\rho_1 = V_{Я2}\rho_2 - V_{T2}\rho_2 = (V_{Я} - V_{T})(\rho_1 - \rho_2)$, получим

$$m_B = \left[\begin{aligned} & (m_{ГР2}^Я - m_{ГР1}^Я) - (m_{ГР2}^T - m_{ГР1}^T) - (m_{C2} - m_{C1}) - (m_{Г2} - m_{Г1}) + \\ & + [(V_{ГР1}^Я - V_{ГР1}^T)\rho_1 + (V_{ГР2}^T - V_{ГР2}^Я)\rho_2 + (V_{Я} - V_{T})(\rho_1 - \rho_2)] \end{aligned} \right] \quad (10)$$

Из (8) и (10) найдем общее расчетное уравнение:

$$m_B^{C,K} = (m_{ГР2} - m_{ГР1}) + \sum_{i=1}^7 m_i^{C,K}, \quad (11)$$

где $(m_{ГР2} - m_{ГР1})$ разность масс гирь, снятых при конечном и начальном уравновешивании ячейки для равноплечих весов и $(m_{ГР2}^Я - m_{ГР1}^Я) - (m_{ГР2}^T - m_{ГР1}^T)$ – для без рычажных, электронных весов; $m_1^{C,K}$ поправка на отклонение номинальных значений массы гирь от действительных; $m_2^{C,K} = (V_{Я2} - V_{T2} + V_{Г2} - V_{ГР2})\rho_{Г2} - (V_{Я1} - V_{T1} + V_{Г1} - V_{ГР1})\rho_{Г1}$ – поправка на влияние аэростатической силы; $m_3^{C,K} = (m_{Г1}^* - m_{Г2}^*)$ – поправка на изменение массы воздуха в ячейке; $m_4^{C,K} = m_B^*$ – поправка на проникновение воды в ячейку через возможные неплотности; $m_5^{C,K} = (m_{C1} - m_{C2})$ – поправка на вынос сорбента из ячейки.

В (16) первая составляющая не требует пояснений. Наружные объемы ячеек для второй составляющей можно найти гидростатическим методом, а стандартная плотность воздуха $\rho = 1,3$ мг/м³. Значение m_3^C зависит от изменения плотности сорбента при поглощении воды. При этом происходит изменение объема, а следовательно, и массы содержащегося в ячейке воздуха, между начальным и конечным взвешиваниями:

$$m_3^C = V^*(\rho_{Г1}^* - \rho_{Г1}^*) - x m_B \rho_{Г2}^*,$$

где x – коэффициент, учитывающий удельное изменение объема сорбента.

В работе [2] показано, что $x = 0,819$ см³/г в предположении образования только дигидратной (средней) формы, поскольку, как было показано выше, в сорбционной ячейке для измерений массы с требуемой точностью должно быть накоплено около 0,6 г воды, общее изменение свободного объема в этом случае составит $V = 0,5$ см³, что соответствует изменению массы воздуха $\sim 0,5$ мг.

Объем вещества сорбента выразим через его массу m_C , насыпную плотность ρ_C и пористость слоя ε :

$$V_G^* = V_{C,Я}^* - \varepsilon m_C / \rho_C. \quad (12)$$

Значения пористости слоя и насыпной плотности могут быть приняты как постоянные характеристики для данного сорбента определенного фракционного состава и постоянной

плотности упаковки зерен и определены экспериментально на стадии предварительного исследования. Масса сорбента в уравнении (12) является характеристикой каждого заполнения ячейки и определяется автоматически при каждом начальном ее взвешивании как разность масс заполненной и пустой ячеек: $m_C = m_{C.Я} - m_{C.Я}^0$. Для кускового сорбента пористость слоя можно найти с помощью какой-либо жидкости, не взаимодействующей с сорбентом, например, бензина. При этом для расчета применимо уравнение $\varepsilon = V_{ж}/V_{пр}$, где $V_{пр}$ - объем пространства, занимаемого слоем сорбента; $V_{ж}$ объем жидкости, вытесненной сорбентом.

Насыпную плотность сорбента найдем как отношение массы сорбента к объему занимаемого им пространства: $\rho_C = m_C / V_{пр}$. Внутренний объем пустой ячейки можно определить по массе воды, заполняющей ячейку:

$$V_{Я}^* = \left[m_{ГР} \left(1 - \frac{\rho_{Г}}{\rho_{ГР}} \right) - m_{Я}^0 \right] / (\rho_{В} - \rho_{Г}),$$

где $m_{Я}^0$ – среднее арифметическое значение массы ячейки по данным нескольких измерений; $m_{ГР}$ – масса гирь, уравновешивающих ячейку с водой.

Таким образом получено следующее уравнение для расчета поправки на изменение массы воздуха в сорбционной ячейке:

$$m_4^C = m_{C2} - m_{C2} = [V_{C.Я}^* - (m_{C.Я}^0 - m_{C.Я}^*) / \rho_C] (\rho_{Г1}^* - \rho_{Г2}^*) + x m_B^C \rho_{B2}^*, \quad (13)$$

где $m_{C.Я}^0, m_{C.Я}^*$ – величины, значения которых постоянны для каждой ячейки.

Значения ε, ρ_C могут быть приняты за постоянные характеристики для данного сорбента при условии приемлемой воспроизводимости плотности упаковки, а $m_{C.Я}, m_{В}$ следует определять при каждом эксперименте. Плотность воздуха в ячейке с сорбентом можно принять стандартной, считая значение парциального давления водяного пара равным нулю, а температуру и давление воздуха в ячейке равными окружающему, так как процессы в ячейке идут медленно. Поэтому в данной работе влияние времени установления термодинамического равновесия на результат расчета было принято пренебрежимо малым.

Уравнение для расчета поправки на изменение массы воздуха в конденсационной ячейке запишем на основании (13) с добавлением члена, учитывающего вытеснение воздуха из ячейки сконденсировавшейся водой $V_{конд} \rho_{Г2}^*$:

$$m_4^K = [V_{К.Я}^* - (m_{К.Я}^0 - m_{К.Я}^*) \varepsilon / \rho_C] (\rho_{Г1}^* - \rho_{Г2}^*) + x m_B^{K,C} \rho_{Г2}^* - V_{конд} \rho_{Г2}^*.$$

Массу сорбированной воды в конденсационной ячейке найдем по значению температуры охлаждающей воды, считая, что газ входит в сорбционный патрон ячейки насыщенным при этой температуре [10-12]. Такое допущение правомерно, поскольку процесс выделения влаги происходит медленно и этого времени достаточно для установления равенства температур охлаждающей воды и газа в ячейке. В этом случае $m_B^K = C_m^{OХЛ} m_C$, где $C_m^{OХЛ}$ – массовая доля воды в газе в состоянии насыщения на входе в сорбционный патрон. Ее значение может быть определено по таблицам давления насыщенного пара воды. Объем конденсата $V_{конд}$ определим через массу сконденсированной воды m_B^K и ее плотность: $V_{конд} = (m_B^K - m_B^{K,C}) / \rho_B$. Тогда выведем уравнение для расчета поправки на изменение массы воздуха в конденсационной ячейке:

$$m_4^K = [V_{К.Я}^* - (m_{К.Я}^0 - m_{К.Я}^*) \varepsilon / \rho_C] \frac{1}{\rho_{Г1}^* - \rho_{Г2}^*} + \left[C_m^{OХЛ} m_C \left(\frac{1}{\rho_B} - x \right) - m_B^K / \rho_B \right] \rho_{B2}^*. \quad (14)$$

Плотность воздуха в ячейке при начальном взвешивании $\rho_{\Gamma 1}^*$ определяется как $\rho_{\Gamma} = \rho_0 T_0 (\rho - K \rho_B) / \rho_{\Gamma} T$, где $K = M_B / M_c = 0,622$ (по углеродной шкале); $\rho_0 = 1,298 \cdot 10^{-3}$ г/см³ – плотность сухого воздуха; $T_0 = 273,15$ К; $p = 101,25$ кПа. По (18), (14) можно рассчитывать и плотность воздуха при конечном взвешивании $\rho_{\Gamma 2}^*$, приняв относительную влажность равной 50 %, так как большая часть воздуха в ячейке ограничена снизу конденсатом, сверху – слоем сорбента, а влажность рассчитывается по высоте столба воздуха, распределенного равномерно. Давление газа в ячейке равно атмосферному, поскольку ячейка до и после эксперимента некоторое время находится открытой. Температура воздуха в ячейке также принята равной температуре окружающего воздуха, так как ячейку перед каждым взвешиванием выдерживают достаточное время для установления термического равновесия.

Значение $m_5^{C.K}$ определяется возможными неплотностями ячейки. При этом источниками негерметичности могут быть плохо запаянные крышки ячеек, открытые или недостаточно плотно закрытые заглушками во время установки в систему и снятия из нее ячеек штуцеры, места соединения ячеек между собой и с системой. Все эти составляющие не поддаются расчету и определяются опытным путем. Значение $m_6^{C.K}$ характеризуется пыле уносом сорбента, скоростью потока и плотностью фильтра и может быть определено только экспериментально. Значение $m_7^{C.K}$ в предельном случае определяется изменениями массы ячейки из-за загрязнения руками, запыления, загрязнения прокладками уплотнения, сорбции–десорбции влаги на наружной поверхности. Значимость этих факторов была определена экспериментально.

References:

1. Begunov A. A. Precizionny'e izmereniya massy' gazov // Izmeritel'naya tehnika, 2014. №1. S 31-35.
2. Begunov A. A. Teoreticheskie osnovy' i tehnicheckie sredstva gigrometrii. Metrologicheskie aspekty'. - M.: Izdatel'stvo standartov, 1988. S.155.
3. Begunov A. A., SHustova V. N. Kondensacionno-gravimetriceskaya ustanovka VNIIM // Trudy' metrologicheskikh in-tov. 1975. Vy'p. 161 (221). S. 39-45.
4. Alimarin I. P. Prigotovlenie bezvodnogo perhlorata magniya i primeneniye ego v kachestve vy'sushivayusch'ego vesch'estva // Zavodskaya laboratoriya. 1940. № 9. S. 915.
5. SHudinova L. I. O termicheskom obezvozhivanii i razlozhenii perhloratov magniya, kal'ciya i bariya / Izvestiya vuzov. Himiya i him. tehnologiya. 1962. № 5. S. 357.
6. SHumayer I. Perhloraty'. Svoystva, proizvodstvo, primeneniye. M.: Goshimizdat, 1963.
7. Trussel F., Diehl H. // Analytic. Chem. 1963. № 35. P. 674.
8. Morley E. W. Amount of moisture in a gas. // Amer. J. Sci. 1984. № 30. P. 140.
9. Roman W. Akehurst // Rev. Fac. Ci., Univ. Lisboa, Ser. 1954. V. 213. N 3. P. 6.
10. Planovskiy A. N., Nikolaev P. I. Processy' i apparaty' himicheskoy i neftehicheskoy tehnologii. - M.: Himiya, 1972. S. 415.
11. Ahmedov B.M. Nauchny'y osnovy' i metodologiya edinstva izmereniy pri upravlenii kachestvom pisch'evy'h produktov // doktorskoy dissertacii po special'nosti 05.11.13 - Pribory' i metody' kontrolya prirodnoy sredy', vesch'estv, materialov izdeliy. TashHTI, Tashkent, 2009. - 269 s.
12. Ibrahimov R.A. Accuracy and Traceability Control of the Gas Pressure Measurement Instruments // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 6, Issue 1, January 2019. R.7841-7845.

*Бегунов Александр Андреевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Автоматика и автоматизация производственных процессов», Санкт–Петербургский институт управления и пищевых технологий, С.–Петербург, Россия,
E-mail: begunov38@mail.ru;*

Ахмедов Барот Махмудович – доктор технических наук, профессор Центральный государственный архив научно –технической и медицинской документации Республики Узбекистан;

*Ибрагимов Рустамжон Амилджанович – Центр передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан, отдел коммерциализации и трансфера технологий Республики Узбекистан.,
Тел.: +998998585305(м.)*