УДК 535.3:536.423.4

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ СОВМЕСТНОГО ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ АБСОРБЦИИ

Арбузов В.А.[1,2], Алюкаева О.З.[2], Буфетов Н.С.[1,3], Дехтярь Р.А.[1], Максимов Л.В.[4], Накоряков В.Е.[1]

[1]*Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия;*
[2]*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
[3]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия;*
[4]*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия.*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты разработки оптического способа определения плотности и концентрации растворов. Изготовлен действующий макет прибора. С целью автоматизации научного эксперимента создан программный комплекс для управления макетом и обработки результатов измерений. В результате статистического подхода к обработке значительно повышена достоверность получаемых результатов. Проведены тестовые испытания методики на водных растворах солей *LiBr, $CaCl_2$, NaCl, KCl*. Разработанная методика применена в исследовании абсорбции водяного пара стекающей жидкой плёнкой водного раствора *LiBr*.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы абсорбционных аппаратов и ректификационных колонн зависит от скорости изменения компонентов, участвующих в массообменных процессах. Бесконтактные методы мониторинга концентрации являются предпочтительными, особенно в случае необходимости контроля агрессивных сред. В данной работе на примере водных растворов солей *LiBr, $CaCl_2$, NaCl, KCl* исследуется возможность определения концентрации посредством измерения показателя преломления методами оптической рефрактометрии.

Отличием данной системы от системы рефрактометра [1] является использование матрицы WEB-камеры или какого-либо другого приемного устройства (фотоаппарата) в качестве измерителя.

В работе представлено дальнейшее развитие и совершенствование оптического метода определения плотности и концентрации водного раствора соли LiBr, ранее приведенного в работах [1,2,3].

Предложенная в этих работах методика является достаточно оперативной и позволяет работать с системами, находящимися под вакуумом. При этом отпадает необходимость вывода раствора для проведения анализа из системы, с его последующим возвращением.

В предлагаемой работе произошли существенные изменения в конструкции элементов измерительной схемы. Так вместо кюветы, с размещенной в ней стеклянной призмой, были изготовлены жидкостные призмы, из которых одна использовалась для ввода и вывода тестируемого раствора, а другие – заполнялись растворами с известными концентрациями.

Такое предложение потребовало предварительных численных расчетов.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения такого рода исследований необходимы данные по зависимостям показателя преломления от концентрации и температуры для ряда растворов, в качестве которых были выбраны соли *$CaCl_2$, NaCl, KCl,* для которых отсутствуют данные в литературе. Эти необходимые данные были получены в процессе работы по методике [1] и представлены на основании [4] в виде зависимо-

© Арбузов В.А., Алюкаева О.З., Буфетов Н.С., Дехтярь Р.А. Максимов Л.В., Накоряков В.Е.

сти n^2 от плотности ρ, обобщающей температуру T и концентрацию ξ соли в растворе.

Для $CaCl_2 + H_2O$ $n^2=7{,}3485\cdot10^{-4}\rho + 1{,}0399$
$R^2 = 0{,}9993$ (1)

Для $KCl + H_2O$ $n^2= 5{,}3412\cdot10^{-4}\rho + 1{,}2389$
$R^2 = 0{,}9999$ (2)

Для $NaCl + H_2O$ $n^2= 6{,}1959\cdot10^{-4}\rho + 1{,}1533$
$R^2 = 0{,}9999$ (3)

Для $LiBr + H_2O$ $n^2=5{,}4540\cdot10^{-4}\rho + 1{,}2269$
$R^2 =0{,}9996$ (4)

Здесь R^2 - величина достоверности аппроксимации.

На рис 1 приведена схема прохождения луча через призму.

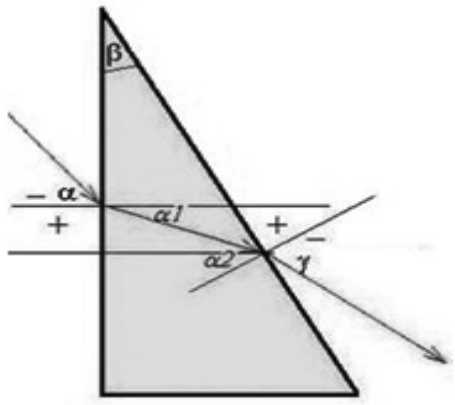

Рис.1 Прохождение луча через призму α — угол падения луча на грань призмы, α_1, α_2 — углы преломления луча в призме, γ — угол преломления выходного луча, β — угол вершины призмы, n — показатель преломления материала призмы.

При расчетах углов выхода γ, угла преломления луча, чувствительности метода и других параметров в зависимости от изменения угла призмы β, падения луча на грань α, изменения показателя преломления n эти параметры варьировались в диапазонах:

$10 \le \beta \le 60$; $-90 \le \alpha \le +90$;
$1{,}328293 \le n \le 1{,}47565$.

Уравнения, описывающие прохождение луча через призму:

$$\sin\alpha = n\cdot\sin\alpha_1 \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 - \beta \quad (6)$$

$$n\cdot\sin\alpha_2 = \sin\gamma \quad (7)$$

Тогда

$$\gamma = \arcsin\left\{n\cdot\sin\left[\arcsin\left(\frac{\sin\alpha}{n}\right)-\beta\right]\right\} \quad (8)$$

Угол рефракции

$$\Delta = \alpha - \gamma + \beta \quad (9)$$

Критическое значение угла преломления для выходящего луча $\gamma=90^0$. Исходя из формулы (8), оно достигается при угле падения

$$\alpha_{крит} = \arcsin\left\{n\cdot\sin\left[\arcsin\left(\frac{\pm1}{n}\right)+\beta\right]\right\} \quad (10)$$

Чувствительность к изменению плотности определяется как

$$\frac{d\gamma}{d\rho} = \frac{d\gamma}{dn}\cdot\frac{dn}{d\rho}$$

и к концентрации —

$$\frac{d\gamma}{d\xi} = \frac{d\gamma}{dn}\cdot\frac{dn}{d\rho}\cdot\frac{d\rho}{d\xi}$$

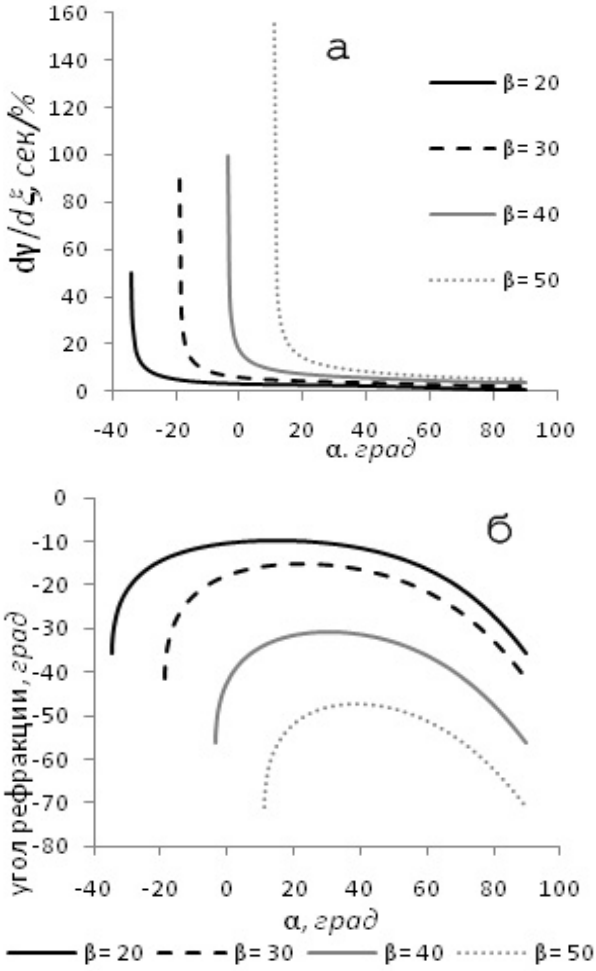

Рис.2 Расчетная чувствительность (а) и угол рефракции проходящего луча(б) в зависимости от его угла падения α для раствора LiBr при различных углах призмы β.

Проведенные расчеты показывают (рис.2а), что чувствительность $d\gamma/d\xi$ (так же как и $d\gamma/d\rho$) от угла α имеет более высокие значения вблизи критического угла $\alpha_{крит}$. Увеличение угла α вплоть до 90° выводит чувствительность практически в область с постоянными и низкими значениями чувствительности. Угол рефракции (рис.2б) при значениях α вблизи $\alpha_{крит}$ и 90° имеет максимальные значения. Минимальные значения увеличиваются с ростом угла β. И при β=50° минимум достигает 47,5°.С практической точки зрения это достаточно большой угол рефракции, что может оказать негативное влияние при применении.

Эти исследования позволили определить область геометрических параметров изготавливаемой призмы и получить представление об оптимальной конфигурации установки.

Дальнейшие исследования проводились на макете установки, выполненной на основании рекомендаций, выработанных в результате проделанного численного анализа. Макет был предназначен для измерения и определения концентрации в процессе абсорбции в реальных массообменных абсорбционных аппаратах. Схема макета и его вид (в составе экспериментального стенда) приведены на рисунке 3.

Матрица приемного устройства принимает несколько изображений крестообразной диафрагмы (в конкретном случае – 3 в соответствии с количеством камер призмы). На рис.4 представлены 3 кадра при различных углах падения луча на грань призмы. Как и следует из предварительных расчетов при отрицтельных углах α расстояние между избражениями увеличивается, что соответствует увеличению чувствительности.

Максимум освещенности горизонтального элемента «креста» позволяет с высокой точностью определять расстояния между ними (рис.5)

Базовый алгоритм измерения расстояния между «крестами» выглядит следующим образом. Строится профиль изображения вдоль прямой, параллельной вертикальной составляющей крестов, но не совпадающей с ней. На этом профиле методом скользящего окна определяются положения трех максимумов освещенности элементов «крестов». На каждой итерации окно размером L_w смещается вдоль выбранного направления на шаг s_w, внутри окна находится максимум. В случае, если положение найденного максимума находится не на границе окна, информация о нем сохраняется во временный массив. По прохождению всего профиля массив сортируется по величине максимума и из него выбирается два таких первых максимума, которые отстояли бы друг от друга не менее чем на заданную величину d_{min} – минимально различимое расстояние между пиками.

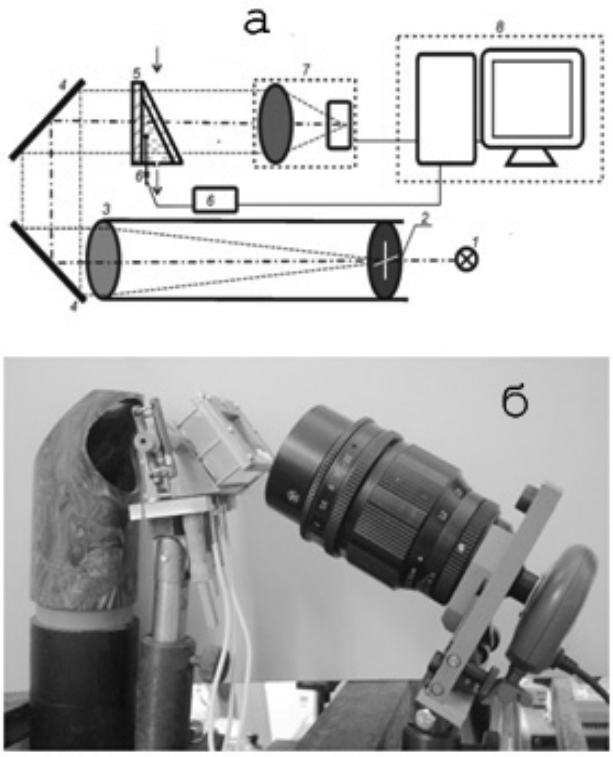

Рис.3 Схема измерительной установки (а) и общий вид макета (б) 1 – монохроматический осветитель (лазер); 2 – крестовидная диафрагма 3 – коллиматор; 4 - поворотные зеркала, расположенные под углом 45°; 5 – многокамерная призма с образцовыми и исследуемым растворами; 6 - термопары; 7 - Web-камера; 8 – персональный компьютер (ПК).

В данном виде алгоритм не устойчив к «шумам» в обилии присутствующих на изображении. Для борьбы с ними было произведено следующее:

а) вместо использования профиля изображения в качестве исходных данных берется результат построчного суммирования изображения.

б) после нахождения координат трех пиков их положения уточняются при помощи аппроксимирования функцией, схожей с формой пика.

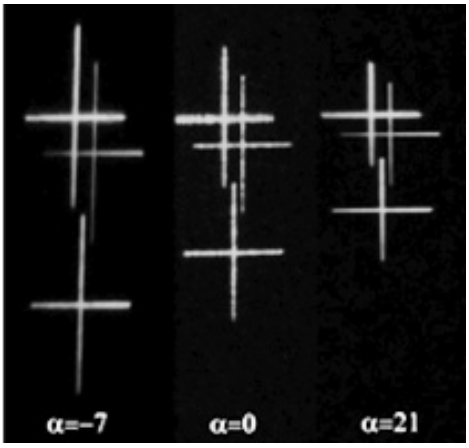

Рис.4 Изображения «крестов» при различных углах падение луча на призму (λ=660нм): $\alpha=-7^0$, $\alpha=0^0$, α= 21.

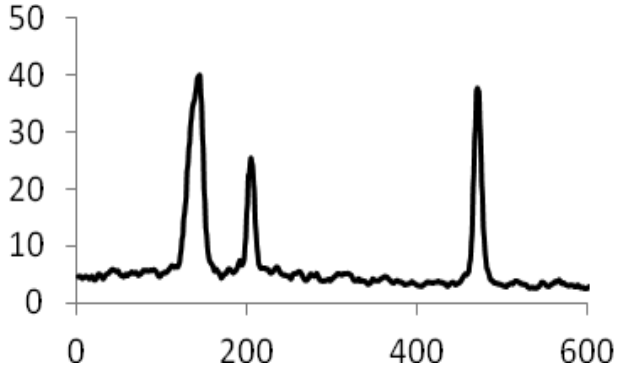

Рис.5 Качественная характеристика распределения интегральной интенсивности освещенности изображения элементов «креста».

Такое разделение обработки на два этапа (оценка по максимуму, затем уточнение аппроксимацией) по сравнению с аппроксимацией непосредственно внутри скользящего окна позволяет сэкономить вычислительные ресурсы (метод работает в реальном времени), однако налагает некоторые ограничения на минимально различимое расстояние между пиками при заданной интенсивности шума.

Для оптимальной работы алгоритма шаг выбирается в виде $s_w = d_{min} - 2q$, где q – погрешность нахождения положения пика по максимимуму интенсивности, вносимая шумом. q зависит от характера и интенсивности шума, а также от величины и формы пика.

Так для белого аддитивного шума с дисперсией d и гауссового пика задаваемого формулой $A\cdot\exp(-x^2/2\sigma^2)$, шаг $s_w=d_{min}+2\sigma\ \mathrm{sqrt}(2\cdot \ln 2d / A)$, а размер окна (в пикселях) $L_w = s_w + 2$.

На рис.6 в качестве иллюстрации приведены результаты одного из экспериментальных исследований абсорбции водяного пара стекающим по вертикальному ряду горизонтальных труб водным раствором *LiBr*. При общем изменении концентрации на 10 трубах 0,5% методика позволяет с точностью до сотых долей процента проследить за её изменением на соседних трубах.

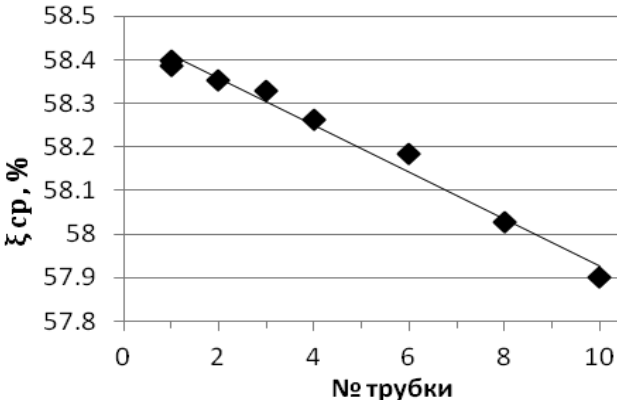

Рис.6 Изменение концентрации абсорбента в зависимости от номера трубы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований получены значения показателя преломления водных растворов *LiBr, $CaCl_2$, NaCl, KCl* в диапазонах их концентраций от 0% до концентрации кристаллизации для длин волн монохроматического излучения: □λ=660 нм.

2. Показано, что зависимость показателя преломления от концентрации и температуры водных растворов *LiBr, $CaCl_2$, NaCl, KCl* обобщаются с помощью одной переменной *ρ*– плотности раствора.

3. Создан действующий макет прибора и разработана методика определения концентрации водных растворов *LiBr, $CaCl_2$, NaCl, KCl* оптическим методом, обладающая высокой чувствительностью и оперативностью.

4. Создан программный комплекс для управления работой макета и обработки результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов В.А., Буфетов Н.С., Ляшенко Т.Ю. Определение концентрации бромистого лития в водном растворе по коэффициенту преломления // Труды X Международной конференции «Оптические методы исследования потоков», 23–26 июня, 2009 г., Москва. М.: МЭИ. – С. 310–313. V.A. Arbuzov, N.S.Bufetov, T.Yu. Liashenko. Definition of concentration of bromic lithium in the water solution on index of refraction //Proceedings X International Scientific and Technical Conference OPTICAL METHODS OF FLOW INVESTIGATION », 23–26 june, 2009, Moscow. MEI. –pp. 310–313.
2. Арбузов В.А., Буфетов Н.С., Алюкаева О.З. Оптический способ определения плотности и концентрации водного раствора бромистого лития. // Сборник научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук. Москва. Май – октябрь 2012, МГТУ им Н.Э.Баумана. – С. 38-47. V.A. Arbuzov, N.S.Bufetov, O.Z. Alyukaeva, Optical method for determining the density and concentration of the aqueous solution of lithium bromide// The collection of research and post-graduate students in the physical sciences., Moscow. May - October 2012, Bauvan MSTU.- pp 38-47.
3. Алюкаева О.З. Создание методики определения плотности и концентрации водных растворов солей оптическим способом (на примере лития бромида) // Всероссийский конкурс «Наукоёмкие инновационные проекты молодых учёных», Материалы работ победителей и лауреатов конкурса, 2012 г., Санкт-Петербург, С-Пб ГПУ. – С. 80–95. O.Z. Alyukaeva. A method for determining the density and concentration of aqueous solutions of salts, optical method (for example, lithium bromide) // All-Russian competition “High innovative projects of young scientists”, Proceedings of the work of the winners and the winners of the competition. 2012, Saint-Petersburg. STU. - pp. 80-95.
4. Ландсберг Г.С. Оптика. Учебное пособие: Для вузов. 6-е изд. стереот.–М.:ФИЗМАТЛИТ, 2003. Landsberg G.S. Optics. //Tutorial: For high schools. 6th ed. stereot.-M.: FIZMATLIT, 2003.
5. H. Löver Termodinamischen und physicalishe Eigenschaften der wässrigen Lithiumbromid Lösung, Dissertation, Karlsruhe, 1960