

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Н.Н. Рахимова, И.А. Бочкарева

## **МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ПИЩЕВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 15.03.02 Технологические машины и оборудование

Оренбург

2019

УДК 681.2:006.91(075.8)

ББК 30.10я73

Р 27

Рецензент - кандидат технических наук, доцент В.П. Ханин

- Рахимова, Н.Н.**  
Р 27 Методы и средства измерений пищевых и химических производств [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.Н. Рахимова, И.А. Бочкарева : Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2019. ISBN 978-5-7410-2389-1

В учебном пособии рассмотрены средства и методы аналитического контроля материалов, веществ, изделий, которые применяются на предприятиях химических производств и пищевой промышленности. Особое место в учебном пособии уделяется физическим и физико-химическим методам анализа, а также в нем изложены основные теоретические положения методов измерения уровня жидкостей и сыпучих материалов, особенности их эксплуатации и монтажа в зависимости от условий и характеристик измеряемой среды.

Учебное пособие предназначено для студентов направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 15.03.02 Технологические машины и оборудование при изучении дисциплин «Методы и средства измерения в пищевой промышленности» и «Методы и средства измерения в химической промышленности».

УДК 681.2:006.91(075.8)

ББК 30.10я73

ISBN 978-5-7410-2389-1

© Рахимова Н.Н.,  
Бочкарева И.А., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

1 Методы и средства измерения состава и свойства вещества .....	6
2 Физические методы анализа .....	8
2.1 Вязкость газов.....	9
2.1.1 Общие понятия и размерность.....	9
2.1.2 Элементарная молекулярно-кинетическая теория вязкости газов .....	11
2.1.3 Определение средней скорости теплового движения молекул.....	18
2.1.4 Определение средней длины свободного пробега молекул .....	22
2.1.5 Измерения вязкости газов .....	28
2.1.6 Метод капилляра .....	29
2.1.7 Вискозиметр Шульца .....	43
2.1.8 Вискозиметр Траутца и Вейцеля .....	44
2.1.9 Вискозиметр Зигварта.....	45
2.1.10 Вискозиметр Ренкина .....	47
2.1.11 Вискозиметр Комингса, Мейланда и Эгли.....	50
2.1.12 Вискозиметр Шугаева и Сорокина.....	54
2.1.13 Вискозиметр Мичельса и Гибсона .....	56
2.1.14 Вискозиметр Ренкина для паров.....	58
2.1.15 Вискозиметр Халилова .....	59
2.1.16 Вискозиметры Голубева и Петрова.....	62
2.2 Поляризационно-оптические методы анализа .....	82
2.3 Рефрактометрический метод анализа .....	86
2.4 Спектральные измерительные приборы .....	90
2.4.1 Спектрофотометры .....	90
2.4.2 Классификация спектрофотометров .....	92
2.4.3 Характеристики спектрофотометров .....	93
2.4.4 Дисперсионные спектральные приборы.....	94
2.5 Оптико-абсорбционный метод анализа газов .....	97
2.5.1. Физические основы метода.....	97

2.5.2 Газоанализаторы инфракрасного поглощения.....	100
2.5.3 Газоанализаторы ультрафиолетового поглощения .....	103
2.5.4 Фотоколориметрические газоанализаторы .....	104
2.6 Термокондуктометрические газоанализаторы.....	106
2.7 Терромагнитные газоанализаторы.....	108
3 Методы измерения влажности.....	110
3.1 Методы измерения влажности газов.....	110
3.1.1 Психрометрический метод.....	112
3.1.2 Метод точки росы .....	114
3.1.3 Сорбционно-электролитические влагомеры .....	115
3.1.4 Сорбционно-кулонометрические влагомеры .....	116
3.2 Методы измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов.....	119
3.2.1 Кондуктометрический метод.....	120
3.2.2 Диэлькометрический метод измерения влажности.....	121
3.2.3 Сверхвысокочастотный метод измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов .....	123
3.2.4 Оптический метод измерения .....	124
4 Физико-химические методы анализа .....	126
4.1 Термохимические газоанализаторы .....	126
4.2 Кулонометрические газоанализаторы.....	129
4.3 Метод потенциометрических измерений .....	131
4.3.1. Измерительная ячейка для потенциометрических измерений.....	133
4.3.2 Промышленные рН-метры .....	137
5 Методы измерения уровня .....	139
5.1 Механические уровнемеры .....	141
5.1.1 Принцип действия.....	143
5.1 Буйковые .....	148
5.3 Гидростатические уровнемеры.....	150
5.3.1 Принцип действия.....	153
5.4 Электрические уровнемеры .....	154
5.4.1 Емкостные.....	154

5.5 Кондуктометрические.....	157
5.5.1 Принцип действия.....	159
5.6 Вибрационные датчики.....	160
5.7 Акустические (ультразвуковые) уровнемеры.....	162
5.8 Микроволновые радарные уровнемеры.....	164
5.9 Рефлексные (волноводные) уровнемеры.....	166
5.9.1 Принцип действия.....	167
5.10 Радиоизотопные уровнемеры.....	169
5.10.1 Принцип действия.....	171
5.11 Основные типы сигнализаторов уровня.....	171
6 Средства измерения температуры.....	173
6.1 Температура и температурные шкалы.....	173
6.1.1 Основные сведения отермометрии.....	173
6.1.2 Термодинамическая температурная шкала(ТТШ).....	175
6.1.3 Практические температурные шкалы.....	181
6.2 Термометры расширения и манометрические термометры.....	182
6.2.1 Стеклянные жидкостные термометры.....	182
6.2.2 Манометрические термометры.....	192
6.2.3 Термометры дилатометрические.....	194
6.2.4 Термометры биметаллические.....	196
6.3 Специальные термометры.....	198
6.4 Цифровые термометры.....	202
6.5 Измерение температуры бесконтактным методом.....	203
6.5.1 Яркостные пирометры.....	204
6.5.2 Цветовые пирометры.....	205
6.5.3 Радиационные пирометры (полного излучения).....	205
6.5.4 Тепловизоры.....	207
Список использованных источников.....	210
Приложение А.....	211

# **1 Методы и средства измерения состава и свойства вещества**

В качестве термина «анализ состава вещества» подразумевается определение молекулярного, элементарного, функционального состава; а также в зависимости от рассматриваемой ситуации возможно определение фазового состава среды.

Анализаторы и аналитические приборы служат для определения состава вещества. К численным значениям физических и физико-химических величин, характеризующим свойства вещества относятся такие как: вязкости, плотности, температура, электрической проводимости и т.п.

Для определения и контроля производственных процессов первостепенными приборами являются анализаторы. Данные приборы также служат для определения ПДК взрывчатых и вредных веществ, а также для своевременного обнаружения вредных и опасных выделений, с последующим обеспечением безопасности и экологичности процессов и оборудования.

Главная и основная цель применения анализаторов это улучшение производственного процесса и повышение качества готовой продукции, а также разработка и совершенствование нового производственного оборудования, которое будет отвечать требованиям контроля и управления, а также, что является не маловажным фактором, безопасности и экологичности производственных процессов.

Представительность пробы, главное и неперемное условие определения концентрации и состава вещества. Представительность пробы, подразумевает под собой соответствующую подготовку и правильной ее отбор.

Точность аналитической информации определяется точностью всех элементов измерительного устройства и в первую очередь точностью отбора и подготовки пробы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Критерии выбора способа отбора проб

Состояние пробы	Рекомендуемый способ отбора проб	Дополнительная информация
Газ низкого давления	Периодически с помощью поршневого насоса с принудительным управлением клапанами	Важно длительное поддержание герметичности, исключение диспропорций (непредставительности)
Газ высокого давления	Непрерывно с помощью трубки; при необходимости добиваться гомогенности с помощью вспомогательного газа	Иногда неизбежно изменение состава смеси газов, так как растворимость сжатых газов может быть неожиданно высокой и специфичной
То же, с высокой температурой	Непрерывный отбор с помощью трубки	Возможное несоблюдение представительности пробы следует преодолеть с помощью вспомогательного газа
Газ, содержащий жидкость	Необходима система разделения фаз: охлаждение, разделение, фильтрация, осушка; разделение в температурных градиентах и/или в электрических полях	Если интересует состав жидкости, то следует отбирать пробу с обогащением
Газ, содержащий твердое вещество	Если анализируют твердое вещество, то необходим изокINETический отбор пробы; если газовая фаза – охлаждение, фильтрация, осушка	Определяющим является место отбора пробы; метод разделения зависит от распределения размеров частиц
Жидкость или многофазная проба	Периодический (предпочтительно автоматический) отбор пробы. Разделение фаз выдержкой во времени и отстаиванием пробы. Фильтрация и ударная обратная продувка фильтра. Или: сифонообразная заборная система с широкими трубами без сужения	Необходим постоянный самоконтроль системы при помощи обтекающего контроля. Желателен контроль правильности отобранной пробы
Состояние пробы	Рекомендуемый способ отбора проб	Дополнительная информация
Пробы для определения микроконцентраций	Предпочтителен периодический отбор пробы с обогащением, так как лишь таким образом можно повысить концентрации измеряемых веществ выше порога чувствительности прибора	Решающее значение имеет вид измеряемого вещества (веществ). Необходимы большие затраты на стабилизацию расхода и всех величин, влияющих на концентрацию, таких как температура, давление и др.
Пробы твердых веществ	Автоматизация отбора проб возможна только в исключительных случаях; предпочтителен ручной отбор	Почти всегда проба неоднородна

В аналитических методах применяют классификации аналитических приборов, которые можно разделить по следующим основным признакам: по методу анализа; по свойствам среды подвергаемой анализу; количеству компонентов; по способу исполнения; по способу идентификации выходного сигнала; по способу диагностирования результатов измерения.

## **2 Физические методы анализа**

Процессы молекулярного переноса в газах (и жидкостях) – вязкость (внутреннее трение), теплопроводность и диффузия – имеют большое значение для правильного объяснения целого ряда физических и физико-химических явлений, а также для решения многих технологических и конструктивных задач, связанных с переносом массы, количества движения и тепла.

Изучение вязкости газов при высоких давлениях, представляющих собой среду, занимающую по своей плотности и ряду других физических свойств как бы промежуточное состояние между газом и жидкостью, способствует выявлению общих закономерностей явлений молекулярного переноса в газах и жидкостях и уточнению представлений о механизме этих явлений. Изложение не ограничивается только газообразным состоянием, но охватывает также критическую область и жидкое состояние. Последнее, однако, излагается лишь в той мере, которая отвечает справочному характеру этой книги и способствует более глубокому пониманию свойств газообразного состояния и непрерывности перехода его в жидкое состояние.

К настоящему времени опубликовано большое число экспериментальных и теоретических работ и имеется значительное количество надежных опытных данных по вязкости газов и газовых смесей, охватывающих широкие пределы температур, как при атмосферном, так и при высоких давлениях. Особенно большая работа по экспериментальной вискозиметрии, а также по теории вязкости была проделана в последние годы нашими отечественными исследователями.



При подборе материала особое внимание обращалось на возможность его применения как в практике лабораторных исследований в области вискозиметрии газов и жидкостей, так и в инженерных расчетах.

## 2.1 Вязкость газов

### 2.1.1 Общие понятия и размерность

Между двумя соседними слоями в направлении, противоположном движению, действует сила (отнесенная к единице поверхности соприкосновения слоев), пропорциональная изменению скорости в направлении, перпендикулярном к движению:

$$F = n \frac{\Delta\omega}{\Delta z}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta\omega$  —изменение скорости в двух соседних слоях, находящихся на расстоянии  $\Delta z$ . Более точно в дифференциальной форме эта формула имеет вид

$$F = n \frac{d\omega}{dz}$$

Коэффициент пропорциональности  $n$  называется коэффициентом вязкости.

Из уравнения (2.1) следует, что величина  $n$  равна той силе, которую испытывает единица поверхности одного из слоев со стороны другого слоя, если изменение (градиент) скорости между ними равно единице.

Размерность вязкости в физической системе единиц имеет вид

$$[n] \frac{\text{г}}{\text{см}\cdot\text{с}}.$$

Техническая единица вязкости есть вязкость вещества, в котором при градиенте скорости, равном 1 м/с на 1 м, на каждый квадратный метр действует сила трения в 1 кг.

Величина, обратная вязкости, называется текучестью и обозначается через  $\varphi$ :

$$\varphi = \frac{1}{\eta}, \quad (2.2)$$

Размерность текучести в физической системе единиц  $\varphi = \frac{\text{см} \cdot \text{с}}{\text{г}}$ .

Отношение коэффициента вязкости к плотности называется коэффициентом кинематической вязкости:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (2.3)$$

Размерность  $\nu$  в физической системе единиц при этом единица кинематической вязкости называется стоке и обозначается буквой С.

$$\nu = \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

Таблица 2.1 – Вязкость динамическая

Наименование	Перевод в	
	пуазы	$\frac{\text{кг} \cdot \text{час}}{\text{м}^2}$
Микропуаз	$10^{-6}$	$2,833 \cdot 10^{-12}$
Миллипуаз	$10^{-3}$	$2,833 \cdot 10^{-9}$
Сантипуаз	$10^{-2}$	$2,833 \cdot 10^{-8}$
Пуаз	1	$2,833 \cdot 10^{-6}$
$\frac{\text{килограмм} \cdot \text{секунда}}{\text{кв. метр}}$	98,1	$2,777 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\text{килограмм} \cdot \text{час}}{\text{кв. метр}}$	$3,5316 \cdot 10^5$	1

Таблица 2.2 – Вязкость кинематическая

Наименование	Перевод в	
	СТОКСЫ	мЗ/час
Микростокс	$10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Миллистокс	$10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Сантистокс	$10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Стокс	1	$3,6 \cdot 10^{-1}$
$\frac{\text{кв} \cdot \text{метр}}{\text{час}}$	2,777	1
$\frac{\text{кв} \cdot \text{метр}}{\text{секунда}}$	$1 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^3$

В отношении общих свойств, приведенных здесь коэффициентов отметим, что они зависят как от рода газа, так и от его состояния (температуры и давления).

Ниже приводятся соотношения между различными единицами вязкости.

Перевод английских мер в метрические:

$$1 \frac{\text{фунт}}{\text{фут} \cdot \text{с}} = 14,882 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}};$$

$$1 \frac{\text{фунт} \cdot \text{с}}{\text{кв.фут}} = 4,882 \frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = 478,66 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}.$$

### 2.1.2 Элементарная молекулярно-кинетическая теория вязкости газов

Основные молекулярно-кинетические представления были даны еще в первой половине XVIII столетия М. В. Ломоносовым, который объяснил с молекулярно-кинетической точки зрения многие явления в газах.

Он считал, что «достаточная причина теплоты заключается во внутреннем движении материи» и, далее, «очевидно, что отдельные атомы

воздуха, взаимно приблизившись, сталкиваются с ближайшими в нечувствительные моменты времени, и когда одни находятся в соприкосновении, вторые атомы друг от друга отпрыгнули, ударились в более близкие к ним и снова отскочили; таким образом непрерывно отталкиваемые друг от друга частыми взаимными толчками, они стремятся рассеяться друг от друга».

Более законченное развитие молекулярно-кинетическая теория газов получила только во второй половине XIX столетия главным образом в работах Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. Однако эта теория и в настоящее время еще совершенствуется. Она с успехом применяется к объяснению ряда физических свойств газов.

По молекулярно-кинетической теории газ представляет собой совокупность молекул, разделенных достаточно большими промежутками в сравнении с их размерами. Молекулы беспорядочно движутся, сталкиваясь друг с другом, пробегая при этом некоторый путь между двумя последовательными столкновениями.

Тепловая энергия рассматривается как энергия движущихся молекул газа, температура определяется интенсивностью их движения, давление газа является результатом ударов молекул о стенку сосуда.

Такое представление позволяет объяснить многие свойства реальных газов, в том числе и явление вязкости.

Представим себе мысленно газ, текущий в направлении  $x$  и разбитый на слои, как это показано на рисунке 2.1, причем, чем выше расположен слой, тем больше его скорость. Общую картину движения молекул газа при этом следует представить так, что на беспорядочное (хаотическое) движение молекул накладывается еще для всех молекул направленное движение.

Определим количество движения, переносимое молекулами за время  $\Delta t$ , через круглую площадку  $\Delta S$ , мысленно выделенную внутри газа и расположенную параллельно направлению скорости движения газа ( $Ox$ -

направление) и перпендикулярно к градиенту скорости ( $Oz$  - направление).

Сначала определим число молекул, которое проходит через  $\Delta S$  за время  $\Delta t$ .

Для упрощения принимаем, что в хаотическом движении все молекулы газа имеют одинаковую скорость  $\bar{c}$ , равную средней арифметической из абсолютных скоростей всех молекул, и что из общего числа молекул в каждый момент, по каждому из трех взаимно перпендикулярных направлений, на которые можно разложить всякое перемещение, движется одинаковое число молекул. Так как по каждому направлению молекулы могут двигаться также взад и вперед, то, следовательно, по одному направлению движется в каждый момент  $1/6$  общего числа молекул.

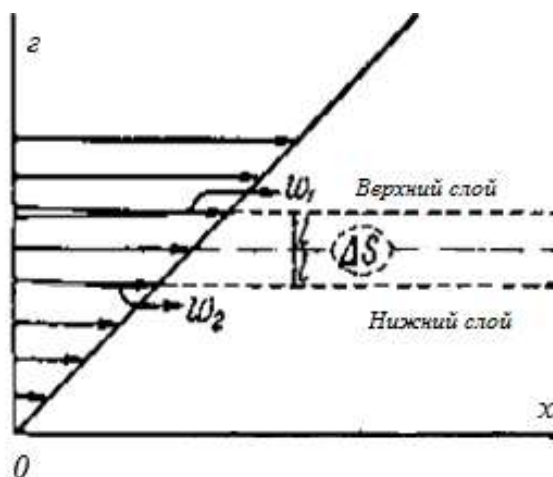


Рисунок 2.1 – Распределение скоростей в слоях движущегося газа

Легко видеть, что за время  $\Delta t$  через площадку  $\Delta S$  пройдут только те молекулы, которые отстоят от нее на расстоянии, проходимом за это время молекулами и равном  $\bar{c}\Delta t$ , т. е. через эту площадку сверху и снизу пройдет  $1/6$  тех молекул, которые заключены в объеме цилиндра, с основанием  $\Delta S$  и высотой  $\bar{c}\Delta t$ .

Таким образом, объем определится произведением  $\bar{c}\Delta t\Delta S$ . Если  $n$  – число молекул в единице объема, то сверху вниз (и снизу вверх) пройдет  $1/6n\bar{c}\Delta t\Delta S$  молекул. Каждая молекула, кроме количества движения  $m\bar{c}$  ( $m$  - масса молекулы) переносит еще количество

движения  $mw$ . Так как, больше  $w_2$ , то в результате получим некоторый избыток количества движения  $\Delta z_m$ , переносимый сверху вниз. Этот избыток равен:

$$\Delta Zm = \frac{1}{6}mw_1\bar{n}\Delta s\Delta t - \frac{1}{6}mw_2\bar{n}\Delta s\Delta t = \frac{1}{6}m\bar{n}\bar{c}(w_1 - w_2)\Delta s\Delta t. \quad (2.4)$$

Если обозначим через  $w$  скорость слоя в направлении  $x$ , расположенного на самой поверхности  $\Delta S$ , то скорости  $w_1$  и  $w_2$  верхнего и нижнего слоев, отстоящих от  $\Delta S$  на расстоянии средней длины свободного пути молекулы  $l$  (среднее расстояние, пробегаемое молекулой между двумя последовательными столкновениями), будут равны

$$w_1 = w + \frac{\Delta w}{\Delta z}l, \quad (2.5)$$

$$w_2 = w - \frac{\Delta w}{\Delta z}l. \quad (2.6)$$

Из этих уравнений получим:

$$w_1 - w_2 = \left(w + \frac{\Delta w}{\Delta z}l\right) - \left(w - \frac{\Delta w}{\Delta z}l\right) = 2\frac{\Delta w}{\Delta z}l. \quad (2.7)$$

Подставляя это значение в выражение для  $\Delta Zm$ , будем иметь:

$$\Delta Zm = \frac{1}{3}m\bar{n}cl\frac{\Delta w}{\Delta z}\Delta s\Delta t. \quad (2.8)$$

Из механики известно, что импульс силы (произведение силы на время ее действия) равен приращению количества движения (произведению массы на изменение скорости). Поэтому можем написать

$$F \Delta t = \Delta Z m = \frac{1}{3} m \bar{n} \bar{c} l \frac{\Delta w}{\Delta z}. \quad (2.9)$$

Для  $F$ , действующей на единицу площади, будем иметь

$$F = \frac{1}{3} m \bar{n} \bar{c} l \frac{\Delta w}{\Delta z}. \quad (2.10)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (2.10) и переходя к бесконечно малым значениям  $\Delta w$  и  $\Delta z$ , при

$$m \bar{n} = \rho, \quad (2.11)$$

где  $\rho$  – плотность газа, получим:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l. \quad (2.12)$$

Итак, влияние, оказываемое одним движущимся слоем газа на другой, состоит в том, что из верхнего слоя в нижний попадают молекулы, двигающиеся в направлении  $x$  быстрее молекул нижнего слоя. Следовательно, верхний слой как бы стремится ускорить движение нижнего слоя в этом направлении. Наоборот, из нижнего слоя в верхний попадают молекулы, имеющие меньшую скорость в направлении  $x$ , поэтому они как бы замедляют движение всего слоя.

Вследствие такого молекулярного переноса общее количество движения в направлении  $x$  для верхнего слоя несколько уменьшится, а для нижнего слоя настолько же увеличится.

Это изменение количества движения как раз и характеризуется коэффициентом вязкости, который численно равен количеству движения, переносимому в движущемся газе за единицу времени через единицу площади, когда скорость движения отличается на единицу скорости в слоях газа,

отстоящих на единицу длины; в то же время он численно равен силе, действующей на единицу площади трущихся слоев газа при том же условии относительно скоростей движения газа.

В зависимости от тех или иных допущений, принятых различными исследователями, для вязкости были получены и другие уравнения, отличающиеся от уравнения (2.12) только постоянным числовым множителем. Поэтому более общее уравнение для вязкости газов получается, если  $1/3$  заменить некоторой постоянной  $k$

$$\eta = k\rho cl. \quad (2.13)$$

Строгое вычисление  $\eta$  для молекул, рассматриваемых как абсолютно упругие шары, было проведено Энскогом, получившим следующее уравнение:

$$\eta = \frac{5}{16} 1.016 \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \frac{1}{nd^2}, \quad (2.14)$$

где  $d$  – диаметр молекулы;

$M$  – молекулярный вес;

$R$  – газовая постоянная.

Если принять

$$l = 1/\sqrt{2}\pi nd^2 \quad (2.15)$$

и

$$\bar{c} = 2\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}, \quad (2.16)$$

то

$$\eta = 0,499\rho\bar{c}l. \quad (2.17)$$

Изложить здесь более строгую математическую теорию явлений молекулярного переноса в газах, разработанную Энскогом и Чепменом, из-за



ее громоздкости не представляется возможным.

Из трех величин  $p$ ,  $l$  и  $\bar{c}$ , входящих в уравнение (2.13),  $\bar{c}$  не зависит от давления,  $p$  прямо пропорциональна, а  $l$  обратно пропорциональна давлению газа.

Для газов при небольших, но и не очень малых давлениях произведение  $p \cdot l$  является постоянной величиной и, следовательно,  $\eta$  не зависит от давления. Наглядно это можно представить так: при уменьшении давления уменьшается число частиц в единице объема, следовательно, уменьшается и число переносчиков количества движения из одного слоя в другой; с другой стороны, возрастает длина свободного пути молекул, благодаря чему молекулы попадают в данный слой без столкновений из более далекого слоя, движущегося в направлении  $x$  с большей скоростью. В результате этих двух причин, действующих взаимно противоположно, количество движения, переносимое из слоя в слой, остается постоянным.

Независимость вязкости газов от давления была подтверждена опытами только для определенных пределов давления, причем эти пределы ограничиваются следующими обстоятельствами.

Во-первых, в ранее приведенных рассуждениях принималось, что вследствие огромного числа молекул в единице объема подавляющее большинство столкновений происходит в самом объеме и лишь ничтожное число их приходится на столкновения со стенкой сосуда.

Однако по мере уменьшения давления относительное число столкновений молекул со стенкой будет возрастать. И когда пробегаемый молекулами путь за время между двумя последовательными столкновениями будет соизмерим или больше, чем расстояние между стенками сосуда, т. е. расстояние между теми поверхностями, между которыми происходит обмен количеством движения, тогда большая часть молекул будет двигаться от одной стенки к другой, не сталкиваясь по дороге.

Следовательно, длина свободного пути молекул перестает зависеть от давления и становится приблизительно постоянной величиной, определяемой

линейными размерами сосуда. В то же время число частиц, переносящих количество движения, с уменьшением давления уменьшается пропорционально давлению или плотности. Если учесть это, то из уравнения (5) следует, что при высокой степени разрежения газа (в области вакуумных явлений) дальнейшее уменьшение давления (числа частиц в единице объема) ведет к уменьшению коэффициента вязкости газа и при  $p \rightarrow 0$  он также стремится к нулю.

Во-вторых, при высоких давлениях, когда силы взаимодействия молекул оказывают заметное влияние на состояние газа и когда размерами молекул по сравнению с их средней длиной свободного пути нельзя пренебречь, коэффициент вязкости также становится зависимым от давления.

Далее из уравнения (2.13) следует, что вязкость должна зависеть от температуры так же, как  $\bar{c}$ , т. е. пропорционально однако опытом установлено, что температурная зависимость вязкости реальных газов далеко не соответствует этой пропорциональности. Несколько подробнее остановимся на определении средней скорости теплового движения молекул  $\bar{c}$  и средней длины свободного пути их  $\sqrt{T}$ , являющихся основными определяющими величинами в процессах молекулярного переноса в газах.

### 2.1.3 Определение средней скорости теплового движения молекул

Так как, вследствие хаотичности молекулярного движения, молекулы имеют скорости самые разнообразные не только по направлению, но и по величине, то, чтобы определить среднюю скорость (среднее арифметическое из абсолютных скоростей молекул), нужно знать, какое число молекул обладает той или иной скоростью, т. е. нужно знать закон распределения скоростей, Такой закон для равновесного состояния, когда все части газа находятся при одной и той же температуре и когда существует вполне определенное, не изменяемое с течением времени, распределение молекул по скоростям, впервые был дан Максвеллом.

В аналитической форме он выражается так:

$$dn_c = n(c)dc = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\frac{mc^2}{kT}} c^2 dc. \quad (2.18)$$

Здесь  $dn_c$  – число молекул в единице объема, обладающих скоростью, лежащей в интервале между  $c$  и  $c+dc$ , а  $n$  – число всех молекул в единице объема. Средняя арифметическая скорость определится, если разделить сумму скоростей всех молекул, находящихся в заданном объеме, на число молекул. Она может быть выражена следующим уравнением

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c dn_c. \quad (2.19)$$

Подставив в (2.19) значение  $dn_c$  из (2.18), получим

$$\bar{c} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^3 dc. \quad (2.20)$$

Так как

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^3 dc = \frac{2k^2 T^2}{m^2}, \quad (2.21)$$

то

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.6 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (2.22)$$

Постоянная Больцмана  $k$  и универсальная газовая постоянная  $R$  связаны соотношением

$$kN_0 = R, \quad (2.23)$$

где  $N_0$  – число Авогадро,

$mN_0 = M$  – молекулярный вес газа.

Поэтому уравнение (2.22) можем написать в таком виде:

$$\bar{c} = 1,6 \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (2.24)$$

В молекулярно-кинетической теории газов вводятся еще понятия среднеквадратичной и наивероятнейшей скоростей.

Если сумму квадратов скоростей всех молекул, находящихся в данном объеме, разделим на число молекул, то получим значение среднего квадрата скорости, а извлекая из него квадратный корень, получим среднеквадратичную скорость. Для последней аналогично имеет место следующее выражение

$$\overline{c^2} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c^2 dn_c. \quad (2.25)$$

Подставим в (2.24) значение  $dn_c$  из (2.18), получим

$$\bar{c} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^4 dc. \quad (2.26)$$

Здесь

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^4 dc = \sqrt{\frac{9\pi k^5 T^5}{2m^5}}, \quad (2.27)$$

$$\sqrt{\overline{c^2}} = 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad (2.28)$$

или

$$\sqrt{\overline{c^2}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (2.29)$$

Под наивероятнейшей скоростью понимается такая скорость, которой обладает в данный момент времени наибольшее число молекул, т. е. та

скорость, для которой функция распределения молекул по скоростям  $n(c)$  имеет максимальное значение. Для нахождения значения  $c$ , при котором эта функция имеет максимум, нужно явный вид производной от  $n(c)$  по  $c$  приравнять нулю и решить полученное уравнение относительно  $c$ .

Таким образом, для функции (2.18) получаем:

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} 2c \left(1 - \frac{m}{2kT} c^2\right) = 0. \quad (2.30)$$

Или

$$c \cdot e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \left(1 - \frac{m}{2kT} c^2\right) = 0. \quad (2.31)$$

Откуда

$$c_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.4 \sqrt{\frac{RT}{M}}. \quad (2.32)$$

(второе решение  $c = 0$  не имеет физического смысла).

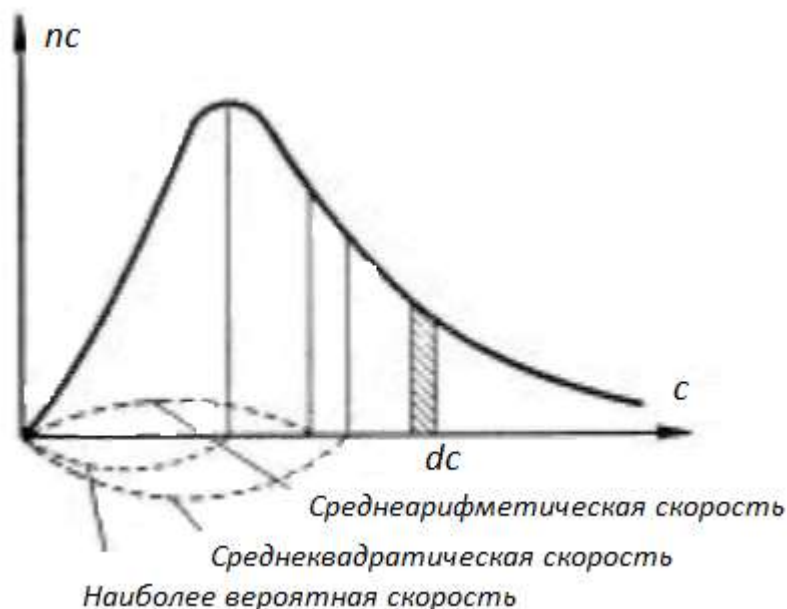


Рисунок 2.2 – Распределение газовых молекул по скоростям

Из уравнений (2.19), (2.21) и (2.22) видим, что наибольшую величину имеет среднеквадратичная скорость, меньшую – средняя арифметическая и еще

меньшую – наивероятнейшая скорость.

На рисунок 2.2 представлена графически функция распределения молекул по скоростям и показаны также относительные величины указанных трех скоростей.

#### 2.1.4 Определение средней длины свободного пробега молекул

Представим себе, что одна молекула  $A$  с некоторой постоянной скоростью  $\bar{c}$  движется среди таких же неподвижных молекул газа, испытывая соударения с последними. Молекулы при столкновении будут отстоять друг от друга на расстоянии равном диаметру молекулы измеряемому от центром данных молекул.

Если заменить молекулу находящуюся в диске, который имеет радиус  $d$ , и расположенным перпендикулярно к скорости  $\bar{c}$ , а все неподвижные молекулы заменены точками, расположенными в местах, где находятся их центры. Если при движении диск встретит на своем пути (или коснется) такую точку, то значит произошло столкновение, после которого он меняет направление своего движения. В результате при движении диск будет описывать ряд цилиндров с основанием  $\pi d^2$  и с высотами, пропорциональными  $c\tau_1, c\tau_2, c\tau_3, \dots$ , где  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$  – времена пробега молекулы между последовательными столкновениями ее с неподвижными молекулами.

Пусть диск за 1 с описывает  $N$  цилиндров, тогда вписанный диском за это время объем будет равен

$$\pi d^2 \bar{c} \tau_1 + \pi d^2 \bar{c} \tau_2 + \dots + \pi d^2 \bar{c} \tau_N = \pi d^2 \bar{c} (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N) = \pi d^2 \bar{c}, \quad (2.33)$$

так как

$$\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_N = 1. \quad (2.34)$$

При этом выводе пренебрегается тем обстоятельством, что объемы отдельных цилиндров частично налегают друг на друга в местах столкновений. Однако если пробег по размерам значительно превосходит, то это налегание

составляет ничтожную часть всего объема, так как прямолинейные участки пути велики по сравнению с теми частями, где цилиндры перекрываются.

В одну секунду произойдет столько столкновений молекулы  $A$  с другими молекулами, сколько центров молекул находится в объеме  $\pi d^2 c$ , описываемом диском.

Если в единице объема содержится  $n$  молекул, то число столкновений  $z$  в единицу времени выразится формулой

$$z = Tzd^2\bar{c}n. \quad (2.35)$$

Отсюда средняя длина свободного пробега молекулы, т. е. среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями, равно

$$l = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{1}{\pi d^2 n}. \quad (2.36)$$

Клаузиус учел, что не только молекула  $A$ , но и все другие молекулы газа движутся по всевозможным направлениям. Он получил формулу

$$l = \frac{3}{4\pi d^2 n}. \quad (2.37)$$

В газе, находящемся при определенных давлении и температуре, длины свободного пробега молекул аналогично их скоростям имеют самые разнообразные значения, причем и здесь имеет место определенное распределение молекул по величинам свободного пробега. Если учесть это обстоятельство, то для  $l$  можно получить более точное выражение.

Пусть часть молекул  $n_x$  из общего числа  $n$  проходит без столкновения путь, равный или больший  $x$ , другая же, меньшая часть молекул  $n_{(x+dx)}$  проходит без столкновения путь, равный или больший, чем  $(x+dx)$ .

Вычитая  $n_{(x+dx)}$  из  $n_x$  получим уменьшение числа частиц  $n_x$  при

прохождении ими пути  $dx$  обозначим это уменьшение через  $dn_x$ . Величина  $dn_x$  пропорциональна  $dx$ , так как вероятность столкновения на малом участке будет тем больше, чем больше величина этого участка. Далее,  $dn_x$  пропорциональна также  $n_x$ .

Таким образом, можем написать:

$$dn_x = -an_x dx, \quad (2.38)$$

где  $a$  – коэффициент пропорциональности.

Интегрируя (2.38), находим:

$$\ln n_x = -ax + c. \quad (2.39)$$

Постоянная интегрирования  $c$  определяется из предельного условия  $n_x = n$  при  $x = 0$ , откуда  $c = \ln n$ .

Таким образом,

$$n_x = ne^{-ax}. \quad (2.40)$$

Величина  $e^{-ax}$  есть вероятность того, что данная молекула на пути длиной  $x$  не столкнется с какой-либо другой молекулой.

Определим  $a$ . Если одна молекула совершает в единицу времени  $z$  свободных пробегов, то из них  $zx = ze^{-ax}$  имеют длину, большую  $x$ , и  $z_{(x+dx)} = ze^{-a(x+dx)}$  большую, чем  $x+dx$ . Число же пробегов, имеющих длину, большую  $x$ , но меньшую  $x+dx$ , будет равно

$$z_x - z_{(x+dx)} = ze^{-ax} - ze^{-(x+dx)} = ze^{-ax}(1 - e^{-adx}). \quad (2.41)$$

Разложив  $e^{-adx}$  в ряд



$$e^{-adx} = 1 - \frac{adx}{1!} + \frac{a^2 dx^2}{2!} + \dots \quad (2.42)$$

и отбросив члены высших порядков из последних двух выражений для числа свободных пробегов, совершаемых молекулой в единицу времени и имеющих длину, заключенную в пределах между  $x$  и  $x+dx$ , получим:

$$z_x - z_{x+dx} = ze^{-ax} dx, \quad (2.43)$$

где  $ae^{-ax} dx$  представляет собой вероятность того, что молекула имеет длину свободного пробега, большую  $x$ , но меньшую  $x+dx$ .

Умножив (2.43) на  $x$ , получим число, равное сумме длин свободных пробегов с длиной в пределах от  $x$  до  $x + dx$ :

$$zae^{-ax} x dx. \quad (2.44)$$

Здесь

$$za \int_0^{\infty} e^{-ax} x dx = c. \quad (2.45)$$

следовательно,

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} x dx = \frac{1}{a^2}. \quad (2.46)$$

$$\frac{z}{a} = c. \quad (2.47)$$

Так как  $c/z$  равно средней длине свободного пути  $l$ , то

$$a = \frac{1}{l}. \quad (2.48)$$

Из уравнений (2.44) и (2.47) получаем:

$$n_x = ne^{\frac{-x}{l}}. \quad (2.49)$$

Пользуясь уравнением (2.47), выражающим закон распределения длин для свободных пробегов, можно подсчитать, какое число молекул из общего числа  $n$  обладает длиной свободного пробега, равной или большей  $x$ . Если, например, вместо  $x$  подставить  $l$ , то

$$n_l = \frac{n}{e} = \frac{n}{2,718} = 0,3679n, \quad (2.50)$$

т. е. приблизительно только одна треть молекул, находящихся в данном объеме, имеет длину свободного пробега, равную или большую  $l$ .

Максвелл, пользуясь уравнением (20), получил для длины свободного пробега молекул следующее уравнение:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (2.51)$$

В смеси молекул двух различных газов средняя длина свободного пути для каждой молекулы определяется следующим образом.

Пусть  $n_1$  – число молекул первого сорта и  $n_2$  – число молекул второго сорта в единице объема,  $d_1$  и  $d_2$  – диаметры молекул первого и второго сорта, т. е. расстояния между центрами в момент столкновения одинаковых молекул;  $s$  – расстояние между центрами в момент столкновения для пар молекул по одной каждого рода (в дальнейшем принимается  $s = \frac{d_1+d_2}{2}$ ),  $c_1$  и  $c_2$  – скорости молекул,  $m_1$  и  $m_2$  – их массы.

Вероятность того, что некоторая молекула  $A$  не столкнется с другой молекулой того же сорта до того, как она пройдет путь  $x$ , равна  $e^{-\sqrt{2}\pi d_1^2 n_1 x}$ . Вероятность, что она не столкнется с молекулой другого сорта на том же

расстоянии, равна

$$e^{-\sqrt{1+\frac{c_2^2}{c_1^2}}xs^2n_2x} \quad (2.52)$$

Следовательно, вероятность того, что молекула до прохождения пути  $x$  не столкнется с какой бы то ни было молекулой, равна

$$e^{-\pi\left(\sqrt{2}d_1^2n_1+\sqrt{1+\frac{c_2^2}{c_1^2}}s^2n_2\right)x} \quad (2.53)$$

Если есть средняя длина свободного пробега для молекулы первого сорта, то

$$\frac{1}{l_1} = \sqrt{2}\pi d_1^2 n_1 + \pi \sqrt{1 + \frac{c_2^2}{c_1^2}} s^2 n_2. \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{l_2} = \sqrt{2}\pi d_2^2 n_2 + \pi \sqrt{1 + \frac{c_1^2}{c_2^2}} s^2 n_1. \quad (2.55)$$

$$\frac{c_1^2}{c_2^2} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1}. \quad (2.56)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные веса газов.

Заменяя  $c_1^2$  и  $c_2^2$  их значениями, последние уравнения можно переписать так:

$$\frac{1}{l_2} = \sqrt{2}\pi d_2^2 n_2 + \pi s^2 n_1 \sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1}}. \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{l_1} = \sqrt{2}\pi d_1^2 n_1 + \pi s^2 n_2 \sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_2}}. \quad (2.59)$$

Некоторое представление о величине средней скорости  $\bar{c}$ , средней длины свободного пробега  $l$  и диаметра молекул, для различных газов дано в таблице 1 (все величины в таблице относятся к нормальным условиям, т. е. при 0°С и 760 мм рт. ст.).

Таблица 2.3 – Значение средней скорости  $\bar{c}$ , средней длины свободного пробега  $l$  и диаметра молекул, для различных газов

Газ	$\bar{c}$ , см/с	$l$ , А	$d$ , А
Азот	45 430	599	3,1
Аргон	38 080	635	2,8
Водород	169 200	1123	2,3
Водяной пар	56 650	404	2,6
Гелий	120 400	1798	1,9
Кислород	42 510	647	2,9
Криптон	26 410	487	3,2
Метан	60 060	493	—
Углекислый газ	36 250	397	3,2
Окись углерода	45 450	584	3,2
Хлор	28 560	287	3,6
Ртуть (300° С)	17 000	217	3,6

### 2.1.5 Измерения вязкости газов

Экспериментальному измерению вязкости газов и газовых смесей при атмосферном давлении и различных температурах посвящено много работ, проведенных с большой точностью. Меньше измерений было проведено для высоких давлений, однако число таких работ к настоящему времени все же довольно значительно. Измерения вязкости газов при высоких давлениях связаны с большими трудностями и имеющиеся экспериментальные данные менее точны, чем данные, полученные при атмосферном давлении. В области высоких давлений предстоит еще кропотливая исследовательская работа. Поэтому в настоящей книге более подробно разобраны вискозиметры, примененные для высоких давлений.

Наиболее употребительными методами измерения вязкости газов являются: метод капилляра – определение вязкости при протекании газа через трубки малого диаметра, метод падения груза в исследуемом газе и метод затухания вращательных колебаний диска, подвешенного в исследуемом газе. Из этих методов вполне строгое теоретическое обоснование (подтвержденное экспериментально) имеет метод капилляра.

#### 2.1.6 Метод капилляра

Различают, как известно, два вида течения жидкости и газа по трубам: ламинарное (струйное) и турбулентное (вихревое).

Ламинарное и турбулентное течения характеризуются некоторой безразмерной величиной – критерием Рейнольдса ( $Re$ ), который можно рассматривать как величину, характеризующую отношение инерциальных сил к силам вязкости в движущемся потоке газа. При сравнительно малых значениях  $Re$  течение ламинарное (в этом случае силы вязкости, выравнивающие течение, преобладают над инерционными силами), при больших значениях  $Re$  – турбулентное. Критическое число Рейнольдса для прямых гладких труб равно

$$Re = \frac{wd}{\nu} = const \approx 2300. \quad (2.60)$$

где  $w$  – средняя линейная скорость поступательного движения газа;

$d$  – диаметр трубы;

$\nu$  – кинематическая вязкость.

Из приведенного уравнения видно, что при прочих равных условиях критическая скорость течения, соответствующая переходу из ламинарной в турбулентную область, тем больше, чем меньше диаметр трубки. Поэтому при течении газа через капилляры (трубки очень малого диаметра) можно получить

ламинарный поток газа даже при значительных скоростях течения. Так как при ламинарном течении поперечные составляющие скорости равны нулю и отлична от нуля только составляющая по оси трубки, то математическая задача не очень сложна, и можно строго определить распределение скоростей по диаметру трубки.

Рассмотрим капилляр радиуса  $r_1$  (рисунок 2.3) и длиной  $L$ . Переменное расстояние некоторой точки от оси обозначим  $r$ . Пусть давления на концах капилляра равны  $p_1$  и  $p_2$ . Разность давлений  $p_1 - p_2$  обуславливает течение газа через капилляр, причем под влиянием существующей силы трения газа о стенки течение становится стационарным. На рисунке 2.3 представлено цилиндрическое кольцо, лежащее внутри капилляра, с внутренним и внешним радиусами  $r + rd$  соответственно.

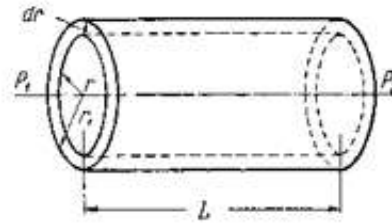


Рисунок 2.3 – Вывод уравнения Гагена-Пуазейля

На газ, находящийся внутри цилиндрического кольца, действует сила давления, равная

$$K = (p_1 - p_2)2\pi r dr. \quad (2.61)$$

Масса газа, заключенная в кольце, силами трения будет с внутренней стороны (на расстоянии  $r$  от оси) ускоряться, а с внешней (на расстоянии  $r + dr$ ) замедляться. Обозначим первую силу через  $R_i$  и вторую через  $R_o$ , причем

$$R_i = -\eta F_r \left( \frac{dw}{dr} \right)_r, \quad (2.62)$$

$$R_a = +\eta F_{r+dr} \left( \frac{dw}{dr} \right)_{r+dr}, \quad (2.63)$$

где  $w$  – средняя (для кольца) скорость течения газа;

$F_r=2\pi rL$  и  $F_{r+dr}=2\pi(r+dr)L$  – внутренняя и внешняя боковые поверхности цилиндрического кольца.

Знаки указывают, что  $R_i$  действует ускоряюще, а  $R_a$  – замедляюще, т. е.  $R_i > 0$ ,  $R_a < 0$ , так как величина отрицательная.

Учитывая, что при стационарном течении силы  $K$ ,  $R_i$  и  $R_a$  находятся в равновесии, условия равнодействия этих сил напишутся:

$$(p_1 - p_2)2\pi r dr - \eta 2\pi r L \frac{dw}{dr} + \eta 2\pi(r + dr)L \left( \frac{dw}{dr} + \frac{d^2w}{dr^2} dr \right) = 0. \quad (2.64)$$

Член  $\left( \frac{dw}{dr} \right)_{r+dr}$  разложен в ряд Тейлора и в разложении сохранены только первые два члена. Отсюда получаем  $-\frac{p_1-p_2}{\eta L} = \frac{d^2w}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr}$ .

Левая сторона уравнения (2.64) для каждого данного случая есть величина постоянная. Для интегрирования это уравнение можно представить так:

$$\frac{r}{dr} \left( r \frac{dw}{dr} \right) = -\frac{p_1-p_2}{\eta L} r, \quad (2.65)$$

$$w = -\frac{p_1-p_2}{4\eta L} r^2 + A \ln r + B, \quad (2.66)$$

где  $A$  и  $B$  – константы интегрирования.

Так как для  $r = 0$ , т. е. на оси трубки  $w$  имеет некоторое значение, то  $A = 0$ ;  $B$  зависит от условий на стенках трубки.

Если нет скольжения газа по стенкам, то  $w_{r1} = 0$  и тогда

$$B = \frac{p_1-p_2}{4\eta L} r_1^2. \quad (2.67)$$

Таким образом, решение имеет вид

$$w = -\frac{p_1 - p_2}{4\eta L} (r^2 - r_1^2). \quad (2.68)$$

Объем газа, протекающего за одну секунду через капилляр, получим, проинтегрировав (38) по всей площади сечения капилляра (т. е. по  $r$  от нуля до  $r_1$ ):

$$v = \frac{\pi(p_1 - p_2)r_1^4}{8\eta L}. \quad (2.69)$$

Уравнение (2.69) называется уравнением Гагена-Пуазейля. Все капиллярные вискозиметры основаны на применении этого уравнения. Для определения вязкости нужно знать размеры капилляра, падение давления в капилляре и объем газа, протекшего через него в единицу времени.

Получим

$$M = \frac{\pi r_1^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} p. \quad (2.70)$$

скорости около стенок получим:

$$M = \frac{\pi r_1^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \cdot \frac{mp}{RT}. \quad (2.71)$$

Для идеальных газов, когда

$$p = \frac{mp}{RT}. \quad (2.72)$$

При практическом пользовании уравнением Гагена-Пуазейля нужно учитывать ряд поправок, характер которых зависит от размера радиуса капилляра по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа.



Так, когда средняя длина свободного пробега молекул текущего газа сравнима или больше радиуса капилляра, газ не «прилипает» к стенкам, а с некоторой определенной, отличной от нуля скоростью скользит вдоль них, что приводит к необходимости принять некоторую конечную силу трения между газом и стенкой, пропорциональную перепаду скорости газа у стенки.

В этом случае в уравнении (2.66) постоянная  $B$  уже не будет определяться формулой (2.67). Чтобы найти соотношения, удовлетворяющие условиям около стенок, рассмотрим цилиндрическое кольцо, граничащее снаружи со стенками трубки (внешний радиус цилиндрического кольца равен  $r_1$ , а внутренний –  $dr$ ). В этом кольце, так же как и раньше, газ течет под действием силы давления, равной

$$K = (p_1 - p_2)2\pi r_1 dr. \quad (2.73)$$

Сила  $K$  находится в равновесии с двумя силами трения (на расстоянии от оси  $r = r_1 - dr$ ) и  $R_a$  (на расстоянии  $r = r_1$ ), но теперь имеем:

$$R_i = -\eta F_{r_1-dr} \left( \frac{dw}{dr} \right)_{r_1-dr}. \quad (2.74)$$

$$R_a = -\eta_a F_r w_{r_1} = -\eta_a R_{r_1} w_0. \quad (2.75)$$

Здесь  $w_0 = w_{r_1}$  – скорость слоя газа у стенки. Знак минус стоит здесь потому, что  $w_0$  положительна в отличие от величины в уравнении (2.68).

Коэффициент пропорциональности называется «коэффициентом внешнего трения». Далее, как и прежде, получим уравнение

$$2\pi r(p_1 - p_2)dr - \eta L 2\pi(r_1 - dr) \left[ \left( \frac{dw}{dr} \right)_{r_1} - \left( \frac{d^2w}{dr^2} \right)_{r_1} dr \right] - \eta_a 2\pi r_1 L w_{r_1} = 0. \quad (2.76)$$

Члены, содержащие  $dr$  и  $dr^2$ , бесконечно малы по сравнению с остальными членами, поэтому ими можно пренебречь. Для

$$w_0 = w_{r_1} = -\frac{\eta}{\eta_a} \left( \frac{dw}{dr} \right)_{r_1-0}. \quad (2.77)$$

Величина  $\varepsilon = \frac{\eta}{\eta_a}$  называется коэффициентом скольжения.

Чтобы перейти к объему  $v$  газа, протекшего в секунду, нужно проинтегрировать это уравнение по площади сечения капилляра:

$$v = \frac{\pi r_1^4 (p_1 - p_2)}{4\eta L} \left( 1 + \frac{4\varepsilon}{r_1} \right). \quad (2.78)$$

Для массы газа соответственно получим

$$M = \frac{\pi r_1^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \frac{mp}{RT} \left( 1 + \frac{4\varepsilon}{r_1} \right). \quad (2.79)$$

Молекулярно-кинетический анализ коэффициента скольжения показывает, что эта величина весьма малая, одного порядка со средней длиной свободного пути молекулы  $l$ , поэтому скольжение становится заметным и ощутимым только тогда, когда  $l$  по порядку величины сравнима с радиусом капилляра. Последнее имеет место при очень низких давлениях, так как  $l$  обратно пропорциональна давлению  $p$ . Коэффициент скольжения также обратно пропорционален давлению (экспериментальные результаты [7, 8] это подтверждают). Поэтому иногда член  $\frac{4\varepsilon}{r_1}$  заменяют на  $\frac{a}{p}$ , где  $a$  – эмпирическая константа.

После такой замены уравнение (2.79) напишется в виде

$$M = \frac{\pi r_1^4 m p (p_1 - p_2)}{8 \eta L R T} + \frac{\pi r_1^4 m a (p_1 - p_2)}{8 \eta L R T}. \quad (2.80)$$

Падение давления в капилляре вызывает «расширение» (изменение удельного объема) текущего в нем газа, что в свою очередь обуславливает необходимость введения новой поправки в уравнение Гагена-Пуазейля. Для жидкостей этой поправкой можно пренебречь, так как жидкость очень незначительно меняет свой удельный объем с изменением давления. Да и для газов при значительных давлениях, когда падение давления в капилляре  $\Delta p$  составляет очень малую величину от общего среднего давления газа, этой поправкой также можно пренебречь.

Учитывая «расширение» газа в капилляре, Мейер дает следующие уравнения для расчета вязкости:

$$\eta = \pi t \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_1} \frac{r_1^4}{8 v_1 L} \left( 1 + 4 \frac{\xi}{r_1} \right). \quad (2.81)$$

когда при измеренном давлении протекает объем  $v_1$  и

$$\eta = \pi t \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_2} \frac{r_1^4}{8 v_2 L} \left( 1 + 4 \frac{\xi}{r_1} \right). \quad (2.82)$$

когда при измеренном давлении  $p_2$  протекает объем  $v_2$ .

Мейер принимает изотермический процесс течения газа через капилляр, что в общем и имеет место, так как капилляр при измерении обычно помещается в термостат Фишер считает, что в данном случае имеет место политропический процесс, при этом он устанавливает, что по уравнениям (2.81) и (2.82) получаются несколько завышенные значения коэффициентов вязкости. Кроме того, Мейер принял, что исследуемый газ подчиняется законам идеальных газов. Учитывая отступления реальных газов от законов идеальных газов, Траутц и Вейцель вывели более точную формулу, которую Траутц и

Нарат применили для вычисления поправок к ранее проведенным измерениям различных исследователей, и в некоторых случаях поправка получилась до 3,8%. Для газов при давлениях выше атмосферного, особенно при высоких давлениях, а также для жидкостей существенное значение имеет поправка на кинетическую энергию.

Уже Гаген и Пуазейль заметили, что уравнение (2.80) подтверждается в тех случаях, когда исследуется течение в сравнительно узких и длинных трубках. С уменьшением длины трубки опыт начинает давать заметные отклонения от этого уравнения.

Гаген при обработке своих измерений исходил из предположения существования зависимости

$$\Delta p = d\bar{w} + \beta\bar{w}^2. \quad (2.83)$$

При этом, та часть потери давления, которая соответствует первому члену правой части уравнения, вызывается сопротивлением трения, а часть, соответствующая второму члену, образованием кинетической энергии течения (здесь  $w$  – средняя скорость течения газа). Первая обстоятельная интерпретация этого вопроса принадлежит Гагенбаху, чем и объясняется вошедшее в употребление название «поправка Гагенбаха на живую силу».

При истечении газа из резервуара через трубку его потенциальная энергия частично тратится на работу преодоления трения, а остальная часть преобразуется в кинетическую энергию движущихся частиц газа.

Разделив правую и левую часть уравнения на площадь поперечного сечения капилляра  $F = \pi r^2$ , получаем среднюю скорость течения в капилляре

$$\bar{w} = \frac{(p_1 - p_2)r_1^2}{8\eta L}. \quad (2.84)$$

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \frac{8\eta\bar{w}L}{r_1^2}. \quad (2.85)$$

Для максимальной скорости (на оси капилляра) из уравнения (2.77) имеем:

$$w_{max} = \frac{(p_1 - p_2)r_1^2}{4\eta L}. \quad (2.86)$$

Из последних двух уравнений  $w_{max} = 2w$ , т. е. для ламинарного течения скорость газа по оси капилляра равна удвоенной средней скорости потока. Обозначаем дополнительную потерю давления, преобразуемую в кинетическую энергию движущихся частиц газа, через  $\Delta p_1$ .

Величине  $\Delta p_1$  соответствует потенциальная энергия, получаемая умножением  $\Delta p_1$  на объемную скорость (объем вытекающего из капилляра газа в секунду). Приравняв эту энергию кинетической энергии вытекающей струи, получим:

$$\pi r_1^2 \Delta p \bar{w} = \int_0^{r_1} 2\pi r \frac{\bar{w}^3}{2} dr. \quad (2.87)$$

Подставляя в правую часть на основании равенств (2.77) и (2.87) значение

$$w = w_{max} \frac{r_1^2 - r^2}{r_1^2} = 2\bar{w} \frac{r_1^2 - r^2}{r_1^2}. \quad (2.88)$$

будем иметь

$$\int_0^{r_1} 2\pi r \frac{w^3}{2} r dr = \pi r w^3 r_1^2. \quad (2.89)$$

Из уравнений (2.88) и (2.89) следует:

$$\Delta p_1 = \bar{w}^2. \quad (2.90)$$

Уравнение (2.85), дополненное членом, учитывающим поправку на

кинетическую энергию, напишется в виде

$$p_1 - p_2 = \frac{8\eta\bar{w}L}{r_1^2} + 2\left(\frac{p\bar{w}^2}{2}\right). \quad (2.91)$$

Долгое время оставался невыясненным вопрос, в каких случаях следует учитывать эту поправку и насколько полно она уточняет результаты. Одни считали, что введение поправки требуется только в том случае, когда имеет место свободное истечение струи сжатого газа или жидкости в воздух. Если же струя истекает в сжатый газ или жидкость, то в этом случае потерянная кинетическая энергия полностью или в большей своей части компенсируется в виде повышения давления (соответственно уравнению Бернулли). Другие же, наоборот, считали, что и при истечении газа из капилляра в газ приблизительно того же давления также образуется свободная струя, энергия которой расходуется на образование вихрей и преобразуется в теплоту, поэтому поправку необходимо учитывать. Эрк произвел тщательное экспериментальное исследование этого вопроса; результаты показали, что поправку следует не только полностью учитывать, но даже несколько завышать ее. Так, он для числового коэффициента этой поправки принял значение не 2, как следует по теории, а 2,2.

Как наиболее вероятная может быть принята следующая схема течения газа через капилляр.

В области от  $A$  до  $I$  газ ускоряется до некоторой скорости входа в капилляр, при этом динамическое давление  $p_d$  растет до величины  $\frac{p\bar{w}^2}{2}$  ( $w$  — средняя скорость газового потока при входе в капилляр), а статическое давление  $p_s$  соответственно падает на такую же величину.

Общее давление на этом участке остается постоянным. Трением здесь пренебрегаем из-за большого сечения трубки, подводящей газ к капилляру.

В то же время при входе в капилляр распределение скоростей в потоке еще не соответствует закону Гагена-Пуазейля, т. е. нет параболического

распределения скоростей по сечению капилляра. А так как кинетическая энергия ламинарного потока равна  $\frac{\rho w^2}{2}$ , то для нашего случая нужно увеличить кинетическую энергию текущего газа еще на  $\rho w^2$ , чтобы получить параболическое распределение скоростей в потоке.

При этом  $p_a$  увеличивается на  $\frac{\rho w^2}{2}$ ,  $p_s$  соответственно уменьшается. Этому соответствует на рисунке участок  $IK$ . Здесь же проявляется заметным образом и внутреннее трение газа, на преодоление которого требуется затрата большей энергии (так как имеет место «турбулентность» в начальном участке), чем при ламинарном течении. Этому увеличению энергии соответствует величина  $y$  на рисунке 2.4. В области ламинарного течения (начиная с точки  $K$ ) в капилляре  $p_d$  остается постоянным,  $p_s$  и  $p_g$  линейно падают соответственно закону Гагена-Пуазейля.

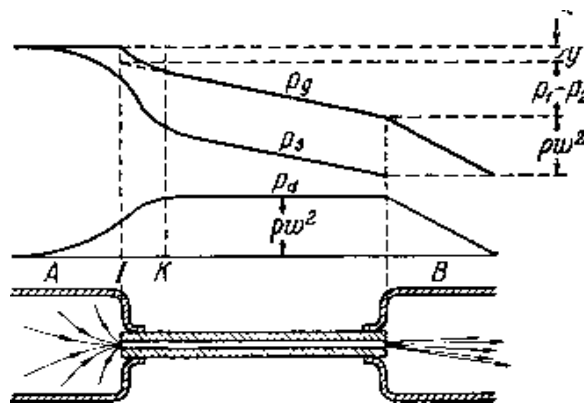


Рисунок 2.4 – Схема распределения давлений при течении газа через капилляр

Наконец, при выходе из капилляра в расходящейся газовой струе в широком сечении отводной трубки величина  $p_d$  затрачивается через трение на образование теплоты,  $p_s$  остается постоянным и  $p_g$  падает до величины статического давления  $p_s$  господствующего на выходе из капилляра.

Оба поправочных члена обычно объединяют вместе, после чего можем написать

$$p_1 - p_2 = \frac{8\eta Lv}{\pi r_1^4 t} + m \overline{w^2}. \quad (2.92)$$

и для вязкости

$$\eta = \frac{\pi r_1^4 t}{8Lv} (p_1 - p_2) - \frac{m p v}{8\pi L t}. \quad (2.93)$$

Для величины  $m$  различные исследователи дают значения, лежащие в пределах 1,10 – 1,16. Как наиболее удовлетворяющее экспериментальным данным значение  $m$  можно принять равным 1,12.

Учитывая поправку Гагенбаха и считая процесс расширения газа, текущего через капилляр, изотермическим, для вычисления вязкости можно получить выражения

$$\eta = \frac{\pi r_1^4 t}{8Lv_1} \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_1} \left(1 + \frac{4\zeta}{r_1}\right) - \frac{p v_1}{8\pi L t} \left(m + \ln \frac{p_1}{p_2}\right). \quad (2.94)$$

$$\eta = \frac{\pi r_1^4 t}{8Lv_2} \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_2} \left(1 + \frac{4\zeta}{r_1}\right) - \frac{p v_2}{8\pi L t} \left(m + \ln \frac{p_1}{p_2}\right). \quad (2.95)$$

В этих уравнениях учтены все основные поправки, сопутствующие методу капилляра (поправка на кинетическую энергию, поправка на скольжение и поправка на расширение текущего через капилляр газа). Относительная величина каждой из этих поправок в зависимости от условий опыта будет различной, однако отметим, что для низких давлений газа нужно учитывать последние две поправки и пренебречь первой, для высоких давлений, наоборот, существенное значение имеет только поправка на кинетическую энергию.

Из вышеприведенных рассуждений можно видеть, что поправки, связанные с условиями течения газа на входе и выходе капилляра, не имеют строгого теоретического обоснования. Однако следует отметить, что эти поправки при экспериментальном измерении вязкости методом капилляра могут быть или определены опытом, или сделаны весьма малыми.

Методом капилляра было проведено измерение вязкости многих газов и



газовых смесей. Полученные данные отличаются большой точностью, причем измерения различных исследователей хорошо согласуются между собой.

«**Вискозиметры** – это приборы для измерения вязкости. Вязкость является важным параметром в различных технологических процессах, связанных с транспортированием жидкостей, теплообменом, фильтрацией и другими операциями. Как основной показатель качества вязкость используется для характеристики качества горюче-смазочных материалов, лаков, красок, смол и т.д. При проведении научно-исследовательских работ весьма часто возникает необходимость в измерении вязкости».

Свойство газов и жидкостей выражающиеся в сопротивлении сдвигу и скольжению носит название **вязкость**

С помощью формулы Ньютона можно определить коэффициент динамической вязкости  $\mu$

$$\mu = \frac{F}{S \frac{dv}{dn}} \quad (2.96)$$

где  $F$  – сила сдвига;

$S$  – площадь внутреннего трения;

$dv/dn$  – градиент скорости или скорость сдвига;

$v$  – скорость течения;

$n$  – ось, направленная поперечно направлению течения.

Также наряду с динамической вязкостью широкую популярность получила вязкость кинематическая, которая будет выражаться по формуле:

$$\nu = \mu / \rho, \quad (2.97)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости.

В общепринятой практике вискозиметры разбиваются на несколько групп, в зависимости от принципа действия.

Наиболее употребительными методами измерения вязкости газов являются: метод капилляра — определение вязкости при протекании газа через трубки малого диаметра, метод падения груза в исследуемом газе и метод затухания вращательных колебаний диска, подвешенного в исследуемом газе. Из этих методов вполне строгое теоретическое обоснование (подтвержденное экспериментально) имеет метод капилляра.

### 1. Метод капилляра

Различают, как известно, два вида течения жидкости и газа по трубам: ламинарное (струйное) и турбулентное (вихревое).

Ламинарное и турбулентное течения характеризуются некоторой безразмерной величиной — критерием Рейнольдса ( $Re$ ), который можно рассматривать как величину, характеризующую отношение инерциальных сил к силам вязкости в движущемся потоке газа. При сравнительно малых значениях  $Re$  течение ламинарное (в этом случае силы вязкости, выравнивающие течение, преобладают над инерционными силами), при больших значениях  $Re$  — турбулентное. Экспериментально установлено, что это так называемое критическое число Рейнольдса для прямых гладких труб равно

$$Re = \frac{wd}{\vartheta} = const = 2300, \quad (2.98)$$

где  $w$  — средняя линейная скорость поступательного движения газа;

$d$  — диаметр трубы;

$\vartheta$  — кинематическая вязкость.

Из приведенного уравнения видно, что при прочих равных условиях критическая скорость течения, соответствующая переходу из ламинарной в турбулентную область, тем больше, чем меньше диаметр трубки. Поэтому при течении газа через капилляры (трубки очень малого диаметра) можно получить ламинарный поток газа даже при значительных скоростях течения.

**Капиллярные вискозиметры** основаны на закономерностях истечения жидкости из капиллярных трубок, определяемых формулой Пуазейля:

$$Q = k \frac{\pi d^4 g}{\mu l} \Delta P \quad (2.99)$$

где  $Q$  – расход жидкости через капилляр;

$k$  – коэффициент, зависящий от принятой размерности;

$d$  – диаметр капилляра;

$g$  – ускорение свободного падения;

$l$  – длина капилляра;

$P$  – перепад давления между входом и выходом капилляра.

Ниже описываются наиболее типичные из примененных капиллярных вискозиметров.

### 2.1.7 Вискозиметр Шульца

Капиллярный вискозиметр для измерения вязкости газов при постоянном давлении, сконструированный Шульцем, изображен на рисунке 2.5. Испытуемый газ находится в стеклянных баллончиках  $a$  и  $b$ , которые соединены последовательно с сосудом  $c$ , наполненным ртутью. С другой стороны они соединены с капилляром  $k$  и с ртутным затвором  $m$ . Сосуд  $c$  передвигается вдоль градуированной планки  $d$ . Когда ртуть попадает в стеклянные баллончики  $a$  и  $b$ , вытесняемый газ течет через капилляр  $k$ .

Давление на обоих концах капилляра измеряется водяными манометрами, причем во время измерения разница давлений на обоих концах капилляра при помощи регулирования установочного винта  $e$  поддерживается постоянной и равной около 6 см водяного столба. Протекающий через капилляр объем газа отмечался посредством впаянных контактов  $g$  и  $f$ , которые включали при их соединении ртутью электрический звонок. Стеклянные баллончики  $a$  и  $b$ , а также капилляр  $k$  помещены в термостат, в котором поддерживается постоянная и требуемая для опыта температура. Приспособления для выравнивания давления, наполнения газа и некоторые другие на рисунке не приводятся.

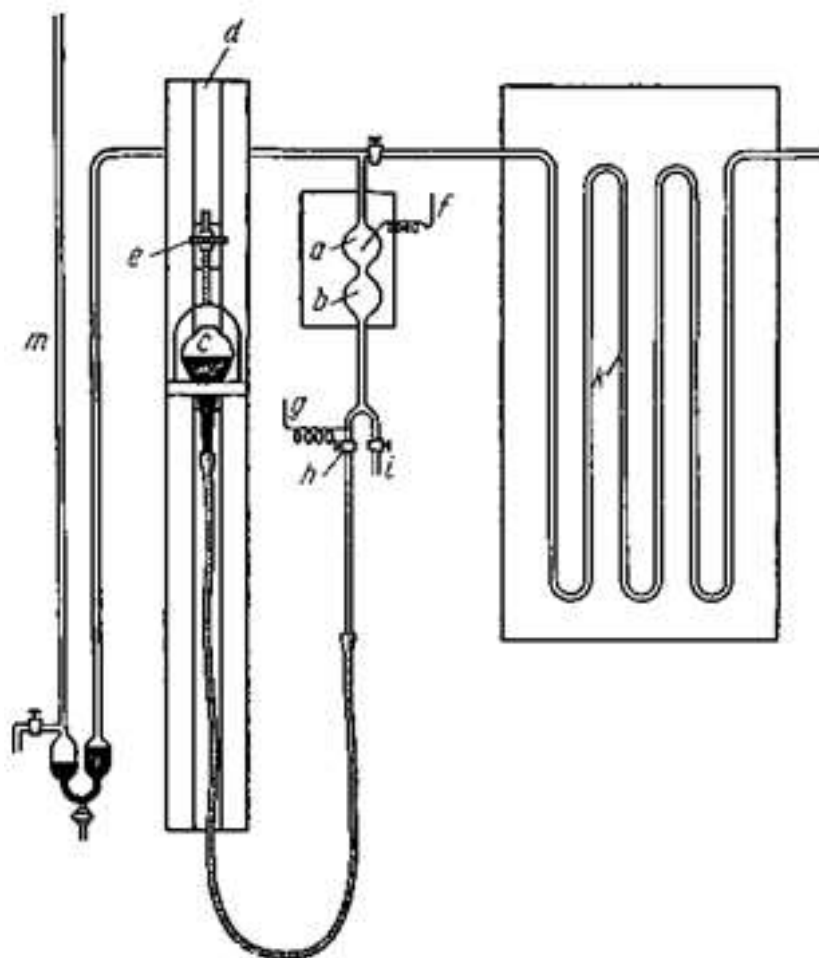


Рисунок 2.5 – Вискозиметр Шульца

### 2.1.8 Вискозиметр Траутца и Вейцеля

Прибор (рисунок 2.6) состоит из двух резервуаров: верхнего в  $200 \text{ см}^3$  и нижнего в  $250 \text{ см}^3$ , соединенных друг с другом широкой U-образной трубкой. К нижнему резервуару, помещенному в термостат  $t_1$  присоединены через трехходовой кран капилляр  $K$ , находящийся в термостате  $t_2$ , и резервуар с газом. В прибор вводят измеренный объем ртути, достаточный для того, чтобы заполнить нижний баллончик и почти половину верхнего.

Газ, поступающий из резервуара, вытесняет ртуть из нижнего баллончика в верхний. Далее трехходовой кран поворачивают так, чтобы дать газу вытечь через капилляр в атмосферу. Сначала уровень ртути падает до метки  $m_1$  верхнего резервуара. В этот момент пускают секундомер, который останавливают, когда уровень ртути в нижнем резервуаре достигнет метки  $n_2$ ,

нанесенной на трубке диаметром 5 мм. Время, зафиксированное секундомером, соответствует времени прохождения известного количества газа через капилляр под определенным давлением.

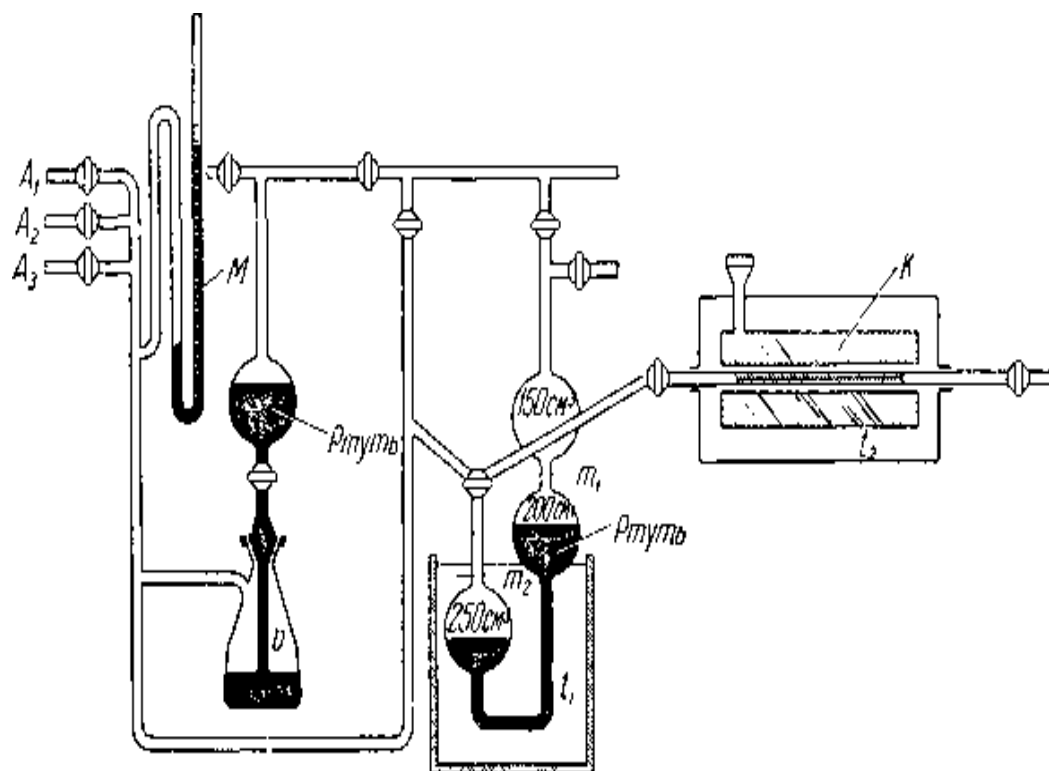


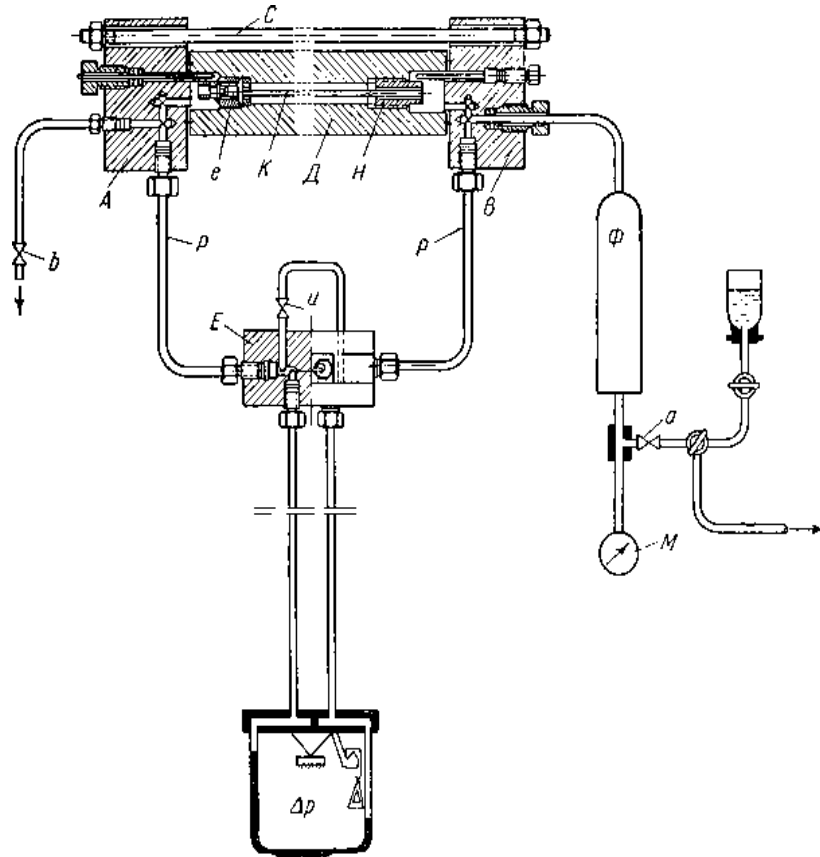
Рисунок 2.6 – Вискозиметр Траутца и Вейцеля

Прибор больше подходит для относительных, чем для абсолютных измерений. Однако Траутц и Вейцель с помощью специальной калибровки и графоаналитического вычисления целого ряда поправок определили абсолютные величины коэффициентов вязкости. Легко видеть, что для данного прибора при постоянном количестве ртути средняя разность давлений и объем вытесняемого через капилляр газа фиксированы конструкцией его как постоянные величины, что очень упрощает проведение относительных измерений вязкости.

Этим методом Траутц с сотрудниками провел измерения вязкости многих газов и газовых смесей в широких пределах температур.

### 2.1.9 Вискозиметр Зигварта

Примененный Зигвартом вискозиметр для определения вязкости воды и водяного пара при различных температурах и давлениях изображен на рисунок 2.7.



$\Phi$  — паровой котел,  $D$  — сосуд высокого давления с головками  $A$  и  $B$ ,  $K$  — кварцевый или платиновый капилляр,  $E$  — стальная крестовина с промежуточным вентилем,  $u, \text{кр}$  — кольцевые весы

Рисунок 2.7 – Установка и вискозиметр Зиггарта

Через платиновый капилляр  $K$  (применялся также и кварцевый капилляр) течет пар из котла  $\Phi$ . Котел представляет собой цилиндрический сосуд длиной 455 мм с внутренним диаметром 40 и наружным 80 мм и общей емкостью 475 см<sup>3</sup>. Капилляр  $K$  вставляется в сосуд высокого давления  $D$ , закрытый с обоих концов стальными головками  $A$  и  $B$ , скрепленными с сосудом  $D$  болтами  $C$ . К концам капилляра через головки  $A$  и  $B$  подведены две трубки  $p$  для измерения разницы давлений на концах капилляра. Эти трубки присоединены к стальной крестовине  $E$ , имеющей промежуточный вентиль  $u$ , назначение которого выравнивать давление на концах капилляра в случае такой необходимости.

От крестовины отходят две гибкие, стальные капиллярные трубки к

весовому дифференциальному манометру (кольцевые весы)  $\Delta p$ , где, как на аналитических весах, взвешиванием определяется перепад давления на концах капилляра. Кольцевые весы на рисунке изображены схематически, детальное описание их конструкции приводится в статье Шмидта.

Проходящий через капилляр пар через дроссельный вентиль  $b$  поступает в конденсатор и затем собирается в сборнике конденсата, где и замеряется его количество.

Левым своим концом капилляр герметически соединен с сосудом  $D$  специальным уплотнительным устройством  $e$ , так что пар из правой половины сосуда  $D$  в левую может пройти только через капилляр. Правый конец имеет зазор между капилляром  $K$  и шайбой  $H$ . Поэтому давление пара или жидкости передается на внешнюю поверхность капилляра по всей его длине.

Размеры капилляров были следующие: кварцевого – длина  $L=348,8$  мм, средний диаметр  $d_m = 0,3889$  мм, платинового  $L=370,4$  мм и  $d_m=0,5484$  мм.

Остальные детали установки видны из приведенного рисунка.

В результате проведения опыта получают количество протекающего через капилляр за единицу времени пара при измеренных значениях  $\Delta p$  в условиях температуры и давления опыта. Значения коэффициентов вязкости из этих данных вычислялись Зигвартом по уравнению Гагена-Пуазейля с учетом поправки на кинетическую энергию.

Следует отметить, что в установке Зигварта очень сложны кольцевые весы, требующие тщательной центровки и калибровки их и еще более тщательной работы с ними.

#### 2.1.10 Вискозиметр Ренкина

Очень простой и изящный вискозиметр был сконструирован и применен Ренкиным (рисунок 2.8).

С этим прибором различными исследователями проведено значительное количество измерений вязкости газов. Капилляр  $K$  с более широкой стеклянной трубкой  $D$  образует замкнутое кольцо. В трубке  $D$ , установленной строго вертикально, падает капля ртути  $E$ , вес которой создает некоторое постоянное

давление, заставляющее наполняющий трубку исследуемый газ течь через капилляр. Прибор устанавливают таким образом, что направление движения капли Ртуты может быть изменено на противоположное вращением прибора на  $180^\circ$  вокруг горизонтальной оси. Из рисунка видно, что верхняя половина вискозиметра такая же, как и нижняя, т. е. имеет место полная симметрия относительно оси, обозначенной пунктирной линией. Вискозиметр вставляется в широкую стеклянную трубку *C*, при этом для создания необходимой для опыта температуры эта трубка заполняется термостатированной жидкостью, входящей через штуцер *P* и выходящей через штуцеры *Q*. Краны *T* на концах служат для наполнения, а также для продувки вискозиметра. Объем газа между метками *L* и *B*, а также вес капли ртути должны быть точно известны. Время падения капли ртути между метками фиксируется секундомером.

Этот вискозиметр более удобен для относительных измерений, так как для абсолютных измерений вязкости нужно учитывать ряд поправок, наиболее существенная из которых вызывается влиянием поверхностного натяжения на движение капли ртути. Дело в том, что разность давлений  $\Delta p$  неточно равна весу ртути, деленному на поперечное сечение трубки *D*, так как верхняя поверхность падающей капли меньше искривлена, чем нижняя, следовательно, действия сил капиллярности на концах капли не равны и равнодействующая их стремится задержать падение. В своих более ранних опытах Ренкин определил величину уменьшения давления, происходящего от поверхностного натяжения, вводя капли ртути различного веса и наблюдая за временем их падения.

Более удобный метод был применен Куэненом и Виссером, при котором применяется постоянная масса ртути и наблюдается время, в течение которого эта масса падает в виде одной, двух и более капель (т. е. вся масса ртути разбивается на нужное число отдельных капель). Нанося на график значения  $1/t$  против числа капель *n*, они нашли приблизительно линейную зависимость. Этим же методом пользовались позднее Ренкин и Смит, установившие, что действие сил капиллярности сильно зависит от температуры и мало зависит от



природы газа, с которым ртуть находится в контакте.

Отметим также, что уравнение Гагена-Пуазейля для условий вискозиметра Ренкина является строгим лишь в том случае, если скорость потока через капилляр  $w$  не зависит от положения капли ртути в трубке, в которой она падает. Для несжимаемой жидкости скорость падения капли ртути по всей длине трубки будет постоянной, а для сжимаемой изменяема. Однако Ренкин показал, что в случае симметричного расположения объема газа, выталкиваемого каплей ртути, по отношению к остальному объему вискозиметра для капли размером меньше 5 см (длина) и газа при атмосферном давлении  $w$  постоянна с точностью до 1000. При повышенных давлениях газа в случае симметричного вискозиметра эта величина еще меньше. Если же верх и низ вискозиметра (в отношении объемов) не симметричны, то следует вносить поправку.

Для вискозиметра этого типа, как и вообще для любого капиллярного вискозиметра, рекомендуется иметь, возможно большую величину отношения длины капилляра к его диаметру, чтобы свести к минимуму влияние концевых эффектов, присущих капиллярному методу определения вязкости.

Ренкин рекомендует, чтобы капилляр имел длину около 50 см, диаметр 0,2 мм, диаметр трубки, в которой падает ртуть, 3 – 3,5 мм, расстояние между метками 30 см.

Следует отметить, что существенное затруднение в пользовании описанным прибором состоит в сложности чистки и сушки прибора, которые время от времени необходимо производить. Сложность этой операции обуславливается тем, что капилляр и трубка, в которой падает капля ртути, параллельны, и поэтому течение растворителей или сухого газа (для осушки) через капилляр идет очень медленно. Особое затруднение представляет удаление ртути, каким-либо образом попавшей в капилляр.

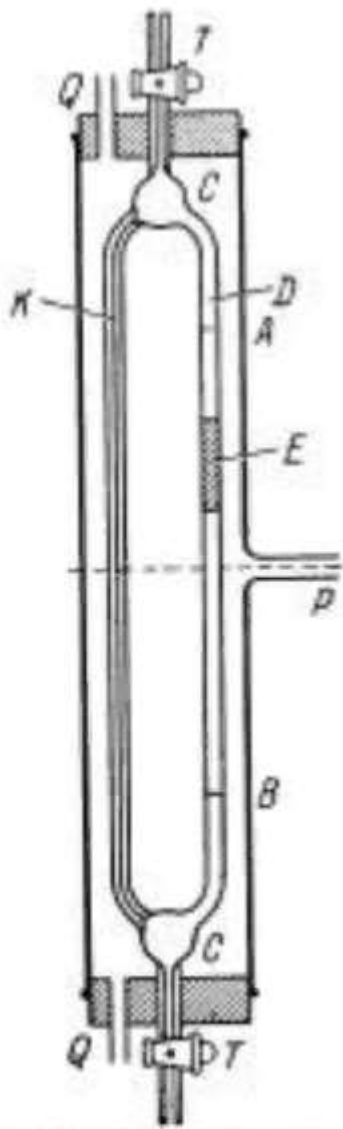


Рисунок 2.8- Вискозиметр Ренкина

### 2.1.11 Вискозиметр Комингса, Мейланда и Эгли

Вискозиметр состоит из параллельно соединенных друг с другом стеклянных капилляра *K* и трубки *C* (рисунок 2.9). Размеры одного из двух примененных авторами приборов, приведены на рисунке, для второго они были примерно такие же.

Капли ртути имели вес от 1,5 до 5 г. Вверху и внизу трубки *C* были впаяны по две вольфрамовые проволочки (контакты), служащие для фиксации времени падения капли ртути между этими контактами. Вискозиметр, укрепленный в стальной головке, как показано на рисунке, помещается в сосуд высокого давления, который вместе с вискозиметром может

поворачиваться на  $180^\circ$  вокруг оси, проходящей через середину прибора и перпендикулярно к нему. Таким образом, измерения можно производить при падении капли ртути в направлении обоих концов стеклянной трубки С. Для того чтобы свободно производить эти повороты, подводы газа были сделаны из гибких длинных трубок высокого давления, свернутых в виде змеевиков. При работе внутренний объем стеклянного вискозиметра заполняется исследуемым газом, а окружающее его пространство, т. е. объем сосуда высокого давления, заполняется азотом для создания компенсирующего давления. Подводящая исследуемый газ трубка подогревалась для избежания возможной конденсации некоторых газов при повышенных давлениях. Сосуд высокого давления с одного конца имел семь отверстий, через одно из которых подводился исследуемый газ, а через остальные были подведены две термопары и два электрода к вольфрамовым контактам. С другого конца сосуд высокого давления имел два отверстия для подвода третьей термопары. Все три железо-константановые термопары служили для измерения температуры азота, окружающего стеклянный вискозиметр, в точках вблизи концов и середины вискозиметра. Азот вводился через отверстие на боковой стороне сосуда высокого давления.

Для полного удаления ранее находившегося в вискозиметре газа, перед окончательным его заполнением, вискозиметр несколько раз, через определенные промежутки времени, эвакуировался и заполнялся исследуемым газом.

Так как, авторам для условий высоких давлений не удалось сконструировать симметричный вискозиметр (объем одной половины был в четыре раза больше объема другой), то им пришлось определять поправку, обусловленную непостоянством скорости падения капли ртути по длине трубки, однако эта поправка оказалась не превышающей в среднем 0,01% от измеряемой величины и в дальнейшем они ею пренебрегли. Также не учитывалась поправка и на концевые эффекты (поправка Гагенбаха), так как

отношение длины капилляра к его диаметру было очень большим (соответственно для первого и второго отношение составляло 3670 и 3850).

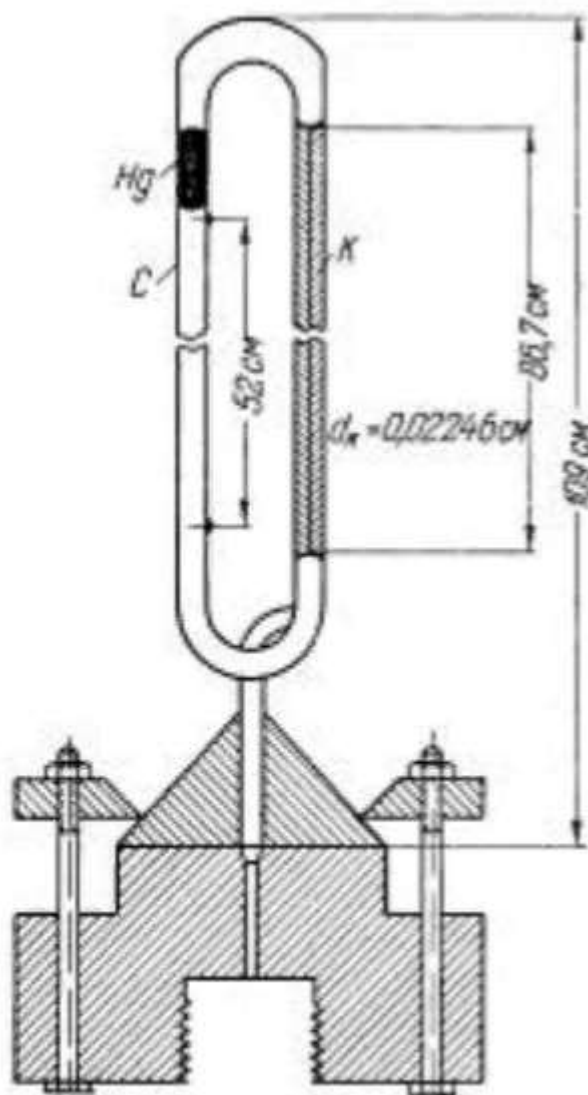


Рисунок 2.9 – Вискозиметр Комингса, Мейланда и Эгли

Влияние поверхностного натяжения определялось следующим образом.

Учитывающий эту поправку коэффициент  $a$ , входящий в уравнение, выражающее экспериментально установленное соотношение между весом капли, равным  $m \frac{\rho_{рт} - \rho_{г}}{\rho_{рт}}$  ( $m$  – масса ртутной капли,  $\rho_{рт}$  и  $\rho_{г}$  – плотность ртути и исследуемого газа), и временем ее падения  $t$ ,

$$m = \left( \frac{p_{рт} - p_{г}}{p_{рт}} \right) = a + \frac{b}{t} = \frac{8\eta vb}{\pi g t} \int_0^L \frac{dL}{r^4} = k \frac{\eta}{t}, \quad (2.100)$$

где  $k = \frac{8\eta vb}{\pi gt} = \text{const}$ , определялся двумя способами.

Во-первых, а можно определять уже описанным способом Кузнена и Виссера, исходя из формулы

$$m \left( \frac{p_{рт} - p_{г}}{p_{рт}} \right) - an = k \frac{\eta}{t}, \quad (2.101)$$

где  $n$  – число отдельных частей, на которые разбивается капля ртути. Однако этот метод неудобно применять, когда вискозиметр заключен в непрозрачный кожух.

По второму способу коэффициент  $a$  может быть определен экспериментально при работе с одной каплей. Для этого вискозиметр устанавливается под различными углами наклона к горизонту  $w$ , так что уравнение (65) принимает вид

$$m \left( \frac{p_{рт} - p_{г}}{p_{рт}} \right) \sin w - a = k \frac{\eta}{t}. \quad (2.102)$$

По этому уравнению из экспериментальных данных при различных  $w$  определяется  $a$ .

Второй способ основан на допущении, что величина  $a$  не меняется с изменением угла наклона вискозиметра  $w$ , что, по-видимому, соответствует действительности, так как оба описанных способа дают одинаковые значения  $a$ .

Особо следует отметить, что при определениях  $a$  нужно иметь высокую степень чистоты ртути и стенок вискозиметра, так как только при этом условии значение  $a$  будет минимальным и достаточно постоянным для всех опытов.

Возможная ошибка измерений связана с определением размеров вискозиметра и соответствующих поправок, а также с измерением различных параметров ( $p$ ,  $t$ ,  $\tau$ ). Авторы оценивают суммарную неточность не выше 1% от абсолютной величины коэффициента вязкости.

На этом приборе Комингс, Мейланд и Эгли определили вязкость  $\text{CO}_2$  при  $40^\circ \text{C}$  и давлений от 1 до 137 атм. Эти опыты авторами рассматриваются как калибровочные, так как вязкость  $\text{CO}_2$  при этих условиях уже была определена достаточно точно другими исследователями. Удовлетворительное согласование данных по вязкости  $\text{CO}_2$  с соответствующими данными для  $\text{CO}_2$  Филлипса авторы считают одним из критериев надежности примененного ими метода. В последующем авторы определили коэффициенты вязкости метана при температурах от  $30^\circ \text{C}$  до  $95^\circ \text{C}$  и давлениях от 1 до 171 атм, этилена при температурах от  $30^\circ \text{C}$  до  $95^\circ \text{C}$  и давлениях от 1 до 171 атм и пропана при температурах от  $30^\circ \text{C}$  до  $104,5^\circ \text{C}$  и давлениях от 1 до 41,8 атм.

Подобный метод для высоких давлений был применен ранее Филлипсом для определения вязкости  $\text{CO}_2$  при температурах от  $20^\circ \text{C}$  до  $40^\circ \text{C}$  и давлениях от 1 до 120 атм и Назини и Пастонези для определения вязкости воздуха при  $14^\circ \text{C}$  и давлениях до 200 атм.

#### 2.1.12 Вискозиметр Шугаева и Сорокина

Этот вискозиметр представляет значительный интерес благодаря простоте конструкции, а также потому, что может быть применен для измерений при высоких температурах. Схема вискозиметра Шугаева и Сорокина изображена изготовлена из цельнотянутой трубки хромомолибденовой стали и согнута возможно более точно по окружности радиуса  $R=306 \text{ мм}$ . Головка и флянцы выточены из нержавеющей стали.

В центре окружности, по которой согнута дуга, на нижней части головки сделано отверстие.

Внутреннее пространство собранного прибора представляет замкнутую систему, перегороденную в нижней части запирающей жидкостью с низкой упругостью насыщенного пара (олово или сплав Вуда). Пространство над запирающей жидкостью разделено на две половины плотно завинченным платиновым капилляром.

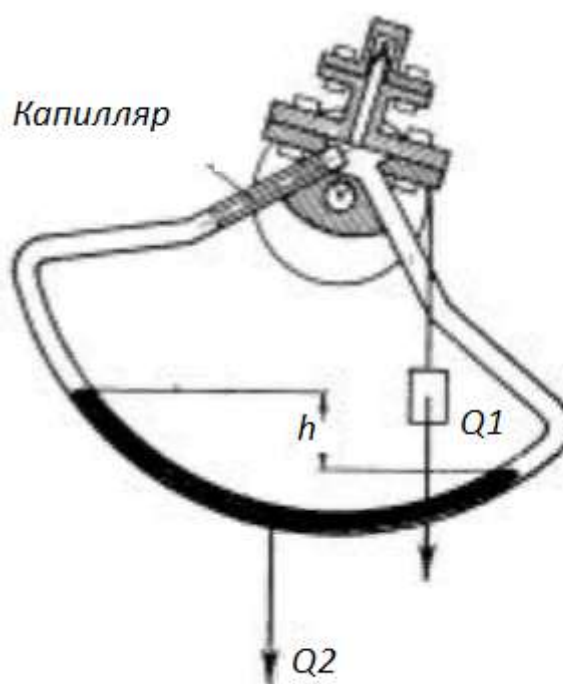


Рисунок 2.10 – Вискозиметр Шугаева и Сорокина

После того как прибор центрирован, наполнен исследуемым газом (паром) и герметически завинчен, на его ось надевается шкивок с грузом на нити. Под действием постоянного вращающегося момента, создаваемого грузом, прибор поворачивается на некоторый угол. В это отверстие вставлена и закреплена в нем шпонкой ось, снабженная на концах опорными призмами (ножами из закаленной стали).

Прибор, установленный призмами на подушках, как коромысло технических весов, может поворачиваться в пределах угла около  $120^\circ$  с очень малым трением. С помощью регулировочных грузов центр тяжести прибора до заполнения его запирающей жидкостью может быть помещен на оси прибора. Запирающая жидкость при этом перемещается внутри Дуги, производя некоторое разрежение в одной половине прибора и сжатие в другой. Под действием образовавшегося перепада давления газ течет через платиновый капилляр. При тщательной центровке и постоянной угловой скорости работа силы тяжести при опускании груза, повешенного на шкивок, равна работе сил внутреннего трения при протекании газа через капилляр плюс работа, связанная с добавочными потерями,

учитываемыми поправкой Гагенбаха. При опыте измерялась скорость поворота прибора вправо и влево на определенный угол под действием груза, перекинутого на нитке через шкивок. Вязкость вычислялась по уравнению Пуазейля с соответствующими поправками.

Для создания температуры опыта весь прибор помещался в термостат.

Все величины, кроме времени истечения газа через капилляр (время поворота прибора на определенный угол), определялись из геометрических размеров прибора. Этот прибор авторы применили для измерения вязкости водяного пара при различных температурах и давлениях.

Позднее подобный принцип с более совершенной конструкцией вискозиметра применил Тимрот для определения вязкости воды и водяного пара в широких пределах температур (до  $600^{\circ}\text{C}$ ) и давлений (до  $300\text{ кг/см}^2$ ).

#### 2.1.13 Вискозиметр Мичельса и Гибсона

Стеклянный вискозиметр  $B$  (рисунок 2.11) помещен в сосуд высокого давления  $A$ , внизу которого находится ртуть; сосуд  $A$  помещен в термостат. Через вентиль  $V$  по трубке  $S_b$  вискозиметр подается газ, при этом давление внутри вискозиметра и снаружи должно быть одинаковым. После наполнения вискозиметра до некоторого давления закрывается вентиль  $V$ .

Внешнее пространство вискозиметра, т. е. внутреннее пространство сосуда высокого давления  $A$ , в котором находится вискозиметр, заполнено маслом. Гидравлической помпой через ввод  $p$  сжимают в вискозиметре газ, надавливая на ртуть. Сначала ртуть поднимается до контакта  $1$ , при этом точно измеряется давление. Когда ртуть дойдет до контакта  $2$ , снова измеряется давление. Далее газ быстро сжимается настолько, чтобы ртуть немного не дошла до контакта  $3$ . В конце сжатия также замеряется давление.

После быстрого сжатия уровень ртути в коленах вискозиметра  $I$  и  $II$  будет различным, именно в колене  $II$  будет значительно выше. Полученный перепад давления заставит газ течь через капилляр  $ab$ , при этом ртуть в колене  $II$  будет понижаться, а в колене  $I$  повышаться.



Секундомером замеряется время заполнения ртутью объема от контакта 3 до контакта 4 в колене 1. Этот объем известен. Уровень ртути в колене II определяется по сжимаемости газа, так как давление измеряется точно, объем же всех частей вискозиметра определен калибровкой.

Примененный авторами капилляр имел длину 80 см и  $d=0,1\text{мм}$ . Была измерена вязкость азота при температурах 25, 50 и 75° С в пределах давлений от 13,67 до 965,7 атм. Несколько позднее Гибсон на этом же приборе определил вязкость водорода при 25° С и давлениях до 300 атм.

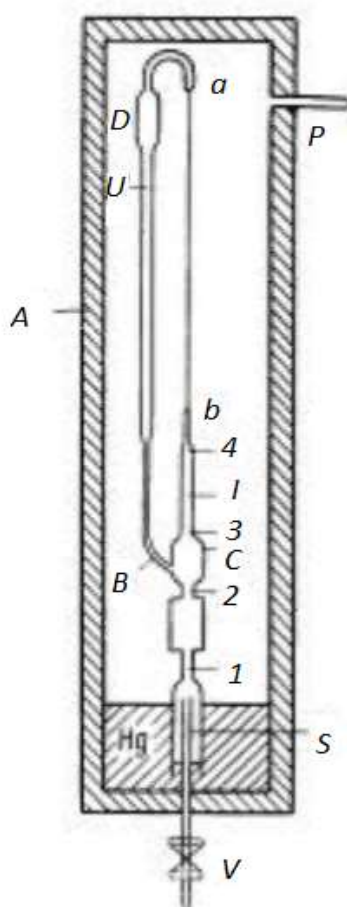


Рисунок 2.11 - Вискозиметр Мичельса и Гибсона

Изготовление вискозиметра Мичельса и Гибсона и работа с ним очень затруднительны, так как нужно точно калибровать все части вискозиметра и иметь данные по сжимаемости для исследуемого газа, вычислять много различных поправок и поддерживать постоянство температуры с большой точностью в течение значительного времени. Последнее вызывается тем, что сильное и быстрое сжатие исследуемого газа при прохождении ртути от кон-

такта 2 к контакту 3 сопровождается значительным нагреванием его, и требуется продолжительное время, чтобы газ принял температуру термостата.

#### 2.1.14 Вискозиметр Ренкина для паров

Работа с насыщенными парами связана с возможностью конденсации пара на стенках капилляра, что может значительно исказить Результаты измерений вязкости. Поэтому экспериментальные исследования в этой области должны проводиться при тщательном соблюдении определенного температурного режима.

Один из концов каждой трубки запаян, а два других соединены между собой через капилляр  $k$  и два предварительных подогревателя. U-образные трубки и капилляр с подогревателями находятся в термостатах.

Простой по устройству и удобный для работы вискозиметр для паров применил Ренкин. Жидкость, вязкость пара которой измеряется, находится в U-образных трубках  $A$  и  $B$ .

Из рисунка видно, что правая и левая половины прибора симметричны, следовательно, измерения могут производиться при течении пара через капилляр как справа налево, так и слева направо. U-образные трубки градуированы и объемы их точно прокалиброваны.

В закрытых концах этих трубок давления равны давлениям насыщенных паров  $p_{s1}$  и  $p_{s2}$  при температурах бань, в которых они помещены, плюс или минус разность давлений, на которую указывает разность уровней жидкости. Если, например, течение пара происходит слева направо, то температура правого термостата  $\vartheta_2$  должна быть ниже температуры насыщения, а также ниже температуры всех остальных частей аппарата. При этом условии создается следующее распределение давления на концах капилляра:

$$\text{слева } p_1 = p_{s1} - g p_1 h_1$$

$$\text{справа } p_2 = p_{s2} - g p_2 h_2.$$

Здесь  $p_1$  и  $p_2$  – плотности жидкости в левой и правой U-образных

трубках. Ренкин вычислял вязкость по формуле

$$\eta = \frac{\pi r_1^4 t}{8Lm} \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p_0} p_0 \frac{T_0}{T}, \quad (2.103)$$

где  $T_0$  – температура более холодного термостата;

$T$  – температура термостата, в котором помещен капилляр;

$M$  – масса испаренной жидкости;

$\tau$  – время истечения массы  $m$  через капилляр;

$p_1$  и  $p_2$  – соответственно плотность и давление пара при  $T_0$ , которая в опытах Ренкина равнялась  $0^\circ\text{C}$ .

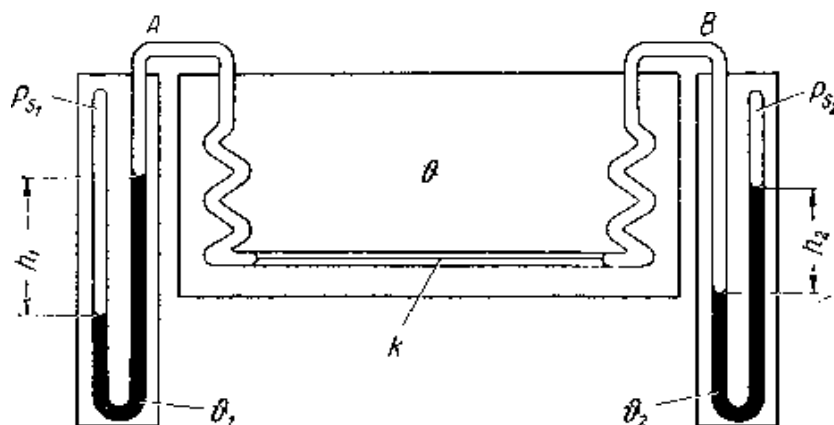


Рисунок 2.12 – Вискозиметр Ренкина для паров

Приведенная формула не совсем точна, потому что при ее выводе было принято, что пары следуют закону Бойля-Мариотта. Не учитываются также поправки на скольжение, на кинетическую энергию и на падение давления вследствие расширения пара при нагревании его от  $p_2$  до  $p_1$ . Однако следует отметить, что эти поправки незначительны.

### 2.1.15 Вискозиметр Халилова

Прибор для определения вязкости насыщенных паров, сконструированный и примененный Халиловым, изображен на рисунке. Он представляет собой U-образную трубку, колена которой  $A$  и  $B$  отстоят друг от друга на расстоянии 15 см и концы этих колен посредством промежуточных

трубок  $CT$  соединены с концами капилляра  $K$ . Отростки  $1$  и  $2$  служат для очистки аппарата и создания в нем вакуума. Прибор заполняется приблизительно по линии  $L-L$  тем веществом, пары которого исследуются. Разность уровней в обоих коленах, под действием которой пар течет через капилляр, создается наклоном прибора на  $30-35^\circ$  и затем по истечении некоторого времени возвращением его в прежнее положение. Сама жидкость, вязкость паров которой требуется определить, выполняет функцию поршня.

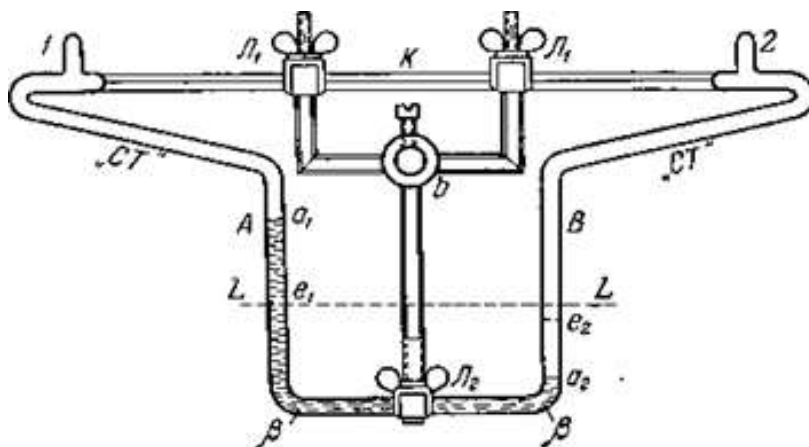


Рисунок 2.13 – Вискозиметр Халилова

Разность давлений на концах капилляра равна давлению, создаваемому столбиком жидкости  $h$ , т. е.

$$\Delta p = p_1 - p_2 = h\rho g. \quad (2.104)$$

Здесь  $p = p_{жс} - p_n$  ( $p_{жс}$  – плотность жидкости,  $p_n$  – плотность пара) и  $g$  – ускорение силы тяжести.

Специальными исследованиями Халилов установил, что присутствие в приборе ничтожной доли неконденсирующихся газов (воздуха) практически целиком исключает влияние конденсации на  $\Delta p$ , и поэтому вышеприведенное выражение для разности давлений он считает точным.

Объем пара, проходящего через капилляр, численно равен

изменению объема жидкости в рассматриваемом колене U-образной трубки, т. е.

$$v = \pi R^2 h, \quad (2.105)$$

где  $R$  – радиус U-образной трубки.

Таким образом, определение  $\Delta p$  и  $v$  сводится к измерению  $h$  при заданном  $R$ . При вычислении коэффициентов вязкости по уравнению Гагена—Пуазейля были учтены поправки на кинетическую энергию.

$$\eta = \frac{\rho g r^4 t}{4R^2 h \ln \frac{a_1}{l_1}} - \left[ \frac{m p_x R^2 (a_1 - l_1)}{4h} + \frac{m^2 p_x^2 R^2 (a_1 - l_1)^2 \ln \frac{a_1}{l_1}}{4gh p r^4 t^3} \right]. \quad (2.106)$$

Здесь  $p = p_{жс} - p_n$ ,  $p_x$  – плотность той фазы вещества, вязкость которой определяется,  $a_1$  и  $l_1$  – расстояния от линии равновесия  $LL$  до менисков в начальный и конечный моменты наблюдения. Отметим, что при одинаковом сечении U-образных трубок  $A$  и  $B$  имеем:  $a_2 = -a_1$  и  $l_2 = -l_1$ . Остальные обозначения в уравнении (68) имеют прежний смысл.

В качестве запирающей жидкости целесообразно применять такую жидкость, упругостью пара которой при температурах опыта можно пренебречь.

Халилов определил вязкость насыщенных паров ртути, метилового, этилового и пропилового спиртов, н-гексана и н-гептана. В то же время он считает, что данный прибор пригоден также для определения вязкости перегретых паров, однако с той разницей, что в этом случае в качестве запирающей жидкости следует применить другое вещество, мениск которого и послужит объектом наблюдения.

Позднее Халилов предложил два типа подобных вискозиметров для определения вязкости перегретых паров при высоких давлениях: один с

контактным, другой с визуальным наблюдением за движением запирающей жидкости. Эти вискозиметры были выполнены из нержавеющей стали в виде трубчатой прямоугольной рамки со съемными капиллярами, при этом в качестве запирающей жидкости рекомендуется ртуть. Разность уровней запирающей жидкости в этих вискозиметрах создается также наклоном вискозиметра на угол  $25 - 30^\circ$ . По истечении некоторого времени прибор возвращается в прежнее (закрепленное) положение и по сигналам, фиксирующим прохождение запирающей жидкости через контакты (в контактном вискозиметре) или отметки (в визуальном вискозиметре), измеряется время истечения определенного (известного) объема исследуемого вещества (жидкости или газа) через капилляр.

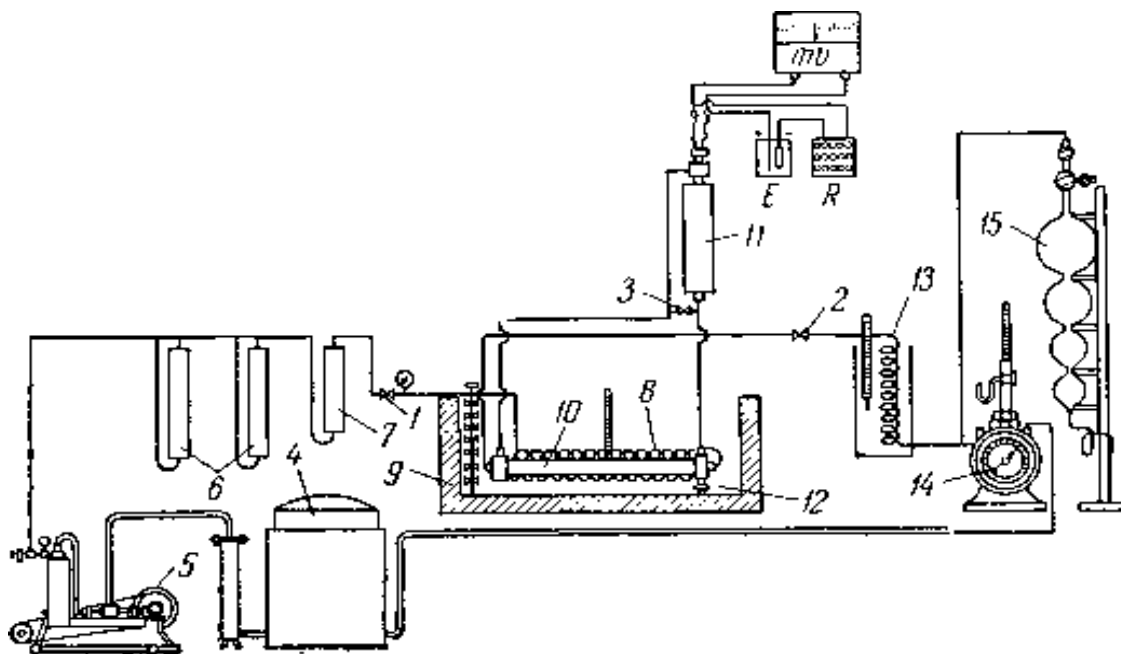
#### 2.1.16 Вискозиметры Голубева и Петрова

Первый вариант. Схема установки, в которой применяется вискозиметр первого варианта, изображена на рисунке 2.14. Исследуемый газ из газгольдера 4 компрессором 5 компримируется в сосуды высокого давления 6. Далее газ проходит через фильтр 7 и через регулировочный вентиль 1 подается в змеевик-теплообменник 8, изготовленный из стальной трубки с внутренним диаметром 1,5 мм и внешним диаметром 5 мм. В теплообменнике газ нагревается до температуры термостата и поступает затем в опытную трубку 10, внутри которой проходит через стеклянный капилляр. Концы опытной трубки соединены с дифференциальным манометром 11. На входе в опытную трубку через текстолитовое уплотнение вставляется железо-константановая термопара 12.

Во время наполнения установки газом или спуска из нее Давления вентиль 3 должен быть открыт, а при проведении опыта герметически закрыт. Из опытной трубки газ редуцируется через вентиль 2 до атмосферного давления, после чего измеряют его объем (для больших объемных скоростей объем измеряется газовыми часами 14, а для малых – стеклянной измерительной бюреткой 15). Из объема газа, протекшего за некоторый промежуток времени и измеренного при атмосферном давлении, по данным  $p$ ,

$v, t$  (для исследуемого газа эти данные должны быть известны) вычисляется объемом этого количества газа при температуре и давлении опыта.

Прежде чем попасть в газовые часы или измерительную бюретку, газ проходит через водяной холодильник 13, охлаждаясь до комнатной температуры.



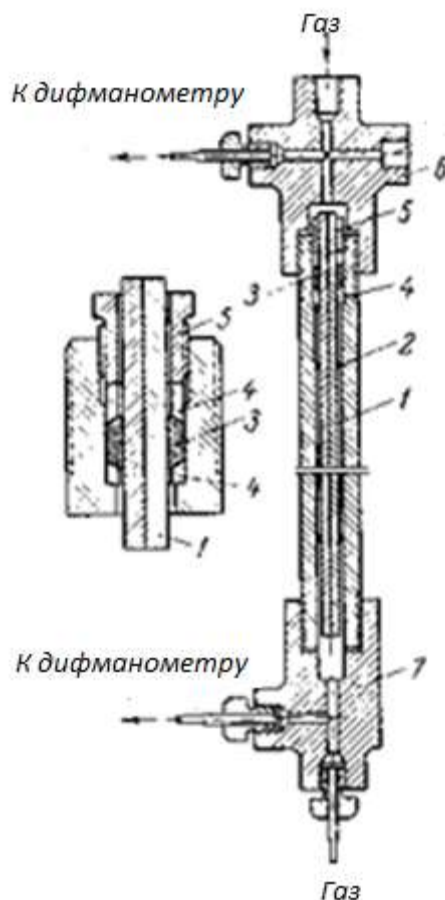
1 — вентиль на входе в опытную трубку, 2 — вентиль на выходе из опытной трубки, 3 — промежуточный вентиль, 4 — газгольдер, 5 — компрессор, 6 — сосуды высокого давления, 7 — фильтр, 8 — змеевик-теплообменник, 9 — термостат, 10 — опытная трубка, 11 — дифманометр, 12 — термопара, 13 — водяной холодильник, 14 — газовые часы, 15 — стеклянная измерительная бюретка

Рисунок 2.14 – Установка для определения вязкости газов при высоких давлениях

Во время отсчета показаний газ равномерно подают в опытную трубку через вентиль 7 из сосудов 6 и соответственно такое же количество газа редуцируют через вентиль 2; давление и перепад давления в капилляре поддерживают при этом постоянными.

Таким образом, в результате опыта определяется объем газа, протекающего через капилляр в условиях опыта за единицу времени при некотором измеренном перепаде давления. Из этих величин при известных геометрических размерах капилляра по уравнению Пуазейля, с учетом

поправок, присущих методу капилляра, вычисляется коэффициент вязкости газа при температуре и давлении опыта.



1 – стеклянный капилляр, 2 – центрирующие кольца, 3 – сальниковая набивка, 4 – стальная шайба, 5 – нажимной болт, 6 – стальная крестовина, 7 – стальной тройник.

Рисунок 2.15 – Опытная трубка

Опытная трубка (рисунок 2.15) изготавливается из стального цилиндра длиной около 1 м, внутренний диаметр трубки 11 мм, внешний диаметр 25 мм. Один с крестовиной 6, а другой – с тройником 7. В крестовине и тройнике имеются необходимые отверстия для входа и выхода газа, для присоединения дифманометра и ввода термопары.

Стеклянный капилляр 1, расположенный внутри стальной трубки, одним концом укрепляется и уплотняется сальником; на другом его конце имеются центрирующие кольца 2. Сальниковая набивка 3 изготавливается из кожи



или тонкого асбестового шнура, пропитанного бакелитовым лаком, и зажимается между двумя стальными шайбами 4 при помощи нажимного болта 5.

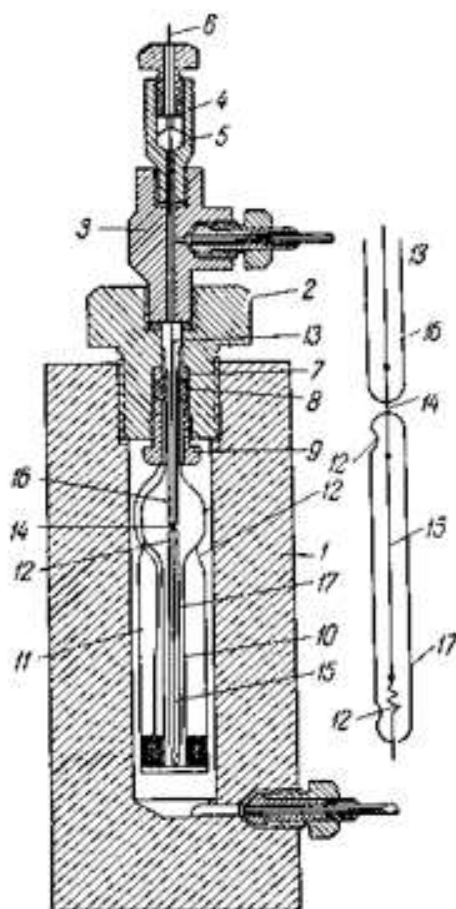
Дифманометр (рисунок 2.16) состоит из небольшого сосуда высокого давления 1 с крышкой 2. В крышку (затвор) ввинчен стальной тройник 3, через который подводится газ и вводится электроввод 6 посредством патрона 4 с текстолитовым уплотнением 5. Внизу крышки имеется сальник, состоящий из двух конусных металлических шайб 7, сальниковой (кожаной или асбестовой) набивки 8 и нажимного болта 9. Сальник служит для зажима и уплотнения стеклянной трубки 10. Верхняя часть этой трубки расширена, чтобы исключить возможность выброса ртути из дифманометра; к расширению присоединена широкая стеклянная трубка 11 с отверстиями 12.

Электроввод 6 состоит из трех участков: толстой серебряной проволоки 13 (вводится через уплотнительный патрон 4), небольшого отрезка толстой платиновой проволоки 14 и измерительного участка из тонкой платиновой проволоки 15. Электроввод вделан в стеклянные трубки 16 и 17 так, чтобы можно было натянуть тонкую платиновую проволоку 15, предохранить серебряную проволоку от попадания на нее ртути и легко извлечь электроввод из дифманометра вместе с тройником 3. На концах стеклянной трубки 17 имеются отверстия 12.

Нижний конец электроввода погружен в ртуть, которая, являясь подвижным контактом, заземлена на корпус сосуда высокого давления.

В последовательно включенной электроцепи: аккумуляторная батарея – магазин сопротивления – у электроввод – земля, параллельно включенным гальванометром измеряется напряжение на участке электроввод – земля. Во время опыта перепад давления на концах капилляра вызывает подъем уровня ртути в трубке 10. Ртуть, затопляя тонкую платиновую проволоку 15, выводит тем самым часть сопротивления, вследствие чего уменьшается и напряжение на измерительном участке. При этом определенный перепад давления

соответствует вполне определенному уменьшению напряжения, которое фиксируется по гальванометру. Калибровка дифманометра производилась по водяному столбу при атмосферном давлении. Перенесение результатов этой калибровки на высокие давления (до 1000 атм) не вносит заметной ошибки, так как изменения объема ртути и электросопротивления измерительного участка платиновой проволоки в этих пределах давления крайне незначительны. В наших опытах длина измерительных участков была в одном случае 50 мм, а в другом 100 мм.



1 — сосуд высокого давления, 2 — крышка, 3 — стальной тройник, 4 — уплотнительный патрон, 5 — текстолитовое уплотнение, 6 — электроввод, 7 — стальная шайба, 8 — сальниковая набивка, 9 — нажимной болт, 10 — стеклянная трубка, 11 — широкая стеклянная трубка, 12 — отверстие, 13 — толстая серебряная проволока, 14 — толстая платиновая проволока, 15 — тонкая платиновая проволока, 16, 17 — стеклянные трубки.

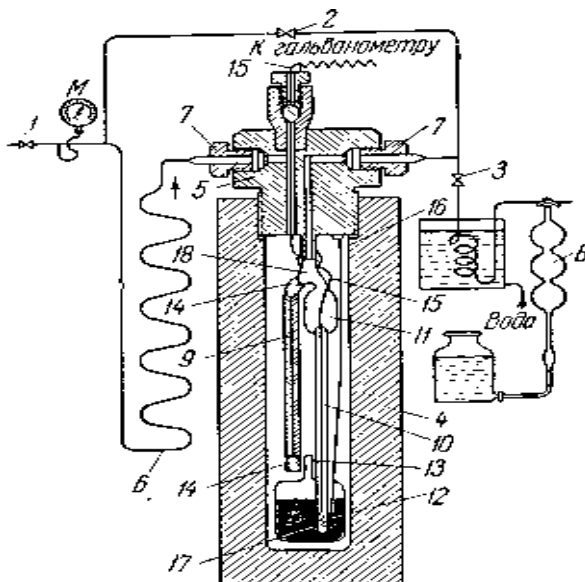
Рисунок 2.16 – Дифманометр

Падение напряжения по всей длине этих участков фиксировалось

гальванометрами со шкалой 250 делений. Следовательно, при длине измерительного участка 50 мм каждое деление шкалы соответствовало 0,2 мм, а при 100 мм 0,4 мм рт. ст.

### Второй вариант

Установка, в которой капилляр и дифманометр соединены вместе, изображена на рисунке 2.17. Исследуемый газ из сосудов высокого давления, в которые он подается компрессором, через вентиль 1 поступает в змеевиковый теплообменник 6, где нагревается до температуры термостата (сосуд высокого Давления 4 вместе с крышкой 5 и теплообменником 6 находится в масляном термостате).



1 – вентиль на входе в установку, 2 – промежуточный вентиль, 3 – вентиль на выходе из установки, 4 – сосуд высокого давления, 5 – крышка сосуда 4, 6 – змеевиковый теплообменник, 7 – вводы высокого давления, 8 – измерительная бюретка, 9 – стеклянный капилляр, 10 – стеклянная трубка с расширением 11 и баллончиком 12, 13 – вывод из баллончика 12, 14 – фильтр, 15, 16 – электроводы, 17 – отверстия в стеклянной трубке 10, 18 – толстостенная стеклянная трубка.

Рисунок 2.17 – Установка для определения вязкости газов при высоких давлениях (второй вариант)

Во время наполнения установки газом промежуточный вентиль 2 должен быть открыт, чтобы газ поступал в вискозиметр также и по второму вводу 7. В этих условиях давление на ртуть в вискозиметре, когда его

заполняют газом или выпускают из него газ, будет одинаковым с обоих концов капилляра.

При проведении опыта газ редуцируется до атмосферного давления через вентиль 3 (промежуточный вентиль 2 должен быть герметически закрыт).

Одновременно с редуцированием через вентиль 1 подается газ так, чтобы сохранялось постоянное давление в вискозиметре и поддерживался постоянный перепад давления в течение всего времени отсчета показаний. Объем газа, протекшего через вискозиметр за время опыта, замеряется после редуцирования бюреткой 8 и затем пересчитывается на условия опыта.

При неизменном давлении и равномерном истечении газа через вентиль 3, что означает также равномерное течение газа через капилляр, в вискозиметре устанавливается постоянный перепад давления, величина которого, как и в первом варианте, фиксируется гальванометром посредством измерения напряжения на измерительном участке платиновой проволоки.

Стекланный вискозиметр состоит из капилляра 9 и трубки 10 с расширением 11 вверху и баллончиком 12 внизу, который сообщается с окружающей средой через отверстие 13. На концах капилляра имеются фильтры 14 из распущенных волокон асбеста, предохраняющие капилляр от загрязнения. К трубке 10 подведены электровводы 15 и 16 из платиновой проволоки ( $d = 0,5$  мм). По оси трубки натянута тонкая платиновая проволока (измерительный участок) диаметром 0,1 мм с платиновой пружинкой внизу.

Верх вискозиметра (толстостенная стеклянная трубка 13) посредством асбестового шнура, пропитанного жидким стеклом с тальком, герметически соединен с головкой сосуда высокого давления (при невысоких температурах можно применить каучуковую трубку).

Следует отметить, что изменение температуры опыта изменяет абсолютную величину сопротивления измерительного участка платиновой проволоки, смещая начало шкалы гальванометра. Поэтому при изменении температуры опыта каждый раз нужно устанавливать стрелку гальванометра на ранее выбранное начало шкалы, что легко достигается изменением

последовательно включенного сопротивления (см. схему установки первого варианта).

Калибровка шкалы гальванометра для измерения перепада давления в вискозиметре производилась по водяному столбу при атмосферном давлении. Для этого параллельно вискозиметру, через который протекал газ (вискозиметр при этом находится в сосуде высокого давления), присоединялся манометр – заполненная водой стеклянная U-образная трубка.

### Третий вариант

Некоторые затруднения при проведении опытов на установках первого и второго вариантов обусловлены необходимостью вычислять объем газа при условиях опыта из объема, измеренного при атмосферном давлении, так как не всегда известны данные  $p$ ,  $v$ ,  $t$  газа при требуемых температурах и давлениях. Трудно также поддерживать постоянными давление и перепад давления в капилляре в течение опыта.

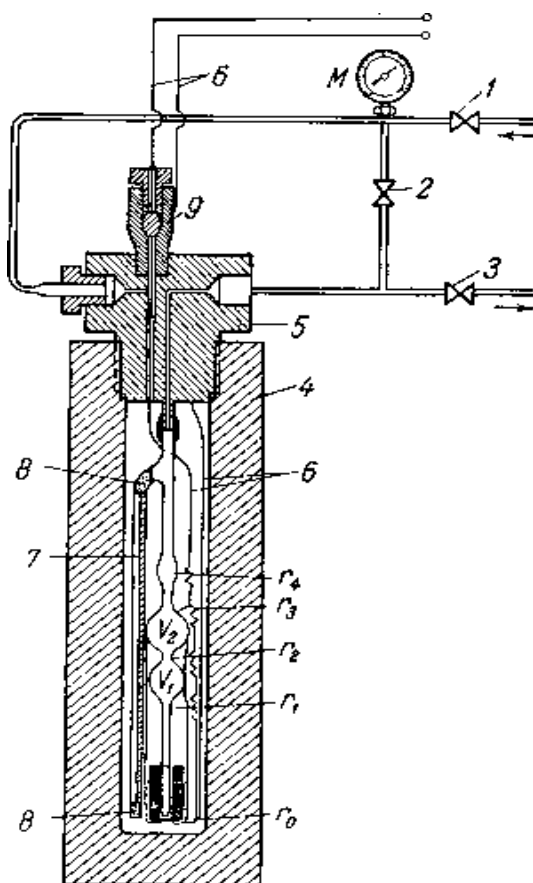
Установка, помещаемая в масляный термостат, состоит из сосуда высокого давления 4, внутри которого находится стеклянный вискозиметр. В крышке 5 имеются два ввода для газа, через один из которых проходит также электроввод 6. Установка наполняется через вентиль 1 при открытом промежуточном вентиле 2. При проведении опыта вентили 7 и 2 закрывают, а вентиль 3 открывают. Через последний редуцируют газ с такой скоростью, чтобы создавалась некоторая разность между давлением в пространстве, окружающем стеклянные шарики  $V_1$  и  $V_2$ , и давлением внутри этих шариков. Это легко достигается, так как выравнивание давления через капилляр происходит сравнительно медленно.

Газ выпускают до тех пор, пока ртуть не заполнит шарики  $V_1$  и  $V_2$  и не дойдет до контакта  $r_4$ , после чего вентиль 3 закрывают (давление опыта измеряют только после закрытия этого вентиля).

Разность давлений, созданная на концах капилляра, заставляет газ течь через капилляр, а ртуть опускаться вниз. По секундомеру отмечают время истечения ртути от  $r_3$  до  $r_2$  и от  $r_2$  до  $r_1$  соответственно из  $V_2$  и  $V_1$ . Два шарика

взяты для большей надежности опыта и контроля режима течения газа через капилляр.

На рисунок 2.18 изображена установка, где при определении вязкости не нужно измерять объем газа, протекающего через капилляр, перепад давления в капилляре.



1 – вентиль на входе в установку; 2 – промежуточный вентиль; 3 – вентиль на выходе из установки; 4 – сосуд высокого давления; 5 – крышка; 6 – электроводы; 7 – стеклянный капилляр; 8 – фильтр; 9 – уплотнительный патрон;  $V_2$  и  $V_1$  – стеклянные шарики;  $r_0, r_1, r_2, r_3, r_4$  – платиновые контакты с электросопротивлениями

Рисунок 2.18 – Установка для определения вязкости газов при высоких давлениях (третий вариант)

Разность давлений, созданная на концах капилляра, заставляет газ течь через капилляр, а ртуть опускаться вниз. По секундомеру отмечают время истечения ртути от  $r_3$  до  $r_2$  и от  $r_2$  до  $r_1$  соответственно из  $V_2$  и  $V_1$ . Два шарика взяты для большей надежности опыта и контроля режима течения газа через капилляр.

Так как здесь размеры капилляра, объемы стеклянных шариков  $V_1$  и  $V_2$ , соответствующие объемам газа, протекающего через капилляр при температуре и давлении опыта, и перепад давления постоянны и заранее определены, то из времени истечения легко можно вычислить коэффициент вязкости.

Контакты  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ , и  $r_4$  с последовательно соединенными между ними электросопротивлениями служат для фиксирования по гальванометру уровня ртути. Фильтры  $\delta$  из распущенных волокон асбеста предохраняют капилляр от загрязнений. Стеклянный вискозиметр соединен с крышкой сосуда высокого давления при низких температурах (до  $100^\circ$ ) каучуковой трубкой и при высоких температурах цилиндром из тонкой жести, который сверху обматывают асбестовым шнуром, пропитанным жидким стеклом с тальком. Для этой цели применялся также небольшой платиновый цилиндр, одним концом вплавленный в стекло, а другим припаянный к стальному отростку крышки.

#### Четвертый вариант

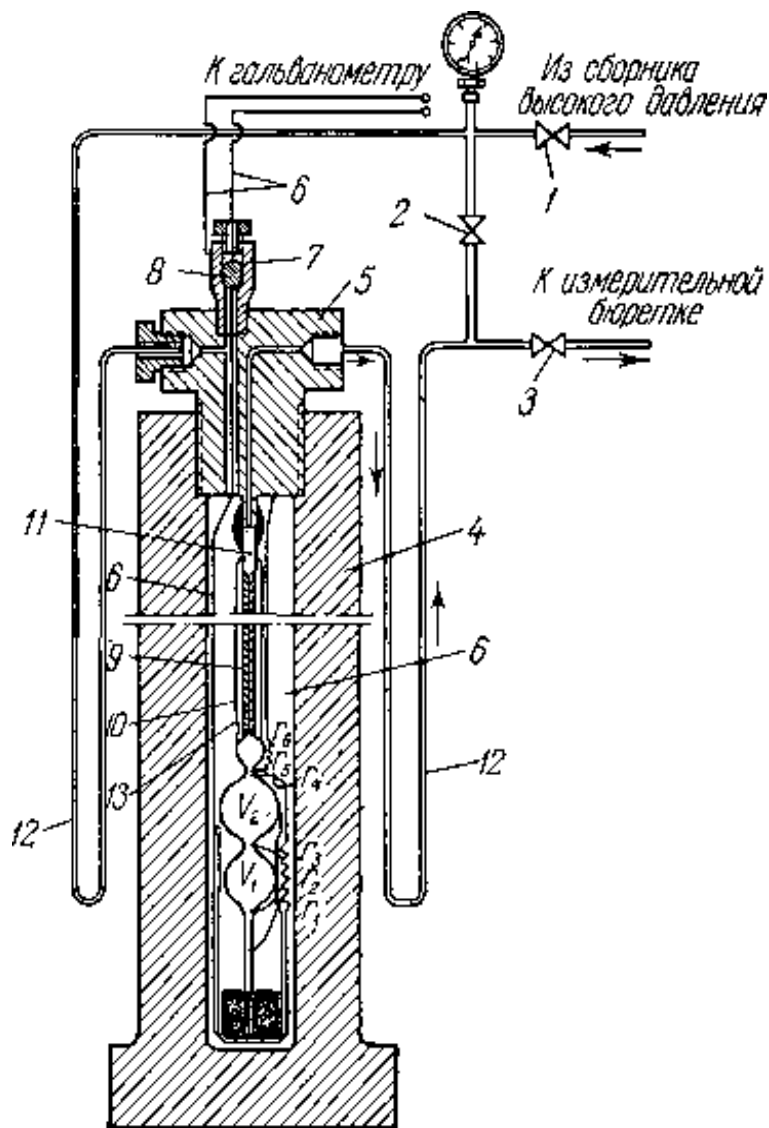
Для изучения физических свойств газов наиболее желательной является разработка экспериментальной установки, на которой можно одновременно определять сжимаемость и вязкость газов и газовых смесей при высоких давлениях. Схема такой установки приведена на рисунок 2.19.

Установка состоит из сосуда высокого давления  $4$  с крышкой  $5$ , внутри которого помещен стеклянный вискозиметр (пьезометр-вискозиметр).

В крышке имеются два ввода: один соединен через капилляр вискозиметра с шариками  $V_1$  и  $V_2$ , а другой – с внешним объемом, окружающим вискозиметр. Через второй ввод проходит также электроввод  $6$ , уплотненный в текстолитовом конусе  $8$ . Перед вводами имеются теплообменники  $12$ , изготовленные из трубки высокого давления с внутренним диаметром  $5$  мм.

Установку заполняют исследуемым газом через вентиль  $1$  при открытом промежуточном вентиле  $2$ ; по достижении требуемого давления вентили  $1$  и  $2$  закрывают. Далее через вентиль  $3$  начинают выпускать газ из стеклянных шариков  $V_1$  и  $V_2$  в атмосферу, что приводит к понижению давления

внутри этих шариков. Создающаяся при этом разность давлений заставляет ртуть подниматься в шарики  $V_1$  и  $V_2$  и замыкать платиновые контакты, фиксирующие по гальванометру уровень ртути. Измерение объема газа, вытесняемого из стеклянных шариков, начинают с контакта  $r_2$ , который с помощью промежуточного вентиля 2 ловят в «вилку».



1 – вентиль на входе в установку, 2 – промежуточный вентиль, 3 – вентиль на выходе из установки, 4 – сосуд высокого давления, 5 – крышка, 6 – электроводы, 7 – уплотнительный патрон, 8 – текстолитовый конус, 9 – стеклянный капилляр, 10 – стеклянная трубка, 11 – фильтр, 12 – теплообменники, 13 – отверстие

Рисунок 2.19 – Установка для определения вязкости газов при высоких давлениях (четвертый вариант)



Конец заполнения шарика  $V_1$  фиксируют по контакту  $r_3$ , а шарика  $V_2$  – для большей точности двумя контактами –  $r_4$  и  $r_5$ .

Объем вытесненного из шариков газа измеряют сухой измерительной бюреткой.

На этом заканчивают опыт по определению коэффициента сжимаемости при  $p_n$  – начальном давлении опыта и при температуре термостата, в которой помещен аппарат.

Далее поднимают ртуть до контакта  $r_6$ , после чего закрывают вентиль 3 и проводят опыт по определению коэффициента вязкости при некотором конечном давлении опыта  $p_k$  и температуре термостата. Разница давлений  $p_n - p_k$  соответствует понижению давления в аппарате при выпуске объема газа от контакта  $r_2$  до контакта  $r_6$ . Отметим, что этот объем в нашем случае составлял около 1\60 от общего объема сосуда высокого давления. Открывают промежуточный вентиль 2, создавая таким образом замкнутое кольцо, где разность уровней ртути в вискозиметре представляет перепад давления по длине капилляра. Уровень ртути в шариках под давлением силы тяжести опускается, заставляя при этом газ течь через капилляр.

Измеряют время истечения ртути из шариков  $V_2$  и  $V_1$  (по включению контактов  $r_4$ ,  $r_3$  и  $r_2$ ), из которого вычисляют коэффициенты вязкости; все другие величины, входящие в уравнение Пуазейля (объем протекающего через капилляр газа, размеры капилляра и перепад давления в капилляре), постоянны и заранее определены.

Таким образом, при подъеме ртути в стеклянных шариках  $V_1$  и  $V_2$  определяют коэффициент сжимаемости газа, а при опускании ртути – коэффициент вязкости.

Стеклянный пьезометр-вискозиметр изображен отдельно на рисунке 2.20.

Чтобы получить нужную температуру, сосуд 4 вместе с крышкой 5 и теплообменниками 12 помещали в масляный термостат, а при температурах

выше 150° заключали в электрообогревательную печь. Температуру измеряли тремя ртутными термометрами, вставленными в отверстия стенок сосуда 4 (отверстия просверливались на различную глубину вдоль стенок корпуса сосуда).

На установке четвертого варианта была определена вязкость, а в некоторых случаях также и сжимаемость многих газов и газовых смесей в широких пределах температур и давлений.

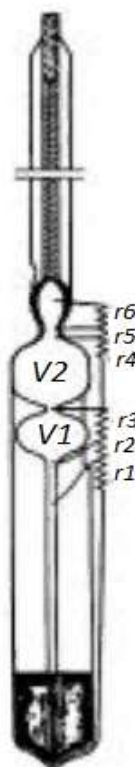


Рисунок 2.20 – Стеклопиезометр-вискозиметр (четвертый вариант)

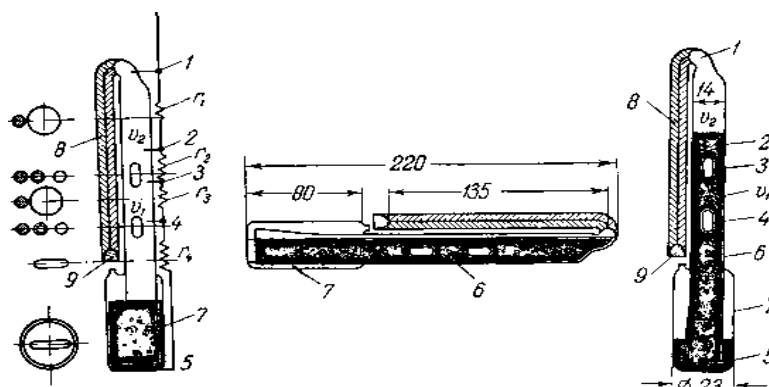
Пятый вариант

Основной особенностью этого варианта является стеклянный вискозиметр (рис. 21), вставляемый в сосуд высокого давления. Вискозиметр устроен так, что при наклоне на 90°, т. е. когда он находится в горизонтальном положении, ртуть растекается по трубке б. Когда же вискозиметр снова быстро ставят в вертикальное положение, ртуть располагается в нем, как показано в правой части рисунка.

Таким образом, чтобы создать разность уровней ртути (перепад давления на концах капилляра) в вискозиметре, последний нужно привести в

горизонтальное положение, повернув его на  $90^\circ$ , и затем снова быстро поставить вертикально. Для большей наглядности на этом же рисунке слева показаны разрезы по сечению на различных высотах по длине вискозиметра, а также приведены основные размеры одного из образцов прибора. Такой вискозиметр очень удобен для проведения измерений, ускоряет опыт и значительно упрощает всю установку, уменьшая число вентиля и трубопроводов высокого давления по сравнению с ранее описанными вариантами. Его удобно применять для измерения вязкости не только газов, но и жидкостей.

Опыт проводится следующим образом. Наполняют вискозиметр и промежуточный сосуд 4 исследуемым газом из баллона 8 через вентиль 7. Затем гидравлическим прессом поджимают газ до нужного давления и при помощи электропечи 7 устанавливают температуру опыта, которую контролируют двумя ртутными термометрами, вставленными на разную глубину в отверстия, просверленные вдоль стенки корпуса сосуда высокого давления.



1, 2, 3, 4, 5 – платиновые контакты, 6 – стеклянная трубка переменного сечения, 7 – нижний стеклянный баллончик, 8 – капилляр, 9 – фильтр,  $v_1$  – измерительный объем,  $v_2$  – дополнительный объем,  $r_1, r_2, r_3, r_4$  – электросопротивления

Рисунок 2.21 – Последовательные положения вискозиметра для создания в нем разности уровней ртути

Установка с вискозиметром пятого варианта изображена на рисунке 2.21. Она включает гидравлический пресс 3, два промежуточных сосуда 4 и 5 для создания давления и смонтированный вместе с электропечью сосуд

высокого давления *б* внутрь которого вставлен стеклянный вискозиметр. Сосуд *б* может поворачиваться на  $90^\circ$  вокруг горизонтальной оси *9*.

Отметим, что на схеме стеклянный вискозиметр изображен не в рабочем положении, а повернутым для наглядности на  $90^\circ$  к плоскости чертежа вокруг своей продольной оси.

Во время наполнения вискозиметра, а также при выпуске из него газа вискозиметр должен находиться в горизонтальном положении, чтобы газ свободно поступал в трубку при наполнении и свободно выходил из нее при выпуске (рисунок 2.21). Когда вискозиметр ставят вертикально, ртуть в трубке *б* располагается выше контакта *2*. Под действием своего веса она будет отпускаться по трубке *б* в баллончик *7*, заставляя газ течь в трубку через капилляр *8*. Уровень ртути в трубке фиксируется по гальванометру при помощи платиновых контактов *7*, *2*, *3*, *4* и *5*, включенных в цепь через сопротивления  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  и  $r_4$ .

Контакт *7* служит для фиксации крайнего верхнего положения; выше этого контакта ртуть не должна подниматься. Контакт *2* является предварительным, а контакты *3* и *4* контрольными.

Время опускания ртути от контакта *3* до контакта *4*, т. е. время истечения через капилляр объема газа, равного объему  $v_1$  а также остальные величины, необходимые для вычисления коэффициентов вязкости, определяют из опытных данных (размеры капилляра, объем и перепад давления в капилляре постоянны и заранее известны). В исследованиях авторов при работе на всех вышеописанных вискозиметрах измеряемые величины варьировались в следующих пределах: перепад давления от 50 мм рт. ст до 200 мм рт. ст., время истечения 50 с и выше, длина капилляра от 60 мм до 300 мм, диаметр капилляра от 0,1 мм до 0,2 мм, объем измерительных шариков от 1 см<sup>3</sup> до 10 см<sup>3</sup>.

Для описанных вариантов вискозиметров температура ртути при измерениях не превышала  $250^\circ$  С и только в отдельных случаях, как, например, при определении вязкости метилового, изопропилового, изобутилового спиртов

и ацетона, когда нужно было проводить измерения при температурах выше критической для этих веществ, температура ртути в вискозиметре доходила до 260-270° С. При более высоких температурах упругость паров ртути начинает сильно расти и становится значительной по абсолютной величине; это может оказать заметное влияние на точность измерений. Попытки применить вместо ртути расплавленные металлы (сплав Вуда, олово), имеющие небольшую упругость паров при температурах выше 250° С, не дали положительных результатов, так как эти расплавленные вещества прилипали к стеклянным (или кварцевым) стенкам вискозиметров.

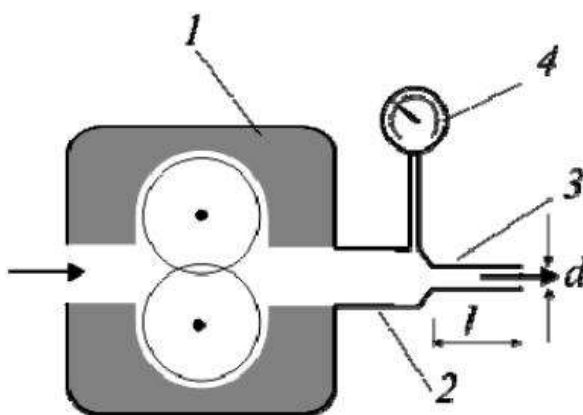


Рисунок 2.22 – Схема автоматического капиллярного вискозиметра

Поскольку для данного вискозиметра  $Q$ ,  $k$ ,  $d$ ,  $g$  и  $l$  – величины постоянны, то динамическая вязкость  $\mu$  определяется по перепаду давления. Показанный на рисунке 2.22 автоматический капиллярный вискозиметр состоит из шестерёнчатого насоса 1, приводимого в движение от синхронного двигателя. Насос обеспечивает строго постоянный расход жидкости через напорную трубу 2, оканчивающуюся калибровочным капилляром 3. Напорная трубка соединена с манометром 4.

Вискозиметры с падающим шариком основаны на использовании законов Стокса, связывающего скорость падения шарика в жидкости с её вязкостью:

$$\mu = \frac{k(\rho - \rho_0)gr^2}{v} \quad (2.107)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость;

$k = 0,222$  (для шара) – коэффициент, зависящий от формы падающего тела;

$\rho, \rho_0$  – плотность материала шарика и исследуемой жидкости;

$r$  – радиус шарика;

$g$  – ускорение свободного падения;

$v$  – скорость равномерного падения шарика.

Измерение вязкости сводится к отсчёту времени, в течение которого шарик при падении проходит определённый участок длины:

$$\mu = k_2 t, \quad (2.108)$$

где  $k_2$  – постоянная прибора;

$t$  – время прохождения заданного участка.

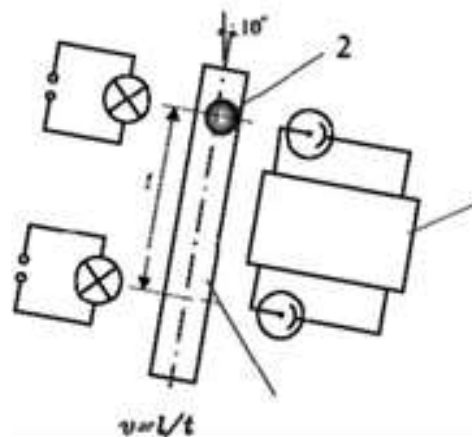


Рисунок 2.23 – Схема вискозиметра Хепплера с падающим шариком

Промышленность выпускает также автоматические вискозиметры Хепплера (периодического действия), в которых время прохождения шарика 2 (рисунок 2.23) через измерительный участок трубки 1 длиной  $l$  фиксируется с применением фотоэлектрических преобразователей перемещений 4. Сигналом преобразователей является изменение фототока, когда шарик 2 при падении

перекрывает луч света от источника 5. При этом сигнал верхнего фотоприёмника запускает электронный секундомер 3, а сигнал нижнего останавливает его.

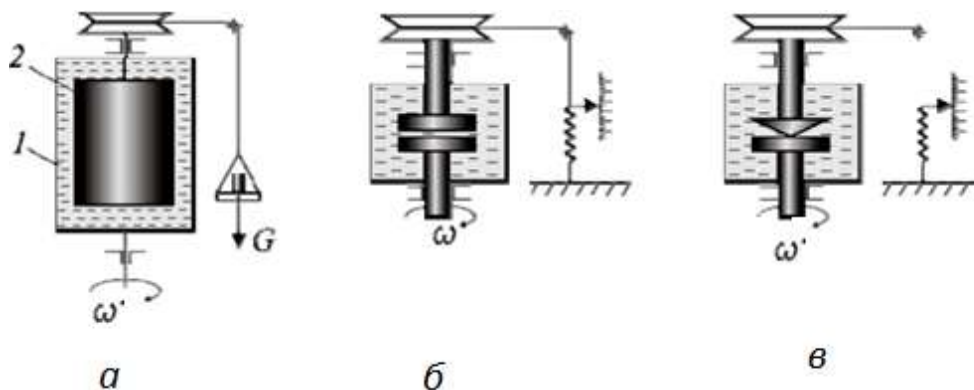


Рисунок 2.24 – Схемы ротационных вискозиметров

Ротационные вискозиметры основаны на измерении крутящего момента, передаваемого жидкостью. Наиболее часто применяют вискозиметры с коаксиальными цилиндрами, с параллельными дисками и вискозиметры с парой диск-конус (рисунок 2.24).

Вискозиметр истечения типа ВЗ-4 представляет собой металлический или пластмассовый резервуар 1 с отверстием 2. Резервуар имеет объём 100 мл. В верхней части резервуара имеется кольцевое углубление для излишков жидкости. Вискозиметр ВЗ-4 устанавливают на обычном штативе. Под капилляром устанавливают стакан 3 для слива жидкости (рисунок 2.24).

Измерение вязкости основано на законе истечения. Время истечения заданного объёма жидкости и вязкость последней связаны зависимостью вида

$$\mu = kt, \quad (2.109)$$

где  $\mu$  – вязкость в секундах;

$t$  – время истечения заданного объёма испытуемой жидкости (100 мл);

$k$  – постоянная вискозиметра (указывается на специальной табличке,

закреплённой на вискозиметре).

Подготовка вискозиметра ВЗ-4 к работе заключается в его промывке и визуальном осмотре капилляра.

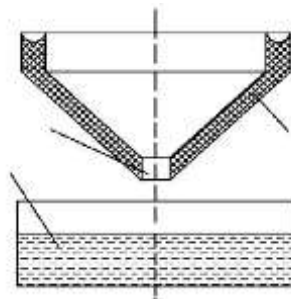


Рисунок 2.25 – Вискозиметр истечения ВЗ-4

«При определении вязкости испытуемую жидкость наливают в резервуар до полного его заполнения (часть жидкости должна перелиться в кольцевое углубление). После этого резервуар закрывают крышкой, а под ним устанавливают сосуд. При измерении быстро снимают крышку и с появлением жидкости из капилляра включают секундомер. В момент прекращения течения жидкости из капилляра секундомер выключают. Эксперимент проводят не менее 2 раз, при этом расхождение между отдельными измерениями не должно превышать 5%. Среднее значение времени истечения испытуемой жидкости, умноженное на поправочный коэффициент, указанный на корпусе прибора, является условной вязкостью жидкости».

С точки зрения обеспечения линейности шкалы второй метод предпочтительнее. На рисунке 2.25 приведена схема вискозиметра, работающего по этому принципу. В корпусе 1 датчика вискозиметра с эластичной мембраной 4 укреплен чувствительный элемент 5, нижний конец которого погружен в контролируемую среду, а верхний находится в магнитном поле возбуждающей 3 и измерительной 2 катушек.



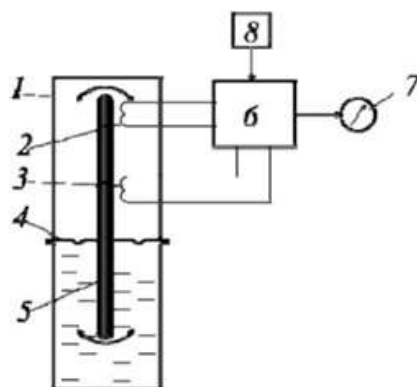


Рисунок 2.26 – Принципиальная схема вибрационного вискозиметра

Измерительная катушка подключена к входу, а возбуждающая – к выходу электронного усилителя 6 с автоматически регулируемым коэффициентом усиления.

«Чувствительный элемент может колебаться за счёт упругости мембраны. При включении электронного усилителя 6 в системе чувствительный элемент–измерительная катушка–электронный усилитель–возбуждающая катушка возникают гармонические автоколебания на частоте механического резонанса чувствительного элемента (около 400 Гц). Коэффициент усиления электронного усилителя 6 автоматически устанавливается таким образом, чтобы амплитуда переменного напряжения, снимаемого с измерительной катушки, была постоянна и равна опорному напряжению, подаваемому с источника 3. Мерой вязкости является амплитуда силы тока, подаваемого на возбуждающую катушку 3. Сигнал, пропорциональный этой величине, поступает на вторичный прибор 7. Для изменения диапазона необходимо изменить длину нижнего конца чувствительного элемента. Прибор градуируют, используя в качестве эталонов жидкости с известной вязкостью».

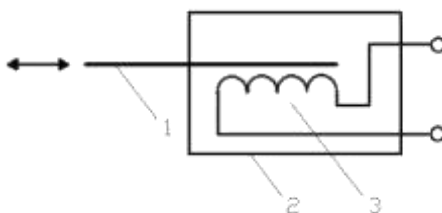


Рисунок 2.27 – Принципиальная схема магнитострикционного преобразователя.

Принцип действия ультразвуковых вискозиметров основан на использовании прямого и обратного магнитострикционного или пьезометрического эффектов. Наибольшее распространение из ультразвуковых вискозиметров получили приборы с магнитострикционными преобразователями, работающие в импульсном режиме возбуждения. Такой преобразователь (рисунок 2.27) представляет собой пластинку 1 из магнитострикционного материала толщиной 0,2...0,4 мм, закреплённую в герметизированной гильзе 2. Часть пластины помещена в жидкость, а другая часть охвачена обмоткой возбуждения 3, находящейся внутри гильзы. На обмотке от генератора возникают продольные колебания, затухающие во времени.

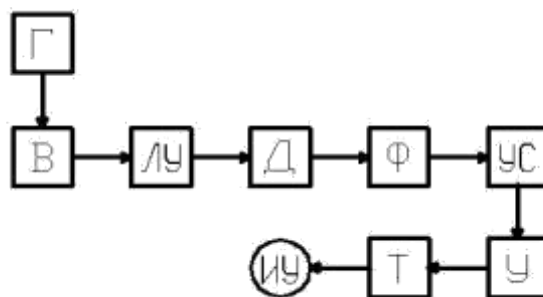


Рисунок 2.28 – Структурная схема импульсного ультразвукового вискозиметра

Структурная схема ультразвукового вискозиметра, работающего в импульсном режиме, приведена на рисунок 2.28. Генератор Г вырабатывает кратковременные импульсы тока, возбуждающие свободные затухающие колебания вибратора В. Напряжение, пропорциональное амплитуде колебаний, усиливается линейным усилителем ЛУ и через детектор Д и фильтр Ф поступает на устройство сравнения УС, имеющее два постоянных уровня реагирования по напряжениям  $U_1$  и  $U_2$ .

## 2.2 Поляризационно-оптические методы анализа

Известно, что световые волны представляют собой электромагнитные колебания. У естественного луча колебания электрического и магнитных полей

происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению (рисунок 2.29, а).

Луч, колебания которого происходят только в одной плоскости, называется поляризованным. Плоскость I, в которой происходит колебание луча, называется плоскостью колебания поляризованного луча, а плоскость II, перпендикулярная к ней, плоскостью поляризации (рисунок 2.29, б). В качестве источника поляризованных лучей может служить, например призма Николя, изготовленная из голландского шпата.

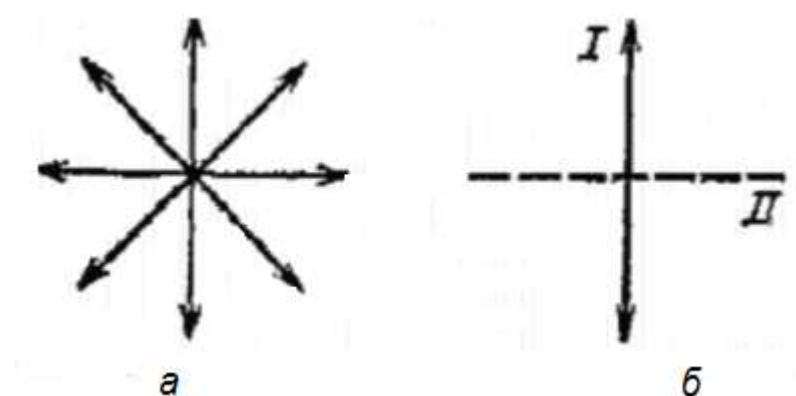


Рисунок 2.29 – Схемы естественного (а) и поляризованного (б) лучей

Поляризационно-оптические методы определения концентрации вещества в растворе основаны на взаимодействии поляризованного излучения с оптически активной средой, которая меняет параметры поляризации.

Если пропустить монохроматическое излучение через линейный поляризатор (поляроид, призму Николя, призму Глана и др.), то оно становится линейно поляризованным. Это означает, что за поляризатором электрический вектор  $E$  колеблется только в одной плоскости, которая совпадает с плоскостью колебаний, пропускаемых поляризатором. Взаимодействие линейно поляризованного излучения с оптически активной средой (кристаллом, жидкостью, газом, раствором вещества) приводит к повороту азимута поляризации на угол  $\alpha$ , который, в частности, пропорционален концентрации вещества  $C$  и толщине  $b$  слоя исследуемого раствора:  $\alpha = \alpha_0 C b$ , где  $\alpha_0$  удельный угол, зависящий от рода вещества и длины волны излучения. Зная  $\alpha$ ,  $\alpha_0$  и  $b$ , можно определить концентрацию  $C$ .

Явление магнитного вращения азимута поляризации («магнитно-оптический эффект») открыто Фарадеем в 1845 г. Магнитное вращение азимута поляризации происходит при распространении излучения в прозрачном веществе вдоль линий магнитного поля. Оно может быть обнаружено в системе с двумя скрещенными поляроидами. Угол  $\gamma$  поворота азимута поляризации в этом случае пропорционален толщине слоя вещества, находящегося в магнитном поле напряженностью  $H$ :

$$\gamma = kbH \cos \phi, \quad (2.110)$$

где  $\phi$  – угол между направлениями линий магнитного поля и распространения излучения.

Явление искусственной оптической активности вызвано изменениями, которые происходят с электронами, входящими в состав атомов и молекул вещества, под воздействием магнитного поля.

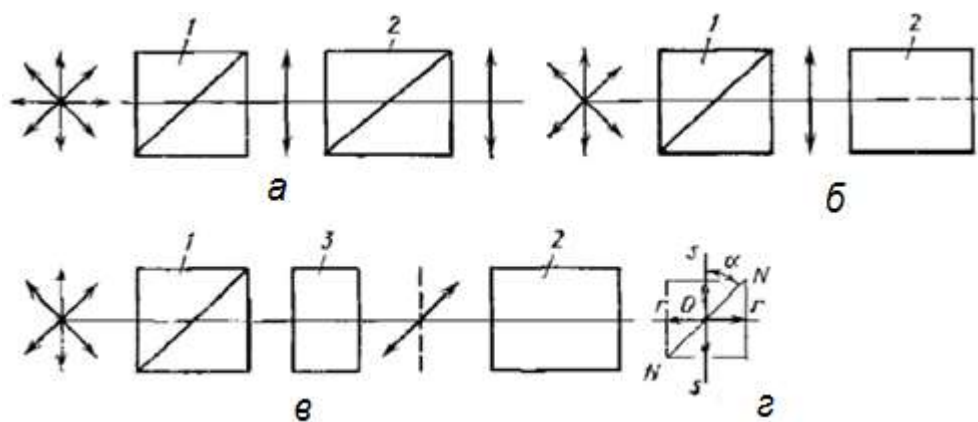


Рисунок 2.30 – Схемы расположения поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях

Поляриметрические измерения проводят с помощью поляризатора и анализатора. На рисунке 2.9 показано расположение поляризатора и анализатора при поляриметрических измерениях. Когда поляризатор 1 и анализатор 2 установлены так, что их плоскости поляризации параллельны (рисунок 2.30, а), то лучи света проходят через них. Если анализатор повёрнут на  $90^\circ$  (рисунок 2.30, б), то лучи света не могут пройти через него, так как лучи,

прошедшие через поляризатор, имеют плоскость колебаний, перпендикулярную плоскости пропускания лучей анализатора. В этом случае света за анализатором не будет; такая схема установки поляризатора и анализатора называется установкой на «темноту».

Если между анализатором и поляризатором, поставленными на темноту, поместить раствор 3 оптически активного вещества, то за анализатором появится свет (рисунок 2.30, в). Появление света связано с тем, что луч, вышедший из раствора, колеблется не в плоскости, перпендикулярной плоскости анализатора, а в плоскости  $NN$ , и может быть разложен на два луча  $or$  и  $os$  (рисунок 2.30, г). Луч  $or$  колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти через него. Для вторичного достижения темноты необходимо повернуть анализатор так, чтобы плоскость его стала перпендикулярной плоскости  $NN$ , т.е. на угол  $\alpha$ . Величину этого угла и определяют при измерении.

На рисунке 2.31 показана схема автоматического поляриметра. Излучение от источника света 1, сформированное линзой 2 в пучок, близкий к параллельному, пройдя интерференционный фильтр 3, становится монохроматическим. Поляризатор 4 превращает это излучение в линейно поляризованное с определённым азимутом. Модулятор 5 (например, ячейка Фарадея) меняет азимут поляризации с частотой  $f$  на одинаковую величину от среднего положения. Анализатор 7 установлен под углом  $90^\circ$  к среднему положению азимута поляризации, и на фотоприёмник 8 поступает излучение с амплитудной модуляцией удвоенной частоты ( $2f$ ) изменения азимута поляризации. Фотоприёмник работает от блока питания 9 и преобразует излучение в электрический сигнал. Если между модулятором и анализатором поместить оптически активный объект 6, то среднее положение азимута поляризации будет повернуто на определённый угол  $\alpha$ , и на фотоприёмник поступит излучение частотой  $f$ . Электрический сигнал частотой  $f$  вызовет появление в электронном усилителе 10 сигнала рассогласования, который поступает в исполнительный механизм 11, имеющий жёсткую связь с

анализатором.

Угол поворота анализатора равен углу вращения азимута поляризации оптически активным объектом. Результат измерения фиксируется отсчетным устройством 12, связанным с анализатором через исполнительный механизм 11.

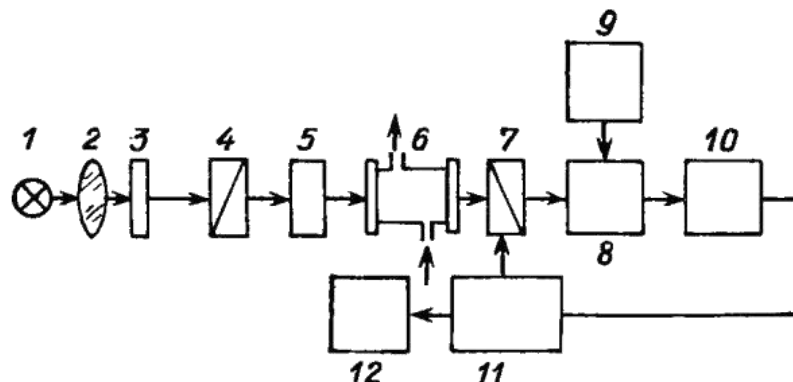


Рисунок 2.31 – Схема автоматического поляриметра

### 2.3 Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрический метод анализа жидких сред основан на использовании зависимости показателя преломления бинарной смеси от соотношения её компонентов. Показатель преломления определяют как отношение (рисунок 2.32) синуса угла  $\alpha$  (угол между падающим лучом и нормалью NN к поверхности раздела двух сред) к синусу угла преломления  $\beta$  (угол между преломлённым лучом и нормалью NN).

Эта величина постоянна и равна отношению скоростей распространения световых волн в первой ( $v_1$ ) и во второй ( $v_2$ ) средах, т.е.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = n, \quad (2.111)$$

Показатель преломления называют абсолютным, если первая среда «пустота». Абсолютный показатель преломления вещества

$$N = c/v, \quad (2.112)$$

где  $c$  – скорость света в пустоте;

$v$  – скорость света в веществе.

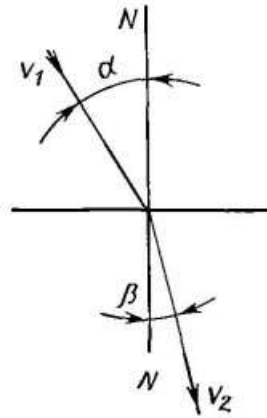


Рисунок 2.32 – Схема преломления светового луча на границе двух сред

Для видимых лучей света показатель преломления воздуха обычно принимают равным единице. При температуре  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $101\,325\text{ Па}$  показатель преломления воздуха  $n_0 = 1,000293$ . В связи с этим для получения абсолютного значения показателя преломления, определяемый при обычных условиях в воздухе, значение  $n$  необходимо умножить на  $n_0$ , т.е.  $N = n_0 n$ .

Для растворов одного и того же вещества различной концентрации при условии выполнения правила аддитивности показатели преломления

$$C_1 n_1 + C_2 n_2 = (C_1 + C_2) n \quad (2.113)$$

справедлива формула

$$C_1 / C_2 = k(n - n_0) / (n_1 - n_2), \quad (2.114)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрация компонентов смеси;

$n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления компонентов;

$n$  – показатель преломления смеси;

$k$  – постоянная, равная модулю перехода от объёмных долей к массовым.

Проведя расчёты в объёмных долях, т.е. при  $k = 1$  с учётом, что

$$C_1 + C_2 = 100\%, \quad (2.115)$$

для определенной концентрации получим

$$C_x = (n_x - n_2) / (n_1 - n_2) \cdot 100\%. \quad (2.116)$$

Обозначив  $(n_1 - n_2) / 100 = k$  (инкремент показателя преломления), получим  $n_x = n_2 + kC_x$ .

Эта формула связывает показатель преломления смеси  $n_x$  с определяемой концентрацией  $C_x$ .

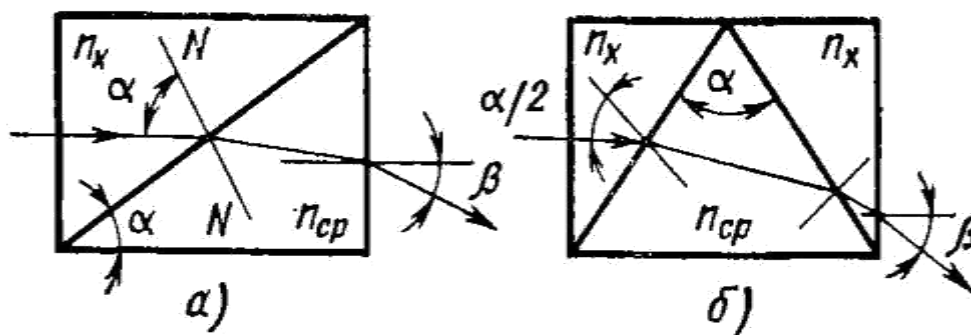
Наибольшее распространение в промышленности получили автоматические рефрактометры, использующие метод разностной призмы. Кюветный преобразователь такого рефрактометра состоит из двух или трех полых призм (рисунок 2.33), одна из которых заполнена эталонной (сравнительной) жидкостью со средним показателем преломления  $n_{cp}$ . Отклонение светового пучка на выходе такого кюветного преобразователя определяют для двухпризменного кюветного преобразователя (рисунок 2.33, а) как

$$\sin\beta = (n_x - n_{cp}) \operatorname{tg}\alpha, \quad (2.117)$$

а для трехпризменного кюветного преобразователя (рисунок 2.33, б) как  $\sin\beta = 2(n_x - n_{cp}) \operatorname{tg}(\alpha/2)$ .

Измеряя автоматическим рефрактометром отклонение светового пучка на выходе кюветного преобразователя, можно тем самым определять изменение концентрации  $C_x$ .





*а – из двух полых призм; б – из трёх полых призм*

Рисунок 2.33 – Кюветные преобразователи

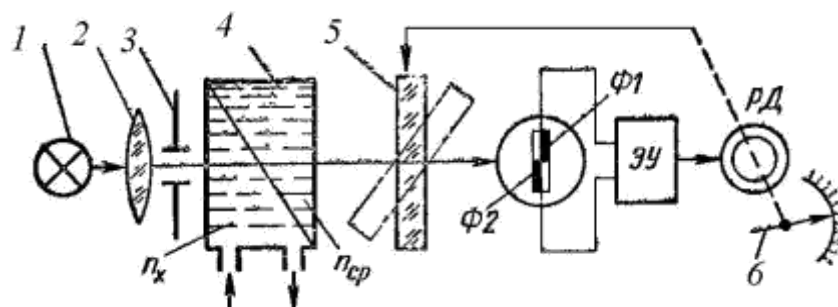


Рисунок 2.34 – Принципиальная схема автоматического рефрактометра с дифференциальной кюветой

На рисунке 2.34 показана принципиальная схема автоматического рефрактометра, в котором использована кювета дифференциального типа. Луч света от источника 1 проходит через конденсорную линзу 2, диафрагму 3 и попадает в кювету 4.

Если концентрация контролируемого раствора равна концентрации сравнительного раствора, то луч проходит через кювету без отклонения и равномерно освещает оба фотодиода  $\Phi 1$  и  $\Phi 2$ , работающих в генераторном режиме. Напряжения, которые они генерируют, равны по модулю, но имеют противоположную полярность. В итоге сигнал на выходе равен нулю. При изменении концентрации анализируемого раствора луч отклоняется в ту или иную сторону и равенство освещённости встречно включённых фотодиодов нарушается. В результате на вход электронного усилителя (ЭУ) подаётся

сигнал, знак и величина которого определяются отклонением концентрации контролируемого раствора от сравнительного раствора. Этот сигнал усиливается в ЭУ и включает реверсивный двигатель РД, который через систему передач поворачивает компенсационную пластину 5 до тех пор, пока не восстанавливается равенство освещённостей фотодиодов  $\Phi 1$  и  $\Phi 2$ . При этом угол поворота пластины и связанной с ней отсчётной системы 6 прибора пропорционален изменению концентрации контролируемого раствора. Изменением толщины пластины 5 можно изменять пределы измерения прибора.

Кювета 4, состоящая из двух камер, автоматически обеспечивает температурную компенсацию результатов измерения, если сравнительная (эталонная) жидкость имеет тот же температурный коэффициент, что и контролируемая.

## 2.4 Спектральные измерительные приборы

К спектроскопическим методам анализа относят методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

### 2.4.1 Спектрофотометры

При подводе энергии извне материал может начинать излучать (эмиссия) или трансформировать поглощённое излучение в другие виды энергии (абсорбция) по зависимости

$$\Delta E \frac{\text{Эмиссия} \rightarrow}{\leftarrow \text{Абсорбция}} N h \nu, \quad (2.118)$$

где  $\Delta E$  – изменение энергетического состояния;

$N$  – число частиц, участвующих в преобразовании энергии;

$h$  – квантовая постоянная Планка;

$\nu$  – частота.

Зависимость потока излучения  $\Phi$  от частоты или длины волны называют **спектрограммой**. Эта зависимость для каждого вещества имеет свой специфический вид и поэтому является отличительным признаком для качественного анализа. Кроме того, она несёт информацию об атомном и молекулярном строении и поэтому является важным вспомогательным средством для интерпретации энергетических состояний и выяснения строения вещества. По интенсивности спектральных линий при эмиссионном излучении или полос поглощения (линий Фраунгофера) при абсорбции энергии излучения можно судить о количестве вещества в пробе.

Таким образом, зависимость потока излучения  $\Phi$  от числа исследуемых частиц  $N$  является основой количественной фотометрии для определения количеств и концентраций. Качественную и количественную задачи фотометрии решают спектральные измерительные приборы.

В исследованиях спектры используются как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определение содержания веществ) анализа.

Качественный анализ. Важнейшими характеристиками любого вещества являются положения (энергии, частоты, длины волн) максимумов линий (полос) в электромагнитном спектре. Они определяются только природой вещества и не зависят от его концентрации. Поэтому для идентификации веществ следует использовать спектральную ось абсцисс.

Важнейшим показателем "качества" спектра при этом является ширина линий (полос). Очевидно, что при значительном уширении линии различных компонентов могут сливаться (перекрываться), что затруднит или вообще сделает невозможным их идентификацию.

#### 2.4.1.1 Спектральные и физико-химические помехи в спектроскопических методах анализа

Аналитически активной называется форма вещества, дающая аналитический сигнал. Например, при спектрофотометрическом определении железа с роданид-ионами аналитически активной формой является окрашенный

комплекс  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , интенсивно поглощающий при 495 нм. Другие формы железа, такие, как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т.д., при этой длине волны практически не поглощают и аналитически неактивны.

При спектральных помехах мешающий компонент находится в аналитически активной форме и, таким образом, непосредственно вносит вклад в общую величину аналитического сигнала. Типичным случаем является наложение спектральных линий. Для устранения спектральных помех применяют следующие приемы:

физико-химические – отделение мешающего (или определяемого) компонента либо перевод его в аналитически неактивную форму (маскирование);

инструментальные – разделение сигналов определяемого и мешающего компонентов инструментальными средствами, если это возможно (пример — модуляция светового потока источника излучения в атомной абсорбции);

математические – разделение вкладов компонентов в общую величину аналитического сигнала математическими средствами. Если взаимное влияние компонентов носит аддитивный характер (т.е. при наложении линий их интенсивности просто суммируются), такое разделение можно провести методами линейной алгебры. Однако применимость этого способа достаточно ограничена, поскольку при большом числе перекрывающихся спектральных линий резко возрастает случайная погрешность получаемых результатов. В случае неаддитивного взаимного влияния компонентов анализ многокомпонентных систем становится чрезвычайно затруднительным (хотя принципиально он возможен и в этом случае).

#### 2.4.2 Классификация спектрофотометров

Спектральные измерительные приборы – **спектрофотометры** – являются приборами для измерения параметров оптического излучения с разложением в спектр. По принципу регистрации спектров спектрофотометры делятся на дисперсионные и интерференционные приборы.

Схема, представленная на рисунок 2.35, иллюстрирует наиболее часто используемые типы спектральных приборов.

### 2.4.3 Характеристики спектрофотометров

Основные факторы, определяющие метрологические характеристики спектрофотометров следующие [15]:

1) Светосила спектрального прибора. Это характеристика энергии электромагнитного излучения в заданном спектральном интервале, попадающей в прибор и дающей вклад в формирование сигнала на выходном устройстве – фотоприёмнике.

Дисперсия спектрального прибора и разрешение, однозначно связанное с дисперсией, а также с размерами спектрометра и схемой расположения его узлов. Дисперсия определяется либо по изменению угла отклонения луча света  $\varphi$  с изменением длины волны  $\lambda$ :

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \quad (2.119)$$

либо по измерению расстояния на выходе прибора между монохроматическими линиями, находящимися на расстоянии  $dl$ :

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda} \quad (2.120)$$

Чаще всего спектральные приборы характеризуют обратной линейной дисперсией

$$\frac{1}{D} = \frac{d\lambda}{dl} \quad (2.121)$$

3) Разрешающая сила или разрешающая способность спектрального прибора определяют возможность прибора исследовать спектр. Разрешающая сила определяется как

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad (2.122)$$

Это безразмерная величина, равная отношению длины волны излучения, поделённой на интервал длин волн, равный наименьшему разрешаемому интервалу.



Рисунок 2.35 – Классификация спектральных приборов

4) Уровень рассеянного света в спектральном приборе является основным источником систематических погрешностей в оптических измерениях. Рассеянный свет появляется вследствие переотражения пучков света, попадающего в прибор через входную апертуру (входную щель), а также вследствие попадания света внутрь прибора через различные отверстия.

#### 2.4.4 Дисперсионные спектральные приборы

В дисперсионных спектральных приборах в качестве элемента, разлагающего электромагнитное излучение в спектр по длинам волн, используются либо призмы, либо дифракционные решётки.

Существуют самые разнообразные варианты призм. Призмы изготавливают

из стекла и других твёрдых прозрачных материалов, жидкостей и даже газов. Для реализации последнего изготавливают из плоскопараллельных пластинок стеклянные кюветы, имеющие в сечении форму треугольника. Напуская внутрь такой кюветы различные газы, можно изменять характеристики диспергирующего элемента.

**Дифракционная решётка** как диспергирующий элемент представляет собой либо структуру с периодическим чередованием прозрачных непрозрачных участков, либо отражающую зеркальную поверхность, на которую нанесены также с периодическим чередованием штрихи. Принцип действия решётки легко понять, рассмотрев интерференцию плоских волн, испытавших дифракцию на щелях решётки. Интерференция двух лучей, исходящих от соседних щелей, даст максимумы интенсивности для геометрической разности хода на рисунок 2.36, равной целому числу волн излучения, т.е.

$$\Delta = t(\sin\varphi - \sin\psi) = k\lambda \quad (2.123)$$

где  $t$  – расстояние между соседними штрихами решётки;

$\varphi$  – угол падения пучка света, отсчитанный от нормали;

$\psi$  – угол дифракции;

$k$  – порядок спектра.

Последнее означает, что максимумы интенсивности спектра, образованного дифракционной решёткой, будут наблюдаться для

$$\Delta_1 = k_1\lambda, \Delta_2 = k_2\lambda \dots \Delta_n = k_n\lambda. \quad (2.124)$$

Теория дифракционной решётки позволяет определить основные параметры прибора с таким диспергирующим элементом. Разрешающая способность дифракционной решётки в первом порядке равна полному числу штрихов  $N$  на заштрихованной поверхности, т.е.

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{l}{t} = N \quad (2.125)$$

Существует много разных типов дифракционных решёток. Первые дифракционные решётки изготавливались из проволочек, намотанных на два параллельных винта. Современные решётки могут быть изготовлены очень больших размеров (до 500 мм) с числом штрихов до  $10^6$ . Штрихи можно наносить на плоское зеркало или вогнутую поверхность. Вогнутые дифракционные решётки позволяют получать сфокусированное изображение спектра без использования фокусирующей оптики.

Вогнутая решётка фокусирует изображение щели на плоскости цилиндра радиусом, равным радиусу кривизны решётки, так называемом «круге Роуланда» (рисунок 2.37).

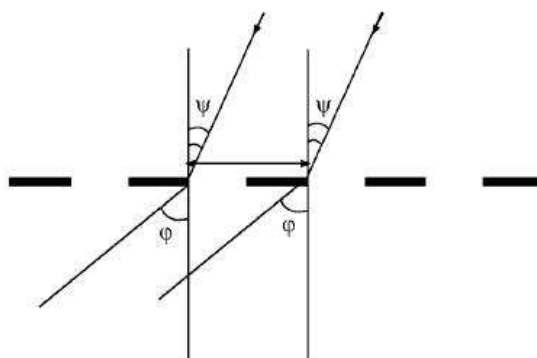


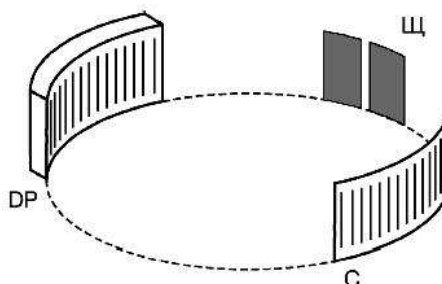
Рисунок 2.36 – Дифракционная решётка

Спектральные приборы в основном строятся по схеме, изображённой на рисунке 2.38.

Излучение от источника проходит через входную щель  $Щ_1$ , которая расположена в фокусе объектива  $L_1$ , создающего параллельный пучок света. Диспергирующий элемент-призма (ДЭ) или дифракционная решётка – отклоняют излучение различных длин волн под разными углами. Выходная щель  $Щ_2$  выделяет из спектра нужный участок длин волн.

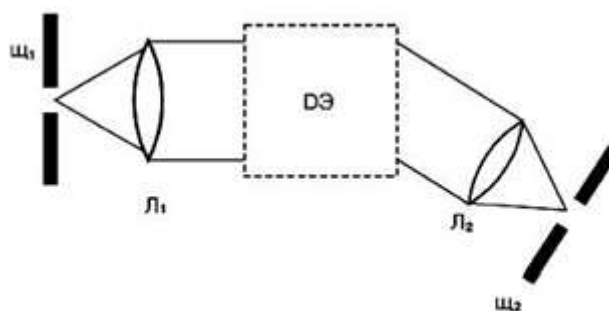


В реальных спектральных приборах линзы могут заменяться зеркалами, а в приборах с вогнутыми дифракционными решётками фокусирующие элементы  $L_1$  и  $L_2$  вообще отсутствуют.



*Щ – входная щель; DP – дифракционная вогнутая решётка; С – спектр*

Рисунок 2.37 – Круг Роуланда с вогнутой сферической дифракционной решёткой



*Щ1 – входная щель; Л1, Л2 – линзы, Щ2 – выходная щель;*

*ДЭ – диспергирующий элемент-призма или дифракционная решетка*

Рисунок 2.38 – Схема дисперсионного спектрального прибора

## 2.5 Оптико-абсорбционный метод анализа газов

### 2.5.1. Физические основы метода

Абсорбционный метод спектрального анализа газов основан на свойстве веществ избирательно поглощать часть проходящего через них электромагнитного излучения.

Спектры поглощения различных веществ (газов, жидкостей, твёрдых тел) охватывают все диапазоны электромагнитного излучения от лучей до радиоволн. Для газового анализа в настоящее время используют в основном

ультрафиолетовый ( $\lambda \approx 0,2...0,4$  мкм) и инфракрасный ( $\lambda \approx 2...10$  мкм) диапазоны электромагнитного спектра.

Полосы поглощения в инфракрасной (ИК) области спектра определяются колебательным и колебательно-вращательным движениями атомов и групп атомов внутри молекул. Абсорбционный спектр в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне обусловлен избирательным поглощением энергии внешними электронами.

Количественное соотношение между концентрацией  $C$  определяемого компонента и изменением интенсивности поглощаемого этим компонентом излучения устанавливается законом Бугера–Ламберта–Бера:

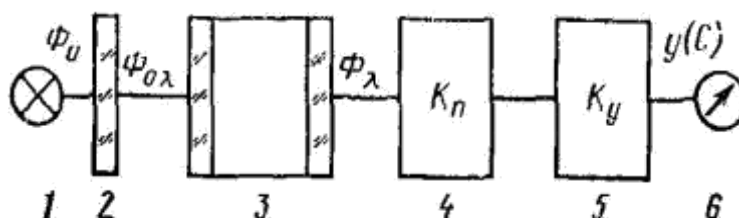


Рисунок 2.39 – Структурная схема простейшего абсорбционного анализатора

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0\lambda} e^{-\varepsilon_{\lambda} C l} \quad (2.126)$$

где  $\Phi_{\lambda}$  – монохроматический поток излучения, прошедший слой исследуемого вещества толщиной  $l$ ;

$C$  – концентрация анализируемого компонента;

$\varepsilon_{\lambda}$  – коэффициент поглощения вещества;

$\Phi_{0\lambda}$  – монохроматический поток излучения, входящий в слой вещества.

На рисунке 2.39 приведена структурная схема простейшего абсорбционного анализатора состава вещества, используемого при любой длине электромагнитных волн.

Селективный оптический фильтр 2 выполняет функцию монохроматора и пропускает излучение  $\Phi_{0\lambda}$  источника 1 лишь на выбранной длине волны (или

в узком интервале длин волн), соответствующей, как правило, максимальному коэффициенту поглощения  $\varepsilon_\lambda$  определяемого компонента. Фотоприёмник 4 с линейной характеристикой преобразует прошедший через кювету 3 (с анализируемым веществом) поток  $\Phi_\lambda$  в пропорциональный электрический сигнал.

Измеряемый прибором 6 сигнал  $y(C)$  можно представить в виде

$$y(c) = \Phi_0 S_\lambda T_\lambda \quad (2.127)$$

где  $s_\lambda$  – спектральная характеристика (пропускание) оптического фильтра;

$K_\pi$  – коэффициент преобразования фотоприёмника;

$K_y$  – коэффициент усиления усилителя 5;

$U = \Phi_0 S_\lambda K_\pi K_y$  – обобщённый параметр анализатора;

$A_\lambda(C)$  – безразмерная величина:

$$A_\lambda(C) = (\Phi_{0\lambda} - \Phi_\lambda) / \Phi_{0\lambda}. \quad (2.128)$$

Соотношение (2.32) определяет математическую модель простейшего абсорбционного анализатора или является уравнением его статической характеристики. Из соотношения (2.32) следует, что при  $C = 0$  выходной сигнал анализатора достигает максимального уровня, равного  $U$ , а с увеличением концентрации  $y(C)$  уменьшается по экспоненте, т.е. статическая характеристика прибора нелинейна (рисунок 2.32).

Чувствительность анализатора к изменению концентрации определяемого компонента

$$S = \frac{dy(C)}{dC} = U \varepsilon_\lambda l e^{-\varepsilon_\lambda C l}. \quad (2.129)$$

Таким образом, чувствительность  $S$  прибора растёт при увеличении параметров прибора  $\Phi_0$ ,  $s_\lambda$ ,  $K_p$ ,  $K_y$  и уменьшается по экспоненте с увеличением определяемой концентрации  $C$ . Вследствие избирательного характера поглощения излучения веществом важное значение для повышения чувствительности абсорбционного анализатора имеет выбор его спектральных характеристик. Обычно стараются выбрать спектральную характеристику фильтра  $s_\lambda$  таким образом, чтобы в полосе его пропускания коэффициент поглощения определяемого компонента  $\epsilon_\lambda$  достигал максимального значения. Вместе с тем, как нетрудно видеть из (2.34), зависимость  $S$  от  $\epsilon_\lambda$  и  $l$  неоднозначна.

С увеличением  $\epsilon_\lambda$  или  $l$  чувствительность  $S$  сначала возрастает, при  $D_\lambda = 1$  достигает максимума, а затем падает. Для приборов, к линейности статических характеристик которых предъявляют жёсткие требования, обычно принимают

$$D_{\lambda max} = \epsilon_\lambda l C_{max}, \quad (2.130)$$

где  $D_{\lambda max}$  – оптическая плотность, соответствующая максимальной концентрации  $C_{max}$ .

Это соотношение является критерием выбора длины  $l$  рабочей кюветы

$$l = D_{\lambda max} / \epsilon_\lambda l C_{max} \approx 0,2 / (\epsilon_\lambda l C_{max}). \quad (2.131)$$



Рисунок 2.40 – Статистическая характеристика анализаторов

## 2.5.2 Газоанализаторы инфракрасного поглощения

Инфракрасные лучи поглощают все газы, молекулы которых состоят не

менее чем из двух различных атомов. В газоанализаторах инфракрасного поглощения (оптико-акустических) прерывистый поток инфракрасного излучения, проходящего через слой анализируемой газовой смеси, теряет в ней часть энергии, пропорциональную содержанию определяемого компонента. Остаток энергии поступает в приёмник-преобразователь (лучеприёмник). В качестве лучеприёмников чаще всего используют оптико-акустические преобразователи, действие которых основано на способности газов поглощать инфракрасные лучи.

Оптико-акустический преобразователь удачно совмещает две функции – приёмника ИК-радиации и оптического фильтра, настроенного на полосу поглощения определяемого компонента. Последнее позволяет исключить из схемы оптико-акустического газоанализатора внешний оптический фильтр с характеристикой  $s_{\lambda}$ .

По схемам измерения оптико-акустические газоанализаторы (инфракрасного поглощения) можно разделить на две группы: компенсационные и непосредственного измерения. На рисунке 2.41 показана принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатора для определения содержания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ . Измерительная схема газоанализатора построена по принципу электрической компенсации. Источником инфракрасного излучения являются два нихромовых излучателя 4, помещённые в фокусах металлических сферических зеркал 3. Излучатели питаются от источника 1. Потоки радиации, отражённые зеркалами, поступают в два оптических канала. Оба потока излучения одновременно прерываются обтюратором 5 с частотой 6 Гц.

Обтюратор приводится во вращение синхронным электродвигателем 2. Правый оптический канал состоит из рабочей камеры (кюветы) 6, через которую непрерывно протекает исследуемый газ, фильтровой камеры (кюветы) 7 и приёмной камеры 8. Левый оптический канал состоит из сравнительной камеры 14, фильтровой камеры 13 и приёмной камеры 12.

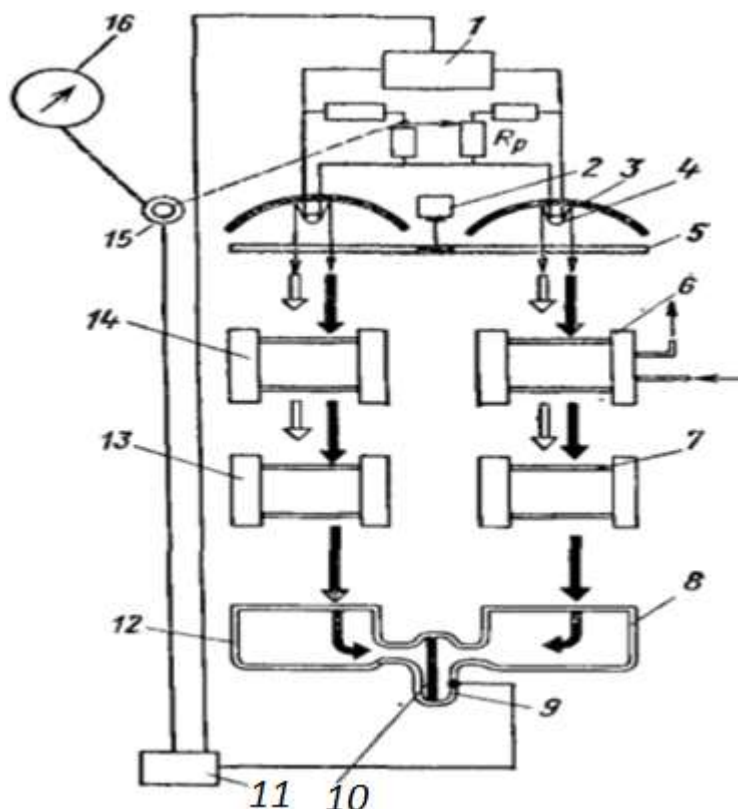


Рисунок 2.41 – Принципиальная схема компенсационного оптико-акустического газоанализатор

Сравнительная камера заполнена чистым сухим газом, не поглощающим излучение, например азотом, фильтровые камеры 7 и 13 – неопределяемыми (мешающими) элементами газовой смеси, а приёмные камеры 8 и 12 – определяемым компонентом газа. Например, при определении  $CO$  фильтровые камеры заполняют смесью  $CO_2 + CH_4$ , а приёмные камеры –  $CO$ , при определении  $CO_2$  фильтровые камеры содержат смесь  $CO + CH_4$ , а приёмные камеры –  $CO_2$ . Окна всех камер оптических каналов изготавливают из материала, прозрачного для инфракрасных лучей (флюорит, каменная соль, слюда). При прохождении лучистого потока через рабочую камеру он ослабляется из-за поглощения части энергии (тёмные стрелки), соответствующей линии поглощения исследуемого газа. Поток инфракрасного излучения в левом оптическом канале, проходя через сравнительную камеру, не ослабляется. При дальнейшем прохождении обоих лучистых потоков в правом и левом каналах через фильтровые камеры из них поглощаются лучи, соответствующие спектральной области поглощения неопределяемыми компонентами (светлые

стрелки).

В результате в приёмные камеры 8 и 12 лучеприёмника 9 поступают потоки излучения, разность энергии которых пропорциональна концентрации анализируемого компонента. Возникающие в лучеприёмнике пульсации давления воспринимаются конденсаторным микрофоном. Амплитуда колебаний микрофонной мембраны 10 зависит от разности давлений в правой и левой приёмных камерах, т.е. от концентрации определяемого компонента в газе.

Конденсаторный микрофон включён на вход электронного усилителя 11. Усиленный сигнал поступает на реверсивный двигатель 15, который перемещает движок компенсирующего переменного резистора (КПР)  $R_p$ . КПР, включённый в цепь питания правого излучателя, изменяя его накал, компенсирует поглощение инфракрасных лучей в правом оптическом канале. Таким образом, каждому значению содержания определяемого компонента будет соответствовать определённое положение движка КПР и связанной с ним стрелки вторичного прибора 16.

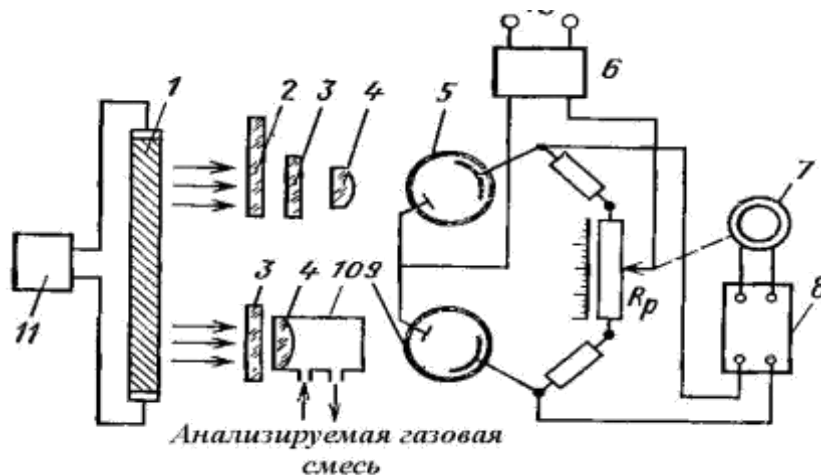
### 2.5.3 Газоанализаторы ультрафиолетового поглощения

Эти приборы в основном используют для измерения концентрации паров ртути в воздухе, так как ртуть имеет характерные линии поглощения в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Кроме того, газоанализаторы ультрафиолетового поглощения применяют для измерения концентраций хлора, сероводорода, двуокиси азота и некоторых других веществ.

В качестве источников ультрафиолетового излучения используют ртутные лампы, значительная часть излучения которых является ультрафиолетовым.

Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией приведена на рисунок 2.42. Компенсация производится автоматически изменением напряжений, подаваемых на нижнюю (с рабочим вакуумным фотоэлементом 9) и верхнюю (со сравнительным вакуумным фотоэлементом 5) ветви мостовой схемы. Реверсивный двигатель 7

перемещает движок КПР  $R_p$  до тех пор, пока напряжение на входе электронного усилителя 8 не станет равно нулю. Таким образом, положение движка реохорда характеризует содержание анализируемого компонента в газовой смеси, проходящей через кювету 10. Полупрозрачная пластина 2, вводимая вручную в сравнительный оптический канал, служит для периодической проверки и установки нуля шкалы при пропускании через кювету 10 контрольной газовой смеси.



1 – источник ультрафиолетового излучения (ртутно-кварцевая лампа); 2 – полупрозрачная пластина; 3 – светофильтр; 4 – линза; 5 и 9 – сравнительный и рабочий фотоэлементы; 6 – блок питания; 7 – реверсивный двигатель; 8 – электронный усилитель; 10 – рабочая измерительная кювета; 11 – генератор высокой частоты

Рисунок 2.42 – Принципиальная схема газоанализатора ультрафиолетового поглощения с электрической компенсацией

#### 2.5.4 Фотоколориметрические газоанализаторы

Фотоколориметрические жидкостные и ленточные газоанализаторы применяют для определения микроконцентраций газов, вступающих в цветную реакцию со специально подобранным реактивом.

Работа датчика порошкового фотоколориметрического газоанализатора типа «Сирена» (рисунок 2.43) заключается в том, что от привода 15 через поводковую муфту 14 подаётся вращение на распределительный механизм, который состоит из цилиндрической передачи, образованной шестернёй 12 и колесом 13.



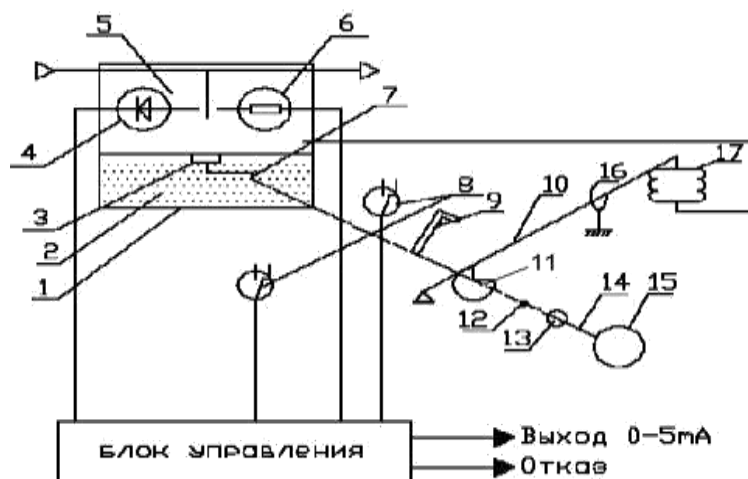


Рисунок 2.43 – Конструктивная схема датчика порошкового фотоколориметрического газоанализатора

На валу колеса установлен кулачок *11*, который через рычаг *10* осуществляет циклическое сжатие и растяжение побудителя расхода (сильфона) *17*. Ограничитель *16* позволяет регулировать растяжение и сжатие побудителя расхода (сильфона) на строго определённый объём анализируемого воздуха. Дополнительно на валу колеса расположен поводок *9* с магнитом, входящий в зацепление с планкой *7* порошковой камеры *1*. Непрерывное вращение колеса преобразуется в периодическое вращение чашки *3* порошковой камеры. При вращении чашки происходит захват ею порции индикаторного порошка *2* и установление её под фотоблоком *5*. В это время происходит сжатие сильфона *17*. После расцепления поводка с планкой происходит срабатывание герконового переключателя *8*, формирующего команду «Установка» для устройства управления, которое в течение времени подачи команды устанавливает заданную величину освещённости фотоприёмника *6* в фотоблоке путём изменения тока через осветитель *4*. Далее происходит растяжение сильфона, что обуславливает продув определённого объёма анализируемого воздуха над поверхностью индикаторного порошка. По окончании продува происходит замыкание герконового переключателя *8*, который формирует команду «Измерение».

## 2.6 Термокондуктометрические газоанализаторы

В основу работы термокондуктометрических газоанализаторов положен метод, использующий зависимость электрического сопротивления проводника (терморезистора) с большим температурным коэффициентом сопротивления, помещённого в камеру с анализируемой газовой смесью и нагреваемого током, от теплопроводности окружающей терморезистор смеси.

Таблица 2.1 – Теплопроводность некоторых газов

Газ	$\lambda_{г},$ кВт/(м·°С)	$\lambda_{г}/\lambda_{в}$	Газ	$\lambda_{г},$ кВт/(м·°С)	$\lambda_{г}/\lambda_{в}$
Азот	23,72	0,996	Окись углерода	22,94	0,965
Аммиак	21,33	0,879	Сернистый ангидрид	8,17	0,344
Водород	169,60	7,130	Сероводород	12,79	0,538
Воздух	23,78	1,000	Углекислый газ	14,59	0,614
Двуокись азота	42,71	1,796	Хлор	7,65	0,322
Кислород	24,16	1,016	Водяной пар (при 100 °С)	23,15	0,973
Метан	31,38	1,320			

Примечание:  $\lambda_{г}$  и  $\lambda_{в}$  – теплопроводности соответственно газового компонента и воздуха.

В таблице 2.1 приведены абсолютные и относительные значения коэффициента теплопроводности некоторых газов при температуре 0 °С и абсолютном давлении 0,1 МПа.

Для практического применения зависимость теплопроводности газовой смеси от состава удовлетворительно описывается уравнением, аддитивным относительно теплопроводностей отдельных компонентов смеси:

$$\lambda_{см} = C_1\lambda_1 + C_2\lambda_2 + \dots + C_n\lambda_n \quad (2.132)$$

где  $C_1, C_2, \dots, C_n$  – концентрации компонентов в долях единицы;

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  – теплопроводности компонентов.

Как следует из уравнения (2.38), для бинарной газовой смеси с различными теплопроводностями компонентов теплопроводность смеси является однозначным критерием состава. Это справедливо и для квазибинарной многокомпонентной смеси, в которой теплопроводность  $\lambda_1$  определяемого компонента с концентрацией  $C_1$  значительно отличается от теплопроводности  $\lambda_{н.к}$  неопределяемых компонентов:

$$\lambda_{см} = \lambda_1 C_1 + \lambda_{н.к} (1 - C_1). \quad (2.133)$$

Простейшая принципиальная схема термокондуктометрического анализатора приведена на рисунке 2.44. В плечи измерительного неуравновешенного моста включены одинаковые терморезисторы 5; два из них размещены в рабочих камерах 1 и 3, через которые проходит анализируемый газ, и включены в противоположные плечи моста, а два других размещены в сравнительных камерах 2 и 4, заполненных или продуваемых сравнительным газом известного и постоянного состава (например, воздухом).

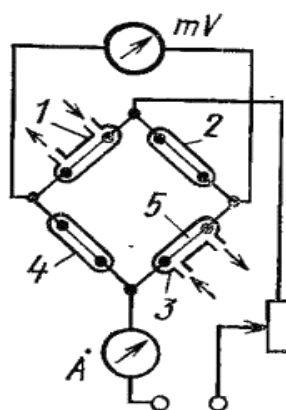


Рисунок 2.44 – Схема термокондуктометрического газоанализатора

Термокондуктометрические газоанализаторы применяют для определения  $H_2$ , He,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ , Ar,  $Cl_2$ , HCl в технологических смесях различного состава.

## 2.7 Терромагнитные газоанализаторы

Кислород обладает особым физическим свойством – парамагнетизмом. Магнитные свойства веществ проявляются в способности намагничиваться под действием внешнего магнитного поля. Для газов, которые относятся к неферромагнитным веществам, намагниченность

$$J = \chi H, \quad (2.134)$$

где  $H$  – напряжённость магнитного поля;

$\chi$  – коэффициент пропорциональности, называемый объёмной магнитной восприимчивостью вещества.

Для парамагнитных веществ, которые притягиваются магнитным полем,  $\chi > 0$ , а для диамагнитных веществ, которые выталкиваются из магнитного поля,  $\chi < 0$ .

Удельная магнитная восприимчивость газа (отнесённая к 1 кг вещества)

$$k = \chi/\rho, \quad (2.135)$$

где  $\rho$  – плотность газа.

В зависимости от абсолютного давления  $p$  и температуры  $T$  плотность газа

$$\rho = pM/(RT) \quad (2.136)$$

где  $M$  – молекулярная масса;

$R$  – газовая постоянная.

С учётом выражения (2.44) и (2.45) можно записать выражение для объёмной восприимчивости диамагнитных газов,  $\chi = k\rho = k\rho M/(RT)$ , или

$$\chi = \chi_0 \rho T_0 / (\rho_0 T), \quad (2.137)$$

где  $\chi_0$  – объёмная магнитная восприимчивость при нормальных условиях (температура  $T_0 = 273,15$  К и давление  $P_0 = 101\,325$  Па).

На рисунке 2.45 приведен один из вариантов схемы датчика подобных приборов. Датчик состоит из кольцевой камеры с горизонтальной стеклянной трубкой, помещённой между полюсами постоянного магнита так, что магнитное поле создаётся на одной стороне измерительной перемычки. На стеклянную перемычку навита двухсекционная нагреваемая обмотка из тонкой платиновой проволоки. Секции обмоток представляют собой два плеча неуравновешенного моста и служат измерительными элементами. Другими плечами являются манганиновые резисторы  $R1$  и  $R2$ . При наличии в газовой смеси кислорода часть потока ответвляется в перемычку, где образуется поток газа в направлении слева направо (от большей напряжённости магнитного поля к меньшей). Образующийся конвекционный поток газа переносит теплоту от обмотки  $R3$  к  $R4$ , вследствие чего изменяются температура секций ( $R3$  охлаждается,  $R4$  нагревается) и их сопротивление.

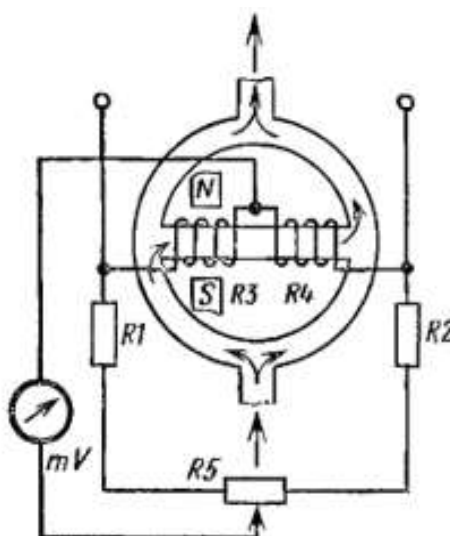


Рисунок 2.45 – Схема термоманнитного газоанализатора с кольцевой камерой.

Разность сопротивлений функционально связана с концентрацией кислорода в исследуемой газовой смеси. Разбаланс моста измеряется вторичным прибором, шкала которого отградуирована в единицах концентрации кислорода. Измерительный мост питается постоянным током от

стабилизированного источника питания. Резистор  $R5$  служит для регулирования силы тока питания моста.

Такие газоанализаторы используют для контроля чистоты кислорода при его содержании от 20 до 100%. Основная погрешность прибора  $\pm 5\%$ . Основными источниками погрешностей при термомагнитном методе измерения являются изменения температуры окружающей среды, влияющей на объёмную магнитную восприимчивость газовой смеси.

### **3 Методы измерения влажности**

#### **3.1 Методы измерения влажности газов**

К методам измерения влажности газов относятся следующие методы.

Психрометрический метод основан на психрометрическом эффекте, т.е. на зависимости скорости испарения влаги в окружающую среду от влажности этой среды. Скорость (интенсивность) испарения возрастает с уменьшением влажности газа.

Метод точки росы заключается в определении температуры, до которой необходимо охладить (при неизменном давлении) ненасыщенный газ для того, чтобы привести его к состоянию насыщения. Зная температуру точки росы, можно определить абсолютную влажность газа по таблицам насыщенного водяного пара.

Сорбционный метод основан на поглощении влаги из анализируемой среды каким-либо гигроскопическим веществом. Количество поглощаемой влаги определяют по изменению массы или других параметров влагосорбирующих материалов. В зависимости от этого различают следующие разновидности сорбционного метода:

– сорбционно-электролитический: о влажности судят по изменению электрической проводимости плёнки с нанесённым на неё поглотителем влаги (сорбентом); в качестве сорбента чаще всего используют хлористый литий или фтористый барий со смесью поваренной и сегнетовой солей;

– сорбционно-кулонометрический метод: влажность определяют по количеству электричества, затрачиваемого на электролиз влаги, которая поглощена плёнкой частично гидратированной пятиоксида фосфора; разновидность этого метода сорбционно-кулонометрический диффузионный, при котором сорбент отделяется от анализируемой среды пористой перегородкой (диффузионным барьером), пропускающей только часть влаги, массу которой определяют электролизом;

– пьезосорбционный метод: использует зависимость собственной частоты колебаний кварцевого резонатора от массы вещества, нанесённого на поверхность кварцевой пластины;

– сорбционно-деформационный метод: использует зависимость размеров некоторых влагосорбирующих материалов от влажности окружающей среды; в качестве чувствительных элементов в этих приборах применяют капроновую нить, различные плёнки;

– сорбционно-массовый метод: основан на свойстве некоторых веществ (силикагель, хлористый кальций, хлористый литий, фосфорный ангидрид и др.) поглощать влагу; абсолютную влажность газа определяют по увеличению массы поглотителя и количеству пропущенного через поглотитель газа;

– сорбционно-термический метод: основан на измерении количества теплоты, выделяющейся при сорбции влаги гигроскопическим материалом.

Последние три разновидности сорбционного метода используют преимущественно в лабораторной практике.

Конденсационный метод основан на охлаждении исследуемого газа в холодильнике до полной конденсации содержащейся в нём влаги; количество влаги в газе определяют по объёму воды, выделившейся в холодильнике.

Спектрометрический метод использует зависимость поглощения излучений от влажности исследуемого газа (применяют инфракрасное, ультрафиолетовое и радиоактивное излучение).

Электрохимический метод (метод К. Фишера) основан на измерении электрического потенциала, возникающего в растворе (растворе Фишера),

подвергнутого возгонке металлического йода, безводного пиридина и сухого сернистого ангидрида в метаноле при попадании в него воды.

### 3.1.1 Психрометрический метод

Для измерения психрометрического эффекта психрометр имеет два одинаковых термометра, у одного из которых (мокрого) тепловоспринимающая часть всё время остаётся влажной, так как соприкасается с гигроскопическим телом, всасывающим воду из сосуда. При испарении влаги с увлажнённой поверхности мокрого термометра его температура понижается. В результате между сухим и мокрым термометрами создаётся разность температур, называемая психрометрической разностью.

Зависимость относительной влажности  $\phi$  от психрометрической разности  $t_c - t_v$  имеет вид

$$\phi = \frac{[P_v - A(t_c - t_v)]}{P_c}, \quad (3.1)$$

где  $P_v$  – давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре  $t_v$  влажного термометра;

$P_c$  – давление насыщенных паров испытуемой среды при температуре  $t_c$  сухого термометра;

$A$  – психрометрический коэффициент, зависящий от конструкции психрометра, скорости обдувания влажного термометра газом и давления газа.

Коэффициент  $A$  определяют по психрометрическим таблицам, составленным для психрометров определённых конструкций.

Наибольшее влияние на величину  $A$  оказывает скорость обдувания влажного термометра. В промышленных психрометрах предусматривают устройства, обеспечивающие постоянную скорость газового потока не менее 3...4 м/с. Эти психрометры называют аспирационными. Психрометры без обдува называют статическими.

На рисунке 3.1 приведена принципиальная схема электрического психрометра с термометрами сопротивления. (В электрических психрометрах



также применяют термометры термоэлектрические, полупроводниковые)

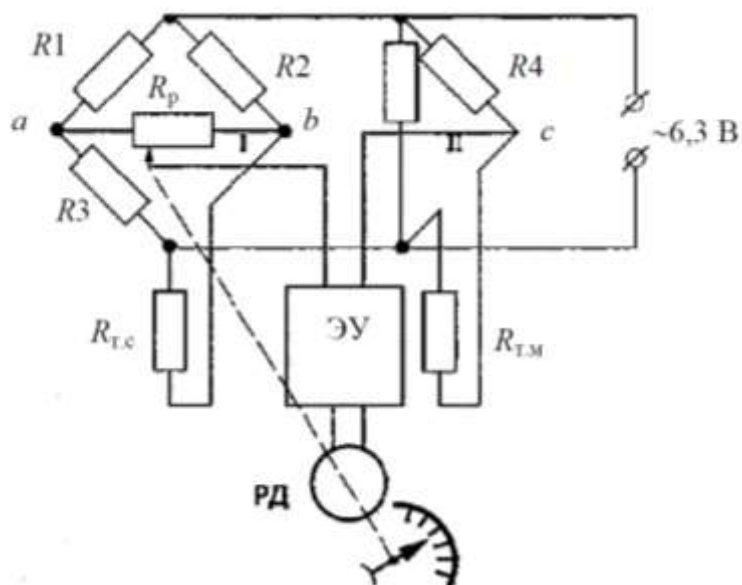


Рисунок 3.1 – Схема электрического психрометра

Измерительная часть прибора состоит из двух мостов I и II. Оба моста питаются переменным током от обмотки силового трансформатора электронного усилителя и имеют два общих плеча  $R_1$  и  $R_3$ . Сухой термометр сопротивления  $R_{т.с}$  включён в плечо моста 1, мокрый  $R_{т.м}$  в плечо моста 2.

Мост I образован постоянными резисторами  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_{т.с}$ , а мост II – резисторами  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_{т.м}$ . Разность потенциалов на вершинах  $a$  и  $b$  диагонали моста I пропорциональна температуре сухого термометра сопротивления, а разность потенциалов на вершинах  $a$  и  $c$  – температуре мокрого термометра сопротивления.

Падение напряжения между точками  $b$  и  $c$  диагонали двойного моста пропорционально разности температур сухого и мокрого термометров сопротивления. Равновесие измерительной схемы устанавливается автоматически изменением положения движка  $R_p$ , приводимого в движение реверсивным двигателем (РД). Одновременно перемещается стрелка прибора.

Шкала прибора отградуирована в единицах измерения относительной влажности (%). При отрицательных температурах (не очень низких) для смачивания мокрого термометра применяют 3%-ный водный раствор формальдегида.

Преимущества психрометрического метода – достаточная точность при положительных температурах и незначительная инерционность; недостатки – зависимость результатов измерения от скорости движения газов и колебаний атмосферного давления, уменьшение чувствительности и рост погрешности с понижением температуры.

### 3.1.2 Метод точки росы

Предусматривает охлаждение испытуемого газа до наступления насыщения, т.е. до точки росы. Методом точки росы можно измерять влажность газа при любых давлениях.

На рисунке 3.2 показана принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы.

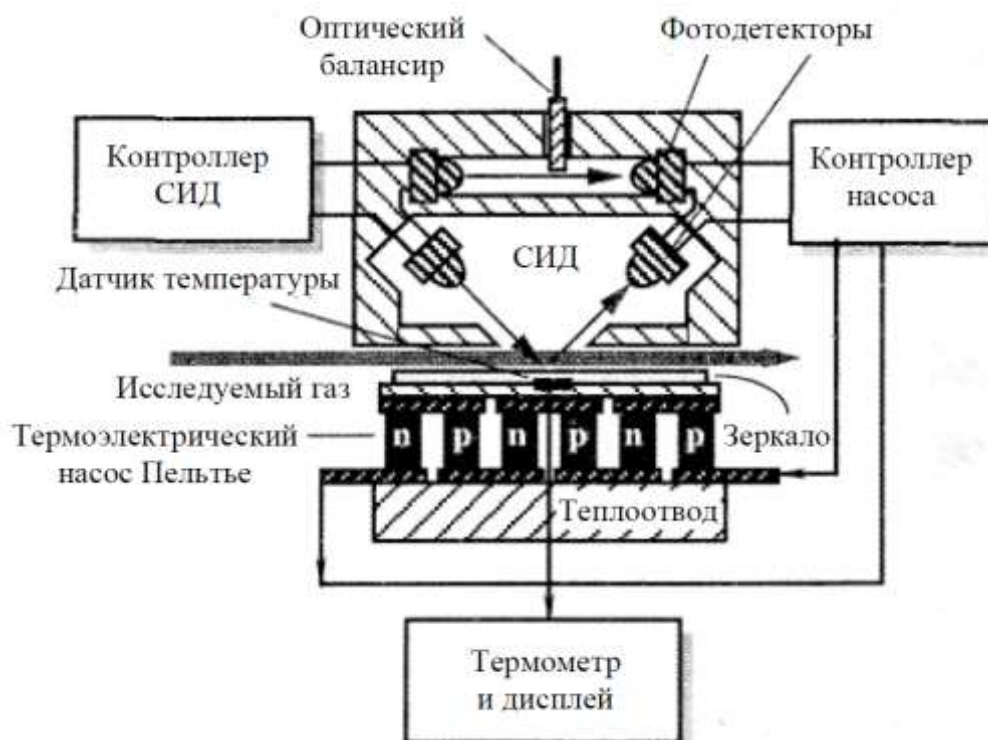


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема конденсационного гигрометра точки росы

Гигрометр с охлаждаемым зеркалом состоит из термоэлектрического насоса, работающего на эффекте Пельтье. Этот насос отводит тепло от поверхности тонкого зеркала, внутрь которого встроен детектор температуры, входящий в состав цифрового термометра, отображающего температуру зеркала. Данный датчик является дифференциальным устройством, в котором

верхняя оптопара – светоизлучающий диод (СИД) и фото-детектор – используется для компенсации дрейфа, а вторая (нижняя) – для измерения коэффициента отражения зеркала. Симметричность датчика регулируется с помощью клиновидного оптического балансира, размещённого на пути лучей света верхней оптопары. Нижняя оптопара наклонена под углом  $45^\circ$  к зеркалу. При температуре выше точки росы поверхность зеркала является сухой, а его отражающая способность – максимальной. Под управлением контроллера насос снижает температуру зеркала.

### 3.1.3 Сорбционно-электролитические влагомеры

Влажность газа определяют по электрической проводимости ненасыщенных водных растворов электролитов, содержащихся во влагочувствительном элементе (электролитические гигрометры).

В электролитическом гигрометре (рисунок 3.3) в качестве влагочувствительного элемента используется хлористый литий. Насыщенный раствор хлористого лития нагревается до температуры, при которой парциальное давление водяного пара над раствором равно парциальному давлению паров в окружающей атмосфере. Следовательно, по принципу действия электролитические гигрометры с подогреваемым преобразователем аналогичны гигрометрам точки росы, но обладают тем преимуществом, что нагреть преобразователь значительно легче и проще, чем охладить зеркало прибора точки росы.

Чувствительный элемент прибора представляет собой тонкостенную трубку 6 из коррозионно-стойкой стали, покрытую слоем стеклянной ваты 4, которая пропитана раствором хлористого лития. На стеклянную вату намотаны изолированные одна от другой спирали 5 (электроды) из серебряной проволоки. Внутри трубки 6 помещается малоинерционный термометр сопротивления 3, к которому подключён измерительный прибор 2. Серебряные спирали питаются переменным током (во избежание поляризации) напряжением 25...30 В.

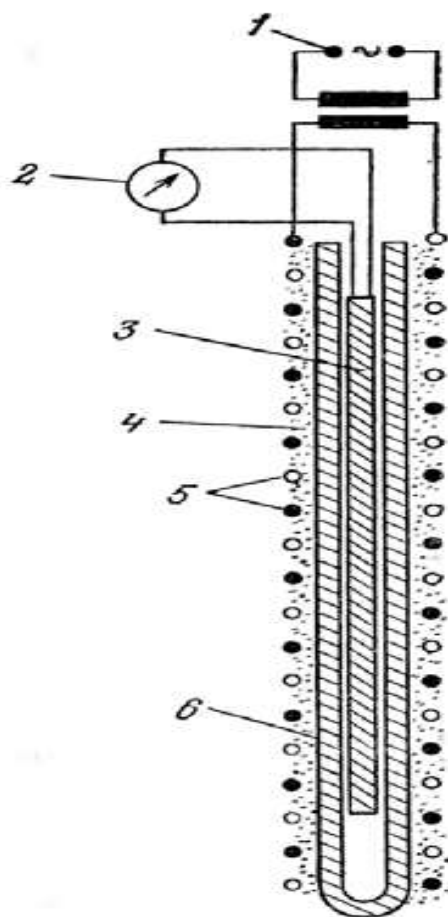


Рисунок 3.3 – Принципиальная схема электролитического гигрометра

### 3.1.4 Сорбционно-кулонометрические влагомеры

Принципиальная схема кулонометрического влагомера приведена на рисунке 3.4.

Во внутреннем канале цилиндрического пластмассового корпуса 1 размещены два металлических электрода 2, выполненных в виде не соприкасающихся спиралей. Между электродами нанесена плёнка 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора, обладающей очень хорошей высушивающей способностью. Через чувствительный элемент в направлении, указанном стрелкой, непрерывно проходит анализируемый газ со строго постоянным расходом. Геометрические размеры чувствительного элемента и расход анализируемого газа подбирают таким образом, чтобы влага практически полностью извлекалась из газа. Обычно длина канала чувствительного элемента несколько десятков сантиметров, диаметр – 0,5...2,0

мм; диаметр электродов (платиновых, родиевых) не более 0,2 мм.

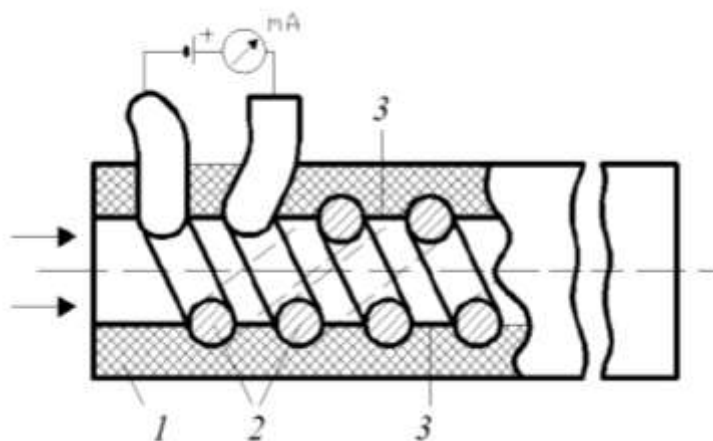


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема кулонометрического влагомера

Поглощённая влага, соединяясь с веществом плёнки 3, образует концентрированный раствор фосфорной кислоты с высокой удельной электрической проводимостью.

К электродам подключён источник постоянного напряжения, которое должно превышать потенциал разложения воды; поэтому одновременно с поглощением влаги происходит её электролиз. Получающиеся в процессе электролиза кислород и водород уносятся потоком анализируемого газа. В установившемся режиме количество поглощённой и разложенной в единицу времени воды одинаково и, следовательно, в соответствии с законом Фарадея, сила тока, измеряемая микроамперметром, включённым последовательно с источником питания, является мерой концентрации влаги в анализируемом газе. При этом предполагают, что сила тока, обусловленная побочными явлениями проводимости, ничтожно мала, и ею можно пренебречь.

$$W = \frac{I}{Q \cdot \mathcal{E}}, \quad (3.2)$$

где  $W$  - влажность, г/см<sup>3</sup>;

$I$  – сила тока электролиза, А;

$Q$  – расход газа, см<sup>3</sup>/с;

$\mathcal{E}$  – электрохимический эквивалент.

Преимущества кулонометрических влагомеров – независимость показания от напряжения источника питания и состава газа. Частичное загрязнение плёнки сорбента и даже унос части плёнки существенно не влияют на показания прибора. Метод является абсолютным и не требует градуировки прибора на эталонных газовых смесях.

Сорбционно-кулонометрические влагомеры применяют для измерения микроконцентрации влаги в газах.

На рисунке 3.5 дана принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера. На центральном цилиндрическом стержне 1 из электроизоляционного материала размещены два спиральных металлических электрода 2. Между электродами нанесён слой 3 частично гидратированной пятиокиси фосфора. Миллиамперметр подключён непосредственно к торцовым металлическим вставкам 4. Соосно со стержнем расположена проницаемая для влаги перегородка 5 (из полимерных плёнок, металлокерамики и т.п.), образующая диффузионный барьер. Можно использовать и непроницаемые материалы (металлы, стекло и др.); но тогда в перегородке просверливают каналы, по которым водяные пары диффундируют к поверхности чувствительного элемента, покрытой пятиокисью фосфора.

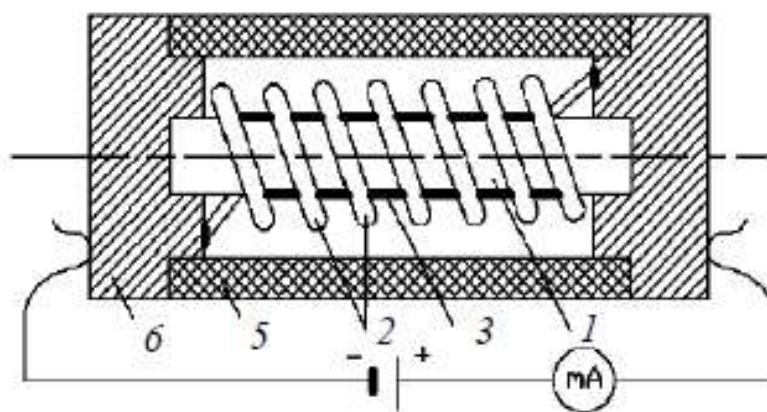


Рисунок 3.5 – Принципиальная схема диффузионного кулонометрического влагомера

Преобразователь можно помещать непосредственно в технологический аппарат или трубопровод, через который протекает анализируемый газ.

### 3.2 Методы измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов

В технологических процессах, связанных с сушкой и гранулированием твёрдых и сыпучих материалов, важное место занимает аналитический контроль и регулирование влажности конечного продукта. Косвенное содержание влаги в материале характеризуется влагосодержанием  $U$  и влажностью  $W$ :

$$U = \frac{M}{M_0}, U = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0}, W = \frac{M}{(M + M_0)}, W = \frac{U}{(1 + U)}, \quad (3.3)$$

где  $M$  – масса влаги;

$M_0$  – масса абсолютно сухого материала;

$M_1$  – масса влажного материала.

Для определения влажности твёрдых и сыпучих тел применяют прямые методы, основанные на извлечении влаги из образца и позволяющие определить непосредственно массу влаги или массу сухого вещества в навеске, и косвенные методы определения влажности измерением функционально связанной с ней величины.

Из прямых методов наибольшее распространение получили методы высушивания, экстракционные и химические.

Метод высушивания состоит в воздушно-тепловой сушке небольшой специально подготовленной навески материала до достижения равновесия с окружающей средой. Влажность образца определяют по разности масс влажной и сухой навески.

Экстракционный метод заключается в извлечении влаги из исследуемого образца водопоглощающей жидкостью (спирт, диоксан) с последующим определением характеристик жидкого экстракта (плотности, показателя преломления, температуры кипения или замерзания и т.п.), зависящих от его влагосодержания.

Химический метод предусматривает извлечение воды с помощью

реагента, вступающего в химическую реакцию с влагой образца материала.

Характерная особенность прямых методов – высокая точность. Однако прямые методы длительны. Так, время высушивания навески до постоянной массы 5...15 ч. Общие недостатки прямых методов – необходимость отбора и специальной подготовки проб материала, периодичность и большая длительность процесса контроля.

Косвенные методы характеризуются быстрым определением влажности, но по точности значительно уступают прямым методам. К косвенным относятся следующие методы: кондуктометрический, диэлькометрический, сверхвысокочастотный, оптический, ядерного магнитного резонанса, теплофизический и др.

### 3.2.1 Кондуктометрический метод

Этот метод определения влажности основан на зависимости электрического сопротивления капиллярно-пористых материалов от влажности.

Данная зависимость выражается показательной функцией

$$R_x = \frac{A}{W^n}, \quad (3.4)$$

где  $R_x$  – величина сопротивления пористого материала;

$A$  – постоянная, зависящая от исследуемого материала;

$W$  – влажность материала, в % по массе;

$n$  – показатель степени, зависящий от структуры и природы исследуемого материала (для различных материалов колеблется в широких пределах).

Основная область применения кондуктометрического метода ограничена интервалом влажности 2...30 %, где зависимость  $R(W)$  характеризуется высокой крутизной (рисунок 3.6).



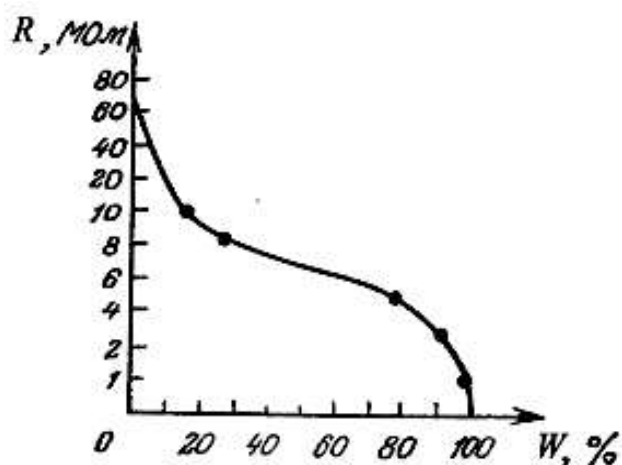


Рисунок 3.6 – График зависимости сопротивления от относительной влажности

### 3.2.2 Диэлькометрический метод измерения влажности

Диэлькометрический метод основан на зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от влажности.

Связь между измеряемыми параметрами исследуемого вещества ( $\epsilon$ ,  $tg\delta$ ) и влагосодержанием можно вывести из расчёта электрических параметров влажного материала:

$$\epsilon_B = \epsilon_2 \cdot \left( 1 + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{a\epsilon_1 + b\epsilon_2} \cdot \frac{\rho}{\rho_B} \cdot \frac{W}{100} \right), \quad (3.5)$$

где  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  – комплексная диэлектрическая проницаемость соответственно влажного материала, поглощённой материалом воды и сухого материала;

$\rho$  и  $\rho_B$  – плотность соответственно анализируемого материала и воды;

$W$  – влажность анализируемого материала;

$a$  и  $b$  – постоянные коэффициенты (для большей части материалов  $a = 0,01...0,03$ ;  $b = 0,5...1,5$ ).

Большая часть капиллярно-пористых материалов является диэлектриками, их диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_2 = 1...6$ , в то время как для

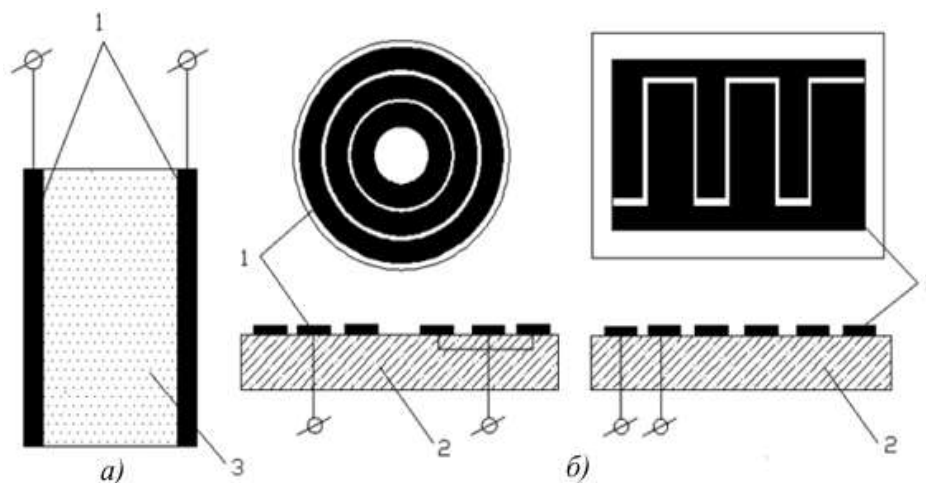
воды диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_g = 81$ . Таким образом, присутствие влаги в твёрдом материале должно в значительной степени изменять комплексную диэлектрическую проницаемость.

Основным элементом диэлькометрического влагомера является измерительная ячейка ёмкостного типа, представляющая собой сосуд с металлическими электродами, заполненный контролируемым веществом.

Основные конструктивные формы измерительных ячеек представлены на рисунок 3.7.

Измерительные ячейки с плоскопараллельными электродами выполняются как двухпластинчатыми, так и многопластинчатыми (рисунок 3.7, а).

Для получения начальных ёмкостей 10...20 пФ такие ячейки должны иметь довольно большие габариты. Весьма неудобны такие ячейки при разгрузке, так как очень многие сыпучие материалы имеют тенденцию к налипанию на их дно и стенки. Показания диэлькометрических влагомеров с такими ячейками в значительной степени зависят от насыпной плотности материалов, поэтому в большинстве случаев требуется стабилизация этого параметра.



*а – плоскопараллельными; б – компланарными;*

*1 – электроды; 2 – подложка; 3 – анализируемый материал*

Рисунок 3.7 – Ёмкостные датчики с электродами

### 3.2.3 СВЧ-метод измерения влажности твёрдых и сыпучих материалов

СВЧ-метод основан на поглощении энергии радиоволн сверхвысоких частот (СВЧ) длиной от 20 см до нескольких миллиметров.

Частота колебаний внешнего поля при этом близка к собственной частоте колебаний молекул воды. Возникающий при этом резонанс обуславливает усиленное их взаимодействие. Проходя через влажный образец (рисунок 3.8), радиоволны ослабляются, что выражается в изменении амплитуды  $E_0$ , и замедляются, что обуславливает фазовый сдвиг  $\Delta\varphi$ .

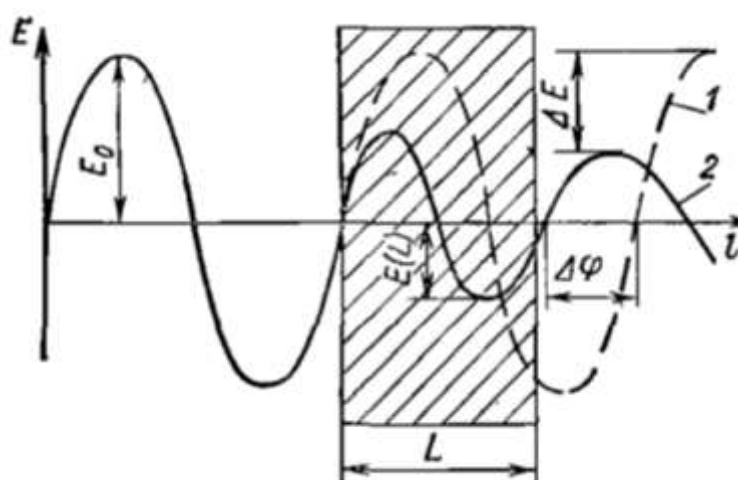


Рисунок 3.8- Влияние влажного образца на параметры СВЧ-излучения

Эти изменения зависят от диэлектрических свойств среды ( $\epsilon$ ,  $tg\delta$ ), толщины  $L$  слоя материала и длины волны СВЧ-излучения. Так как значения  $\epsilon$  и  $tg\delta$  материала зависят от количества содержащейся в нём влаги, то ослабление радиоволн и фазовый сдвиг являются функциями влажности. Обычно ослабление выражают в децибелах:

$$A = 0,43 \ln(E(0)/E(L)) = 0,43 \Delta E. \quad (3.6)$$

Единица измерения фазового сдвига – угловые градусы.

Таким образом, влагомеры, использующие СВЧ-метод, работают по принципу измерения величины ослабления радиоволны  $\Delta E$  и фазового сдвига  $\Delta\varphi$ .

### 3.2.4 Оптический метод измерения

Оптический метод основан на измерении потока излучения после взаимодействия его с контролируемым материалом. При этом различают поток, прошедший через слой материала и отражённый от него. Использование прошедшего потока (метод пропускания) для измерения влажности твёрдых материалов целесообразно лишь для тонких материалов постоянной толщины. Для анализа влажности светорассеивающих твёрдых материалов и веществ исследуют отражённый поток от слоя такой толщины, при которой прошедший через слой поток практически равен нулю (метод отражения). Рассмотрим для примера принцип действия оптического влагомера типа «Берег».

Функциональная схема влагомера «Берег-2-2101» изображена на рисунке 3.9.

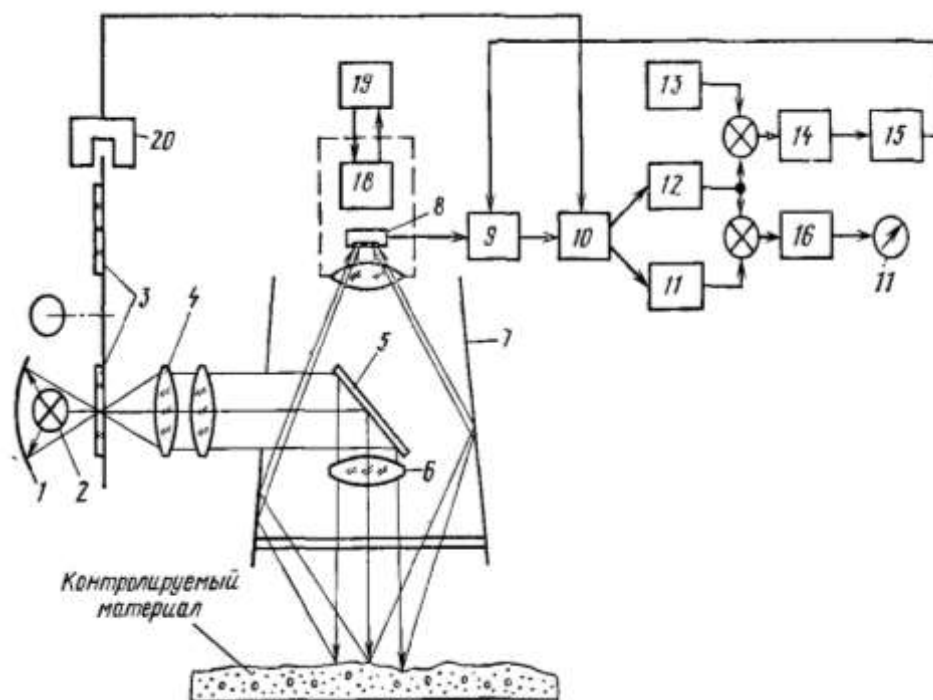


Рисунок 3.9 – Функциональная схема влагомера «Берег-2»

Влагомер работает следующим образом. Световой поток от источника излучения 2 проходит поочерёдно через рабочий светофильтр (РС) и сравнительный (СС), закреплённые на обтюраторе (диске), который

приводится во вращение двигателем 1. Светофильтры 3 РС и СС выделяют из спектра излучения источника 2 требуемые длины волн. Светофильтры на обтюраторе геометрически разнесены на  $180^\circ$ . Разнесённые во времени рабочий и сравнительный световые потоки зеркалом 5 направляются через объектив 6 на кювету с анализируемым материалом, а отражённые от материала потоки зеркалом тубуса 7 направляются на приёмник излучения 8, где происходит преобразование световых сигналов в электрические.

Конструктивное положение зеркал и приёмника выбрано так, что на приёмник попадает только диффузная составляющая излучения, отражённая от анализируемого материала рабочего и сравнительного световых потоков. Таким образом, на выходе приёмника присутствуют два разделённых во времени электрических сигнала: рабочий и сравнительный, вызванные соответственно рабочим и сравнительным потоком излучения. После усилителя 9 происходит распределение рабочего и сравнительного электрических сигналов на электронном ключе 10, работа которого синхронизирована с нахождением в световом потоке рабочего и сравнительного светофильтров. Синхронизация осуществляется с помощью оптрона 20, выполняющего функцию датчика положения обтюратора. Разделённые рабочий и сравнительные сигналы через сглаживающие фильтры 12, 11 приходят на соответствующие входы дифференциального усилителя 16. Выход усилителя подключён к индикатору 17. Одновременно сравнительный сигнал поступает на вход дифференциального усилителя 14, куда также поступает постоянный по уровню сигнал от источника опорного напряжения (ИОН) 13. Выходной сигнал усилителя 13 подаётся на регулятор 15, который управляет коэффициентом передачи усилителя 9. Таким образом, сравнительный сигнал на входе усилителя 13 поддерживается на постоянном уровне, равном уровню источника ИОН. Допустим, сравнительный сигнал по каким-либо причинам уменьшится, что приведёт к изменению (уменьшению) коэффициента усиления усилителя 9 до такой величины, что сравнительный сигнал на выходе (а значит, и на соответствующем входе усилителя 16) станет снова равным сигналу от

источника. Поскольку усилитель 9 является общим трактом для рабочего и сравнительного сигналов, то усилитель 9 окажет такое же воздействие и на рабочий сигнал, т.е. рабочий сигнал тоже увеличивается во столько же раз, как и сравнительный.

Температура фотоприёмника поддерживается постоянной с помощью датчика температуры 18 и регулятора нагрева 19.

## 4 Физико-химические методы анализа

### 4.1 Термохимические газоанализаторы

В термохимических газоанализаторах для определения содержания анализируемого компонента используют тепловой эффект реакции каталитического окисления этого компонента. Наибольшее применение получили две группы приборов.

В приборах первой группы горение происходит на каталитически активной платиновой нити, являющейся одновременно чувствительным элементом – плечом измерительного моста. В приборах этой группы анализ основан на измерении повышения температуры при сгорании определяемого компонента.

Измерительная схема газоанализатора (рисунок 4.1) представляет собой неуравновешенный мост постоянного или переменного тока. Проточная измерительная ячейка, называемая рабочей, образует одно плечо моста.

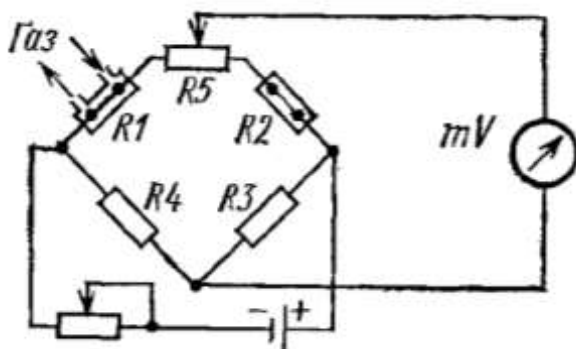


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема переносных термохимических газоанализаторов с каталитическими активными платиновыми нитями

Сравнительная камера, образующая плечо  $R_2$  моста, эквивалентная по параметрам и конструкции рабочей, заполнена воздухом. Постоянные резисторы  $R_3$  и  $R_4$  выполнены из манганина. Реостат  $R_5$  предназначен для установки нуля мостовой схемы. Изменение электрического сопротивления платиновой нити в рабочей камере при повышении температуры из-за сгорания анализируемого компонента приводит к нарушению равновесия измерительного моста. Сила тока разбаланса пропорциональна содержанию анализируемого компонента в газовой смеси.

Приборы этого типа выпускаются преимущественно переносными, погрешность их составляет примерно  $\pm 10\%$ .

В термохимических газоанализаторах второй группы реакция окисления происходит в слое катализатора, а тепловой эффект реакции измеряется термометром сопротивления или термобатареей, помещёнными в этот катализатор.

Газоанализаторы с насыпным катализатором по сравнению с газоанализаторами, имеющими платиновую нить, обладают следующими преимуществами: большая избирательная способность при анализе горючего газа в присутствии другого газа, что позволяет при соответствующем подборе катализатора использовать газоанализатор одного типа для ряда газов без изменения конструкции газоанализатора; более высокая чувствительность, поскольку насыпной катализатор имеет более развитую поверхность, чем платиновая нить (степень полноты реакции на нём выше); работа при сравнительно низкой температуре и в некоторых случаях без подогрева.

В автоматическом термохимическом газоанализаторе с насыпным катализатором (рисунок 4.2) тепловой эффект измеряется двумя термометрами сопротивления, из которых один (рабочий)  $R_p$  находится в слое катализатора, а другой (сравнительный)  $R_{cp}$  – в слое инертной массы. Термометры сопротивления включены в смежные плечи автоматического уравновешенного моста. Исследуемый газ проходит последовательно слой инертной массы, омывает сравнительный термометр, а затем слой катализатора с рабочим

термометром.

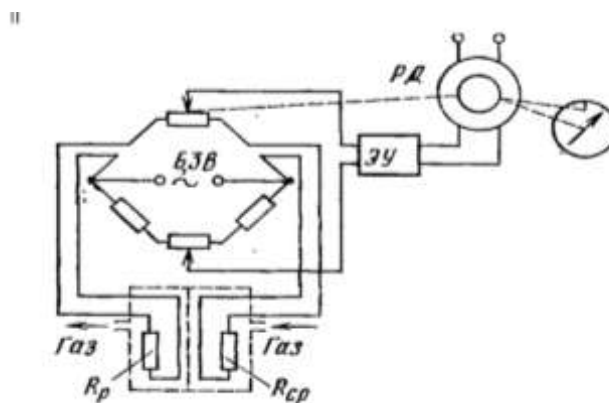


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема термохимического газоанализатора с насыпным слоем катализатора

В качестве катализатора обычно используют гапколит (60 %  $MnO_2$  + 40 %  $CuO$ ) и металлическую платину, нанесённую на поверхность пористого носителя.

Анализируемый газ не должен содержать пыли, влаги, масла, а также агрессивных газов и паров ( $Cl_2$ ,  $H_2S$ , паров щелочей). Основная погрешность показаний не превышает  $\pm 5\%$ .

Основные источники погрешностей в термохимических газоанализаторах: колебания температуры окружающей среды; колебания напряжения источника питания измерительного моста; изменение скорости прохождения газовой смеси через рабочую ячейку; снижение активности катализатора в процессе работы, в частности из-за отравления его химически активными примесями.

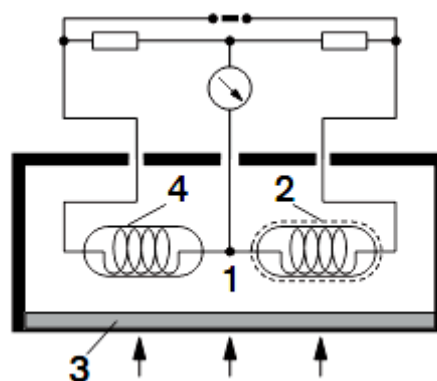


Рисунок 4.3 – Функциональная схема датчика термохимического газоанализатора с пеллисторами



Для устранения погрешностей, вызываемых колебаниями температуры окружающей среды, в термохимических газоанализаторах с насыпным катализатором датчик термостатируют.

В последнее время широкое распространение получили термохимические газоанализаторы с комбинированными чувствительными элементами – пеллисторами. Корпус чувствительного элемента обычно сделан из пластмассы или керамики, предотвращающих накопление электростатического заряда и устойчивых к воздействию растворителей. В сенсоре 1 смесь горючих газов и паров каталитически сгорает на нагретом детекторном элементе (пеллисторе) 2. Необходимый для сгорания кислород поступает из контролируемого воздуха через проницаемую перегородку 3.

Детектирующий элемент дополнительно нагревается выделяющейся теплотой термокatalитического сгорания. Эта теплота реакции приводит к изменению сопротивления измерительного элемента, которое пропорционально концентрации взрывоопасных газов или паров в контролируемом воздухе. Кроме каталитически активного детекторного элемента, в сенсоре находится также нагреваемый неактивный (компенсирующий) элемент 4, нагреваемый аналогичным образом. Оба элемента являются частью моста Уитстона. Параметры окружающей среды – температура, влажность или теплопроводность контролируемого воздуха – одинаково действуют на оба элемента, что почти полностью компенсирует влияние изменения этих величин на напряжение разбаланса мостовой измерительной схемы.

## **4.2 Кулонометрические газоанализаторы**

Кулонометрический метод анализа основан на открытом Фарадеем законе, устанавливающем прямую пропорциональность между количеством прошедшего через электрохимическую систему электричества и количеством прореагировавшего на электроде вещества. Методы кулонометрического анализа разделяют на две группы: метод кулонометрического титрования и

метод кулонометрии при контролируемом потенциале.

Обе группы имеют одну принципиальную основу, но различаются по аппаратурному оформлению и технике определений.

Метод кулонометрического титрования состоит в электрохимическом получении некоторого промежуточного компонента (титранта), способного быстро и в соответствии со стехиометрическим соотношением реагировать с анализируемым компонентом газовой смеси. По силе тока генерирования титранта судят о концентрации. Такие газоанализаторы предназначены для определения малых концентраций сернистых соединений (сернистого ангидрида, сероводорода, сульфидов и т.д.) в анализируемой смеси или в воздухе производственных помещений. Их работа основана на методе непрерывного кулонометрического титрования серосодержащего соединения галогеном, генерируемым из водного раствора галогенсодержащего соединения (обычно  $KJ$  или  $KBr$ ) в подкисленном растворе, абсорбирующего определяемый компонент.

Электрическая часть кулонометрического газоанализатора обеспечивает изменение силы тока генерации в цепи электролиза таким образом, чтобы на инертном (платиновом, золотом и т.д.) электроде значение окислительно-восстановительного потенциала поддерживалось постоянным вблизи эквивалентной точки на кривой потенциометрического титрования данным галогеном определяемого серосодержащего компонента.

Пример газоанализатора второй группы показан на рисунке 4.4. Этот прибор реализует высокоточные измерения микроконцентраций кислорода в инертных газах на базе метода, использующего твердоэлектролитный чувствительный элемент, работающий в кулонометрическом режиме. Метод основан на свойстве твердоэлектролитной керамики при достаточно высокой температуре проводить ток, обусловленный переносом через неё кислорода из анализируемого газа под действием приложенного напряжения. При этом сила тока переноса кислорода является мерой концентрации кислорода в анализируемом газе.

Чувствительный элемент прибора (рисунок 4.4) представляет собой трубку 1 из твёрдого электролита состава  $0,85 \text{ ZrO}_2 + 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$ . На внутренней и внешней поверхностях трубки расположены газопроницаемые платиновые электроды 2. Часть элемента, ограниченная электродами, разогревается электропечью 3 до температуры  $850 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , при которой обеспечивается достаточная ионная проводимость электролита. К электродам чувствительного элемента подключён источник постоянного тока 4.

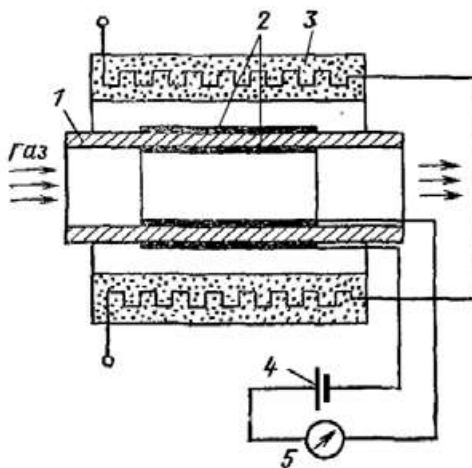


Рисунок 4.4 – Схема кулонометрического газоанализатора микроконцентраций кислорода

Разность потенциалов на электродах должна быть меньше термодинамически равновесного потенциала, обусловленного собственной диссоциацией электролита, но больше ЭДС, которая определяется ионным потоком кислорода.

Показания прибора 5 определяются только концентрацией и расходом газа и не зависят от напряжения питания и температуры электролита.

### 4.3 Метод потенциометрических измерений

Метод потенциометрического измерения концентрации ионов в растворе основан на измерении разности электрических потенциалов двух специальных электродов, помещённых в испытуемый раствор, причём один электрод – вспомогательный – в процессе измерения имеет постоянный потенциал.

Потенциал  $E$  отдельного электрода определяют по уравнению Нернста

через его стандартный (нормальный) потенциал  $E_0$  и активность ионов  $a_+$ , которые принимают участие в электродном процессе. Стандартным (нормальным) является потенциал, который возникает на электроде, когда активность  $a_+ = 1$ . У идеальных растворов коэффициент активности равен единице, поэтому активность и концентрация совпадают:

$$E = E_0 + \frac{\ominus}{n} \lg a_+, \quad (4.1)$$

где  $\ominus = 2,3RT/F$  – константа;

$F$  – число Фарадея (заряд моля ионов);

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$n$  – валентность металла;

$E_0$  – составляющая межфазной разности потенциалов, которая определяется свойствами электрода и не зависит от концентрации ионов в растворе;

$a_+$  – активная концентрация ионов в растворе.

Уравнение Нернста, выведенное для узкого класса электрохимических систем металл–раствор катионов этого же металла, справедливо в значительно более широких пределах.

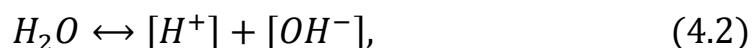
Потенциометрический метод можно использовать для измерения активности различных ионов в растворах электролитов.

Чаще всего для потенциометрических измерений применяют электроды первого и второго рода. У электродов первого рода электродная реакция происходит только между металлом электрода и его катионами, находящимися в растворе. Примеры электродов первого рода – ртутные, серебряные, медные, свинцовые, водородные. Большую часть металлов, которые можно использовать в качестве электродов первого рода, не применяют при потенциометрических измерениях, особенно в производственных условиях. Это объясняется тем, что чистые металлы быстро окисляются, их поверхность

покрывается плёнкой химических соединений, в результате чего искажается электродная функция.

Потенциометрический метод наиболее широко применяют для определения активности ионов водорода, характеризующей кислотные или щелочные свойства раствора.

Появление водородных ионов в растворе вызвано диссоциацией части молекул воды, распадающихся на ионы водорода и гидроксила:



По закону действующих масс константа  $K$  равновесия реакции диссоциации воды равна

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}, \quad (4.3)$$

Концентрация недиссоциированных молекул в воде настолько велика (55,5M), что её можно считать постоянной, поэтому уравнение (4.3) упрощают, вводя множитель  $55,5K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$ , где  $K_{H_2O}$  – константа, называемая ионным произведением воды  $K_{H_2O} = 55,5K = 10^{-14}$  (при температуре 22 °C).

При диссоциации молекул воды ионы водорода и гидроксила образуются в равных количествах; следовательно, их концентрации одинаковы (нейтральный раствор). Исходя из равенства концентраций и известной величины ионного произведения воды, имеем

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}. \quad (4.4)$$

#### 4.3.1. Измерительная ячейка для потенциометрических измерений

Поскольку абсолютную величину электродного потенциала практически

определить нельзя, измеряют его относительное значение, для чего составляют гальванический элемент из измерительного (индикаторного) электрода, анализируемой среды и вспомогательного (в литературе встречается термин «сравнительный» электрод) электрода. Схематическое изображение такого элемента: измерительный электрод–анализируемая среда–вспомогательный электрод.

В отличие от индикаторного электрода, потенциал которого функционально связан с активностью контролируемых ионов, потенциал вспомогательного электрода должен всегда оставаться постоянным. Такой гальванический элемент называется в дальнейшем измерительной ячейкой для потенциометрических измерений.

Если известны нормальный потенциал индикаторного электрода  $E_0$  и потенциал вспомогательного электрода  $E_{\text{всп}}$ , то формула (4.6) однозначно определяет активность ионов по измеренному значению ЭДС измерительной ячейки.

В качестве вспомогательных электродов обычно применяют хлорсеребряный и каломельный.

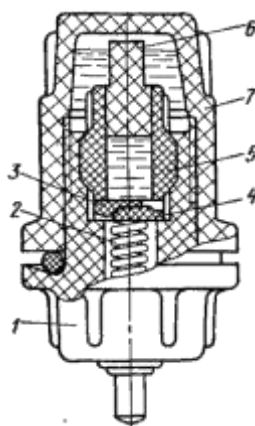


Рисунок 4.5 – Промышленный электрод

Хлорсеребряный электрод изготавливают из серебряного стержня, на поверхности которого осаждают слой малорастворимой соли  $AgCl$ . При погружении в раствор, содержащий ионы  $Cl$ , электрод приобретает потенциал, величина которого является функцией активности ионов хлора. Наиболее

распространены хлорсеребряные электроды с насыщенным раствором  $KCl$ .

Промышленный электрод (рисунок 4.7) имеет пластмассовый корпус 1, в котором находится серебряный контакт 2. Полость вокруг контакта заполнена кристаллическим хлористым серебром. В качестве препятствия для диффузии хлористого серебра из электрода в раствор применена пористая, перегородка в виде прокладки 3 из фильтровальной бумаги, зажатой капроновой шайбой 4. Хлорсеребряный электрод укреплен в дне сосуда для раствора хлористого калия. Во избежание высыхания электрода и попадания в него воздуха во время хранения и транспортирования в отверстие втулки 5, прижимающей шайбы 4, залит раствор хлористого калия и вставлена резиновая пробка 6. Электрод снабжен колпачком 7, в который также залит раствор хлористого калия.

Каломельный электрод (рисунок 4.6) представляет собой сосуд 2, на дне которого находится слой 5 чистой металлической ртути, покрытой слоем 4 малорастворимой пасты каломели ( $Hg_2Cl_2$ ). Остальная часть сосуда заполнена раствором 3 хлористого калия. Для контакта с ртутью в дно сосуда впаяна платиновая проволока 6. Равновесный потенциал этого электрода зависит только от активности ионов хлора в растворе, которая определяется главным образом концентрацией хорошо растворимой соли  $KCl$ .

На месте соприкосновения контролируемого раствора с электролитическим контактом устанавливают пористые перегородки 1, через которые раствор хлористого калия постепенно просачивается контролируемый раствор. Электрод закрыт пробкой 7.

Стеклянные электроды из специальных сортов стекла, как экспериментально установлено, при погружении в растворы электролитов обнаруживают свойства, аналогичные свойствам водородного электрода. На границе стекло-раствор возникает скачок потенциала, зависимость которого от активности ионов водорода (так называемая «водородная функция») подчиняется уравнению Нернста. Стеклянные электроды получили в настоящее время наибольшее распространение. Это объясняется их существенными метрологическими, конструктивными и эксплуатационными преимуществами

перед другими типами индикаторных электродов. На стеклянные электроды не влияет присутствие в контролируемом растворе окислителей и восстановителей, коллоидов, взвесей и других веществ, присутствие которых недопустимо для других электродов. Стеклянные индикаторные электроды мало-инерционны, обладают устойчивыми характеристиками, т.е. могут длительное время находиться в контролируемом растворе, не изменяя своих свойств. Наряду с указанным, стеклянные электроды обладают и рядом серьёзных недостатков: наличие потенциала асимметрии, ошибки при определении рН в сильноокислой и сильнощелочной областях, высокое внутреннее сопротивление, значительно повышающее требования к измерительной аппаратуре.

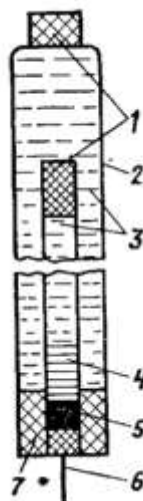


Рисунок 4.6 – Каломельный хлорсеребряный электрод

Стеклянный электрод (рисунок 4.7) представляет собой трубку 4 из обычного стекла, на конце которой напаяна чувствительная мембрана 1 (плоская, конусообразная или сферическая) из специального электродного стекла. Трубка закрыта пробкой 5. Стеклянный электрод заполнен так называемой приэлектродной жидкостью 2 (например, раствором соляной кислоты), в которую погружён контактный вспомогательный электрод 3 (обычно хлорсеребряный, бромсеребряный или каломельный).



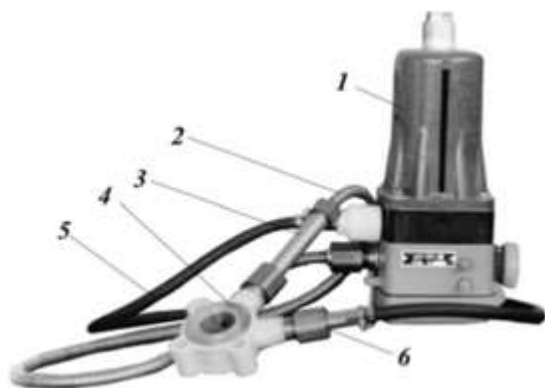


Рисунок 4.7 – Стекланный электрод

#### 4.3.2 Промышленные рН-метры

Промышленные рН-метры позволяют измерять кислотность растворов, молочных продуктов, воды и других жидких сред непосредственно в ходе технологического процесса. Для защиты измерительных электродов от вредных производственных факторов и механических воздействий применяется защитная арматура, которая позволяет проводить измерения непосредственно при течении исследуемой жидкости или путём погружения индикаторного электрода в сосуд с исследуемой жидкостью. Вспомогательный электрод, как правило, размещается в отдельной ёмкости с концентрированным раствором соли  $NaCl$ , сообщающимся с анализируемой средой через проницаемое гидравлическое сопротивление.

На рисунках 4.8 и 4.9 показана арматура для размещения измерительного и вспомогательного электродов в трубопроводах или ёмкостях систем контроля и автоматического регулирования величины рН технологических процессов и соединения электродов с преобразователями.



1 – сосуд с раствором КСl; 2 – провод в металлорукаве; 3 – трубка со стеклянным ионселективным электродом; 4 – фланец для монтажа на трубопроводе; 5 – резиновый шланг; 6 – трубка с фторопластовой капельницей

Рисунок 4.8 - Арматура магистральная ДМ-5М



Рисунок 4.9 – Арматура ДПГ-4М для погружного размещения электродов в анализируемой среде систем контроля и автоматического регулирования величины рН технологических процессов и соединения электродов с преобразователями.

## 5 Методы измерения уровня

Уровнемер – это прибор, предназначенный для определения уровня содержимого в открытых и закрытых резервуарах и хранилищах. Под содержимым подразумеваются разнообразные виды жидкостей, в том числе газообразующие, сыпучие и другие материалы. С помощью таких приборов осуществляется автоматический контроль и регулирование уровней жидкостных и сыпучих материалов, а также звуковая и световая сигнализация повышения или понижения уровня контролируемой среды. Уровнемеры могут применяться как самостоятельные устройства, так и в составе системы автоматического управления и/или контроля [9].

К наиболее распространенным методам измерения уровня, которые позволяют преобразовывать значение уровня в электрическую величину и передавать её значение в системы автоматических систем управления относятся: контактные и бесконтактные методы.

Контактный метод измерений применяется в любых средах и реализуется обычно в емкостных, гидростатических, буйковых и поплавковых уровнемерах. Эти приборы легко установить в резервуаре любой формы и размера либо в непосредственной близости от него, они отличаются низкой стоимостью, механической прочностью, простотой монтажа и надежностью измерений.

Бесконтактные методы позволяют измерять уровень без непосредственного контакта с измеряемой средой и заключаются в зондировании звуком (ультразвуковые), зондировании электромагнитным излучением (радарные, рефлексные) и зондировании радиационным излучением [9].

Уровнемеры разделяют по продукту (веществу), уровень которого измеряется:

- 1) датчики уровня для жидкостей (вода, растворы, суспензии, нефтепродукты, масла и т.п.)

К основным сложностям работы приборов с жидкими продуктами относятся [9]:

- широкий температурный диапазон и давления в резервуаре;
- широкий разброс свойств и, как следствие, необходимость в «индивидуальном подходе» к жидкости; часто работа ведется с агрессивными и ядовитыми средами;
- возможна коррозия частей контактирующих с продуктом;
- возможно налипание продукта на контактные ЧЭ;
- широкий разброс плотности продукта (даже в одном и том же тех. процессе);
- часто требуется взрывозащищенное исполнение (особенно для нефтепродуктов);
- часто присутствуют бурлящие и пенящиеся поверхности;
- часто необходима высокая точность;
- возможность проникновения паров продукта прибор с последующей конденсацией;
- необходимость соблюдать санитарные нормы для питьевой воды и пищевых продуктов;
- иногда требуется определять уровни для нескольких продуктов, или уровень раздела двух жидкостей.

2) датчики уровня для сыпучих веществ (порошки, гранулы и т.п.)

Основные особенности измерения уровня сыпучих веществ:

- большие размеры бункеров, силосов;
- более низкая точность (по сравнению с жидкостями);
- сложная форма поверхности (горка, воронка, слипшимися комками);
- большая нагрузка на контактные датчики;
- возможность попадания пылевых частиц на/в прибор.

По принципу действия уровнемеры для жидкостей и сыпучих веществ разделяются на:

- механические (поплавковые, буйковые) – для измерения уровня используется поплавок, находящийся на поверхности жидкости или массивное тело (буёк), частично погружаемое в жидкость;
- гидростатические – основанные на измерении гидростатического давления столба жидкости;
- электрические – величины электрических параметров зависят от уровня жидкости;
- акустические (ультразвуковые) – основаны на принципе отражения от поверхности звуковых волн;
- микроволновые (радарные, волноводные) – основанные на принципе отражения поверхности сигнала высокой частоты (СВЧ);
- радиоизотопные, основанные на использовании интенсивности потока ядерных излучений, зависящих от уровня жидкости;
- Универсального уровнемера в настоящее время не существует. Каждый прибор имеет множество модификаций и опций, которые позволяют подобрать наиболее оптимальный для заказчика уровнемер.

## **5.1 Механические уровнемеры**

Механические уровнемеры бывают:

- 1) поплавковые, с чувствительным элементом (поплавком), плавающим на поверхности жидкости;
- 2) буйковые, действие которых основано на измерении выталкивающей силы, действующей на буёк.

Перемещение поплавка или буйка через механические связи или систему дистанционной (электрической или пневматической) передачи сообщается измерительной системе прибора.

Поплавковые датчики уровня являются самым простым и недорогим решением для детектирования предельного уровня жидкостей. Вместе с тем, они являются надежным решением и, при правильном выборе, могут

использоваться для сигнализации уровня разных жидких сред от агрессивных жидкостей, до обычной воды (рисунок 5.1, 5.2).

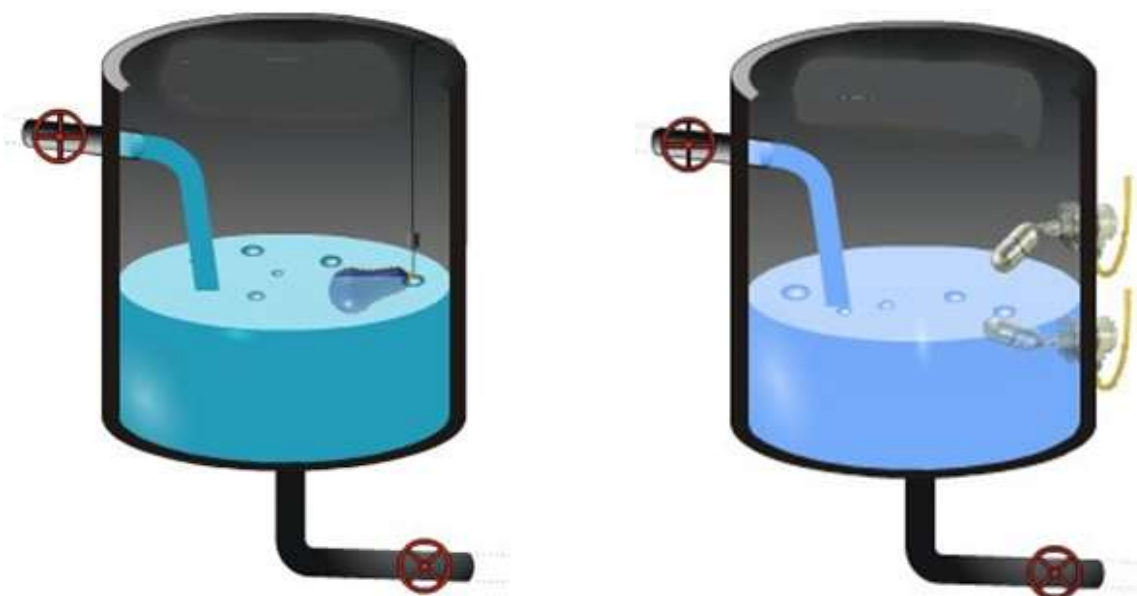


Рисунок 5.1 – Емкости с поплавковыми сигнализаторами уровня из полипропилена для питьевой воды и магнитным

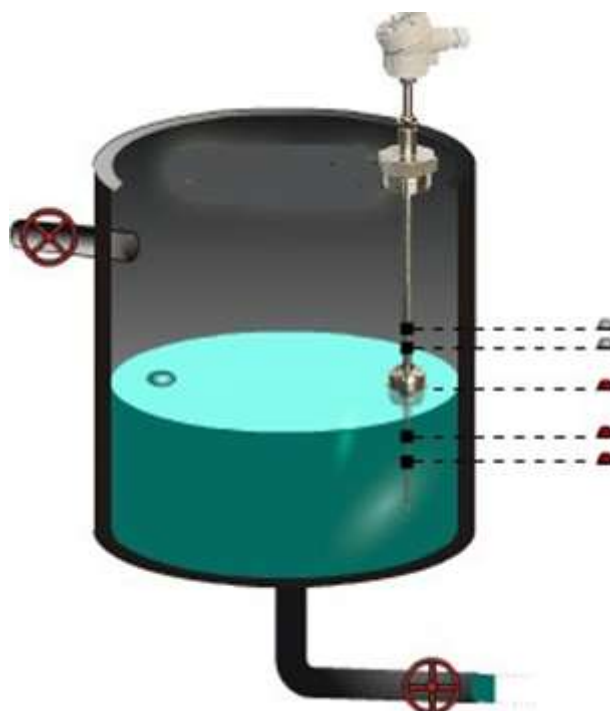


Рисунок 5.2 – Емкость с поплавковым магнитным уровнемером

Уровнемер поплавковый предназначен для выдачи электрического дискретного сигнала об уровне жидкости и уровне раздела двух несмешивающихся жидкостей в аппаратах и резервуарах технологических

установок. В поплавковых уровнемерах имеется плавающий на поверхности жидкости поплавок, в результате чего измеряемый уровень преобразуется в перемещение поплавка. В таких приборах используется легкий поплавок, изготовленный из коррозионно-стойкого материала [10].

Для передачи информации от чувствительного элемента (поплавок) используются различные виды связи. Как правило, поплавок снабжен магнитом и заключен в измерительную трубу либо скользит по направляющему стержню. Изменение сопротивления преобразуется в электрический выходной сигнал, что дает помимо визуального контроля возможность дистанционной передачи показаний и включения в систему автоматизации.

#### 5.1.1 Принцип действия

Среди поплавковых уровнемеров различают:

- магнитострикционные уровнемеры;
- герконовые уровнемеры;
- сигнализаторы из полипропилена;
- магнитные сигнализаторы уровня.

#### Поплавковые сигнализаторы из полипропилена.

Поплавковые сигнализаторы уровня из полипропилена состоят из корпуса поплавка со встроенным микровыключателем и присоединительного кабеля (рисунок 5.3). Процесс переключения запускается качанием датчика, когда он отклоняется от горизонтального положения в любом направлении. Угол срабатывания составляет от  $\pm 3$  до  $\pm 18^\circ$  С относительно горизонтальной плоскости.



Рисунок 5.3 – Поплавковый сигнализатор уровня из полипропилена шаровидной формы

Магнитный сигнализатор уровня состоит из плавучего тела (поплавка), который закреплен на подвижном рычаге и имеет магнитную связь с установленным снаружи микровыключателем (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4 – Поплавковый сигнализатор уровня магнитный  
Магнитоотрикссионные уровнемеры

Магнитоотрикссионные уровнемеры изготавливаются с одним или несколькими поплавками (рисунок 5.5, 5.6). Вариант с двумя поплавками применяется для измерения уровней раздела фаз двух жидкостей с разными плотностями.



Направляющая труба может быть жесткой или гибкой. Вариант с гибкой измерительной направляющей предпочтительнее для больших резервуаров, так как это значительно упрощает транспортировку и монтаж прибора [15].



Рисунок 5.5 – Магнитные поплавковые многоточечные герконовые уровнемеры

У магнитоэлектрических уровнемеров направляющий поплавок стержень содержит волновод, заключенный в катушку, по которой через фиксированные промежутки времени подаются импульсы тока.

Под действием магнитных полей тока и движущегося магнита в волноводе возникают импульсы продольной деформации (торсионные), распространяющиеся от места возникновения в оба конца волновода (рисунок 5.7). В одном из концов они полностью гасятся, а на другом конце волновода принимаются преобразователем торсионного импульса. Прибор анализирует время распространения импульсов и преобразует его в выходные сигналы.



Рисунок 5.6 – Датчик уровня поплавковый магнитострикционный

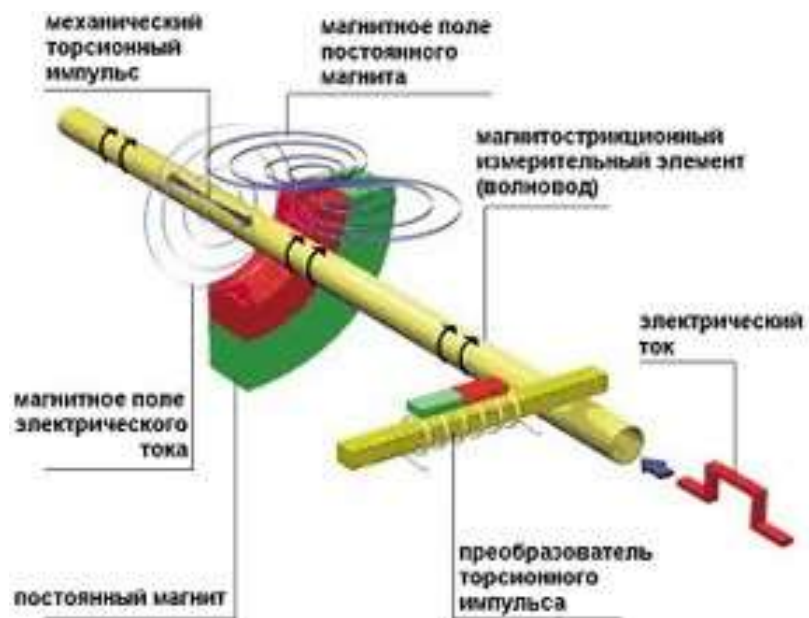


Рисунок 5.7 – Принцип действия магнитострикционных уровнемеров  
Герконовые уровнемеры, содержат в теле направляющего стержня

цепочку герконов, замыкаемых движущимся магнитом (рисунок 5.8).

На аналогичном принципе основаны относительные уровнемеры, в конструкции которых использовано несколько герконовых групп. Поочередное срабатывание при достижении уровня каждого поплавка позволяет определять относительную степень заполненности резервуара. При срабатывании нижнего контакта определяется минимально допустимый уровень жидкости в резервуаре, при срабатывании верхнего – максимальный уровень. На рисунок 5.8, изображен в качестве примера магнитные уровнемеры имеют два или более герконовых контактов, расположенных внутри измерительной трубки.

Важной характерной особенностью поплавковых уровнемеров, является высокая точность измерений ( $\pm 1 \dots 5$  мм).

Достаточно широка область применения этого метода. Температура рабочей среды от минус  $40^{\circ}\text{C}$  до  $+120^{\circ}\text{C}$ , избыточное давление – до 2 МПа, для преобразователей с гибким ЧЭ – до 0,16 МПа. Плотность среды от  $0,5 \text{ г/см}^3$  до  $1,5 \text{ г/см}^3$ . Диапазон измерений – до 25 м. Поплавковый метод может с успехом применяться в случае пенящихся жидкостей. Типичным применением поплавковых уровнемеров является измерение уровня топлива, масел, легких нефтепродуктов в относительно небольших емкостях и цистернах в процессе коммерческого учета.

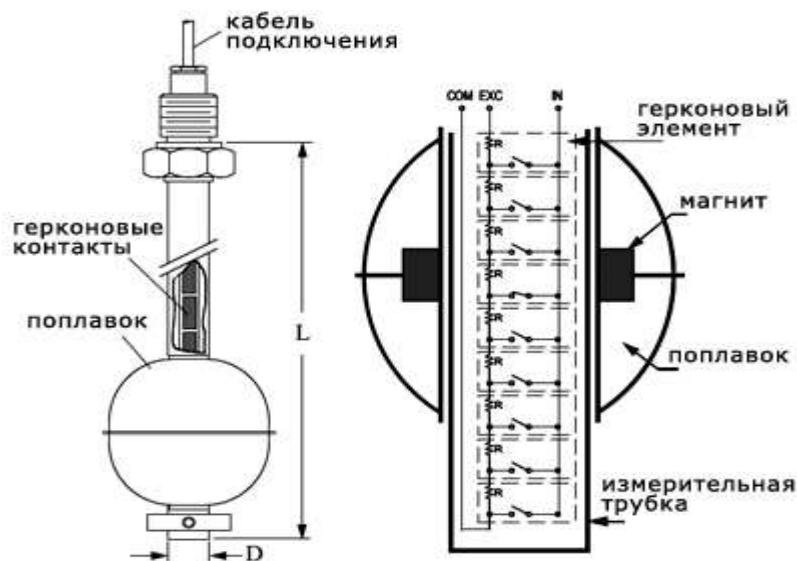


Рисунок 5.8 – Принцип действия герконовых уровнемеров

## 5.1 Буйковые

Уровнемеры буйковые предназначены для работы в системах автоматического контроля, управления и регулирования параметров производственных технологических процессов с целью выдачи информации в виде стандартного пневматического сигнала об уровне жидкости или границы раздела двух несмешивающихся жидкостей, находящихся под вакуумметрическим, атмосферным или избыточным давлением (рисунок 5.9). В буйковых уровнемерах применяется неподвижный погруженный в жидкость буюк. Масса буюка выбирается так, чтобы он не всплывал при полном его погружении в жидкость

Буйковые уровнемеры часто применяются для измерения уровня раздела фаз двух жидкостей, незаменимы при работе с высокими давлениями и температурами продукта. Возможно, также, их использование для определения плотности рабочей среды при неизменном уровне.

Принцип действия буйковых уровнемеров основан на том, что на погруженный буюк действует со стороны жидкости выталкивающая сила. По закону Архимеда эта сила равна весу жидкости, вытесненной буюком. Количество вытесненной жидкости зависит от глубины погружения буюка, то есть от уровня в емкости [12].

Уровнемеры типа Сапфир-ДУ. При изменении измеряемого уровня происходит изменение гидростатической выталкивающей силы, действующей на чувствительный элемент – буюк. Это изменение через рычаг передается на тензопреобразователь, размещенный в измерительном блоке, где линейно преобразуется в изменение электрического сопротивления тензорезисторов. Электронный преобразователь преобразует это изменение сопротивления в токовый выходной сигнал. Гидравлический демпфер, внутренняя полость которого заполнена вязкой жидкостью, сглаживает колебания.



Рисунок 5.9 – Механический уровнемер буйкового типа BW 25 (индикатор уровня)

Изменение уровня жидкости, в которую погружен буюк, находящийся под действием корректирующей пружины, вызывает вертикальное перемещение сердечника внутри линейно-регулируемого дифференциального трансформатора (ЛРДТ) (рисунок 5.10).

Изолирующая трубка служит в качестве неподвижной преграды, отделяющей ЛРДТ от контролируемой среды. При изменении положения сердечника вместе с уровнем жидкости, во вторичной обмотке ЛРДТ наводится ЭДС. Эти сигналы обрабатываются электроникой и используются для управления током от 4 мА до 20 мА в выходной токовой петле.

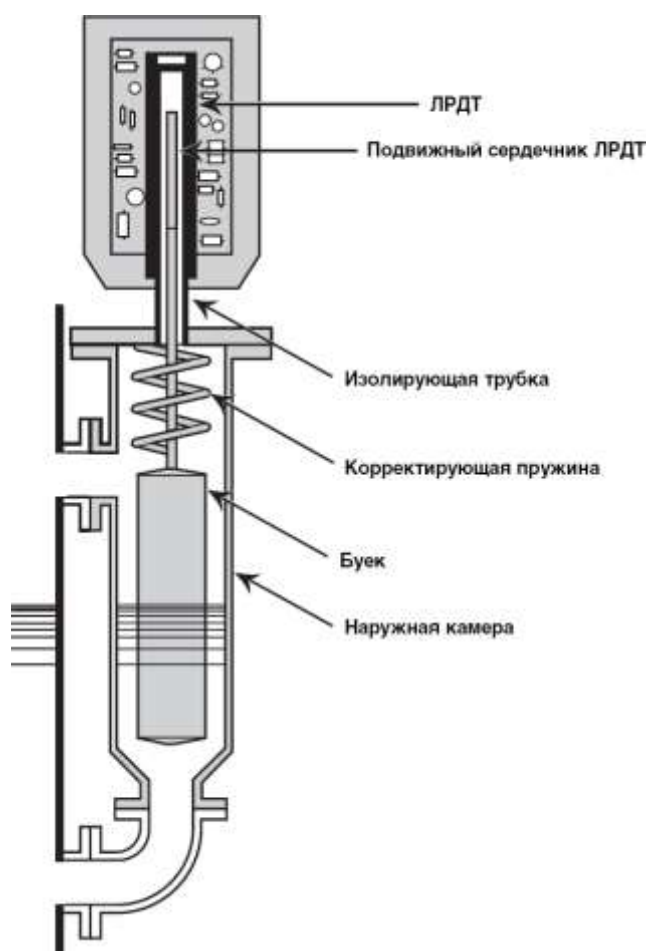


Рисунок 5.10 – Принцип действия буйкового уровнемера EZModulevel с индуктивным преобразователем

Уровнемеры типа ПИУП. Принцип действия преобразователей основан на пневматической силовой компенсации. При изменении измеряемого уровня жидкости на чувствительном элементе (буйке) возникает усилие, которое через систему рычагов и тяг перемещает заслонку пневмопреобразователя.

Буйковые уровнемеры предназначены для измерения уровня в диапазоне до 10 м. При температурах от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении до 20 МПа, обеспечивая точность от 0,25% до 1,5 %. Плотность контролируемой жидкости: от  $0,4\text{ г/см}^3$  до  $2\text{ г/см}^3$ .

### 5.3 Гидростатические уровнемеры

Гидростатические датчики давления (уровня) применяются для измерения уровня любых жидкостей, начиная от воды и заканчивая пастами, в резервуарах, скважинах, колодцах. Гидростатические уровнемеры дешевы и

просты по конструкции, но имеют ограниченное применение из-за условий применения (монтаж на днище резервуара, требуется постоянная плотность измеряемого объекта, только для спокойных объектов/процессов). Постоянный контакт с измеряемым объектом так же накладывает свои ограничения.

Конструктивно гидростатические датчики бывают двух типов: колокольные (погружные) и мембранные (врезные) (рисунок 5.11, 5.12).



Рисунок 5.11 – Гидростатические уровнемеры

Гидростатические уровнемеры погруженного типа, у которых непосредственно измерительная ячейка давления опускается сверху на штыре или специальном кабеле, применяются в каналах, заглубленных резервуарах, скважинах, колодцах и т.п.



Рисунок 5.12 – Датчик гидростатического давления (уровня) с выносной разделительной мембраной.

Датчики врезного типа предназначены для монтажа в нижней части емкости. Такой способ монтажа возможен только для емкостей расположенных на поверхности, то есть когда есть доступ к нижней части резервуара. Выносные разделительные мембраны (рисунок 5.13) предназначены для измерения расхода давления и уровня в сложных условиях, таких как критические температуры и агрессивные среды.



Рисунок 5.13 – Выносные разделительные мембраны

Гидростатические уровнемеры позволяют производить измерения в диапазоне до 250 КПа, что соответствует (для воды) 25-и метрам, с точностью до 0,1 % при избыточном давлении до 10 МПа и температуре рабочей среды от минус 40 °С до +120 °С.

Достоинства:

- точность;
- применим для загрязнённых жидкостей;
- реализация метода не предполагает использования подвижных механизмов;
- соответствующее оборудование не нуждается в сложном техническом обслуживании.

Недостатки:

- движение жидкости вызывает изменение давления и приводит к ошибкам измерения (давление относительно плоскости отсчёта зависит от скорости потока жидкости вследствие закона Бернулли);



- атмосферное давление должно быть скомпенсировано;
- зависимость показаний от плотности жидкости, поэтому изменение плотности может быть причиной ошибки измерения.

### 5.3.1 Принцип действия

Принцип действия основан на преобразовании деформации упругого чувствительного элемента под воздействием гидростатического давления (столба жидкости над чувствительным элементом) в аналоговый токовый сигнал

В случае врезного исполнения тензорезистивный или емкостной датчик непосредственно соединен с мембраной, и весь прибор находится внизу емкости, как правило, сбоку на фланце, при этом расположение мембраны соответствует минимальному уровню (рисунок 5.14).

В случае колокольного датчика упругий чувствительный элемент погружен в рабочую среду и передает давление жидкости на тензорезистивный сенсор, через столб воздуха, запаянный в подводящей трубке (рисунок 5.14). В качестве чувствительного элемента используется тензорезисторы, соединенные с мембраной тензопреобразователя.

Гидростатические уровнемеры – датчики избыточного давления, поэтому необходима связь сенсора с атмосферой. У датчиков избыточного давления измеряемая среда и атмосферное давление в баке действуют с одной стороны чувствительного элемента, и только атмосферное давление – с другой. Для открытых ёмкостей атмосферное давление в баке компенсируется атмосферным давлением вне его, и датчик измеряет только давление среды.



Рисунок 5.14 – Резервуары с врезным и погружным гидростатическими датчиками уровня

## 5.4 Электрические уровнемеры

Принцип действия электрических уровнемеров основан на различии электрических свойств жидкостей и газов. При этом жидкости, уровень которых измеряется, могут быть как проводниками, так и диэлектриками; газы же, находящиеся в нежидкостном пространстве, всегда диэлектрики. Основным параметром, определяющим электрические свойства проводников, является их электропроводность, а диэлектриков – относительная диэлектрическая проницаемость, показывающая, во сколько раз по сравнению с вакуумом уменьшается в данном веществе сила взаимодействия между электрическими зарядами.

### 5.4.1 Емкостные

Уровнемер емкостный обеспечивает измерение текущего уровня и сигнализацию двух перестраиваемых предельных уровней воды, молока, пива, щелочи, кислот, нефти и нефтепродуктов, зерна и продуктов его размола, сахара, цемента, песка, извести, а также других жидких и сыпучих сред, в том числе в емкостях, находящихся под избыточным давлением.

Работа таких уровнемеров основана на различии диэлектрической

проницаемости жидкостей и воздуха. Простейший первичный преобразователь емкостного прибора представляет собой электрод (металлический стержень или провод), расположенный в вертикальной металлической трубке (рисунок 5.15, 5.16). Стержень вместе с трубой образуют конденсатор. Емкость такого конденсатора зависит от уровня жидкости, так как при его изменении от нуля до максимума диэлектрическая проницаемость будет изменяться от диэлектрической проницаемости воздуха до диэлектрической проницаемости жидкости.

Емкостной метод обеспечивает хорошую точность порядка 1,5 %, имеет те же ограничения, что и поплавковый – среда не должна налипать и образовывать отложения на чувствительном элементе (ЧЭ). Емкостные датчики широко распространены и используются для определения наличия рабочей среды: как жидкой, так и сыпучей (порошки, цемент, гранулированные продукты), как электропроводной, так и неэлектропроводной. Характерным принципиальным ограничением для емкостного метода является – однородность среды, среда должна быть однородной, по крайней мере, в зоне расположения ЧЭ. Условия применения емкостных датчиков по характеристикам рабочей среды: температура от –40 °С до +200 °С, давление – до 2,5 МПа, диапазон измерения – до 3 м (30 м – для гибких и тросовых ЧЭ).

#### 5.4.1.1 Принцип действия

ЧЭ емкостного уровнемера представляет собой конденсатор, обкладки которого погружены в среду. Он может быть выполнен в виде двух концентрических труб, пространство между которыми заполняется средой, либо в виде стержня, при этом роль второй обкладки играет металлическая стенка емкости. В случае проводящей жидкости ЧЭ покрывается изолятором, обычно фторопластом.

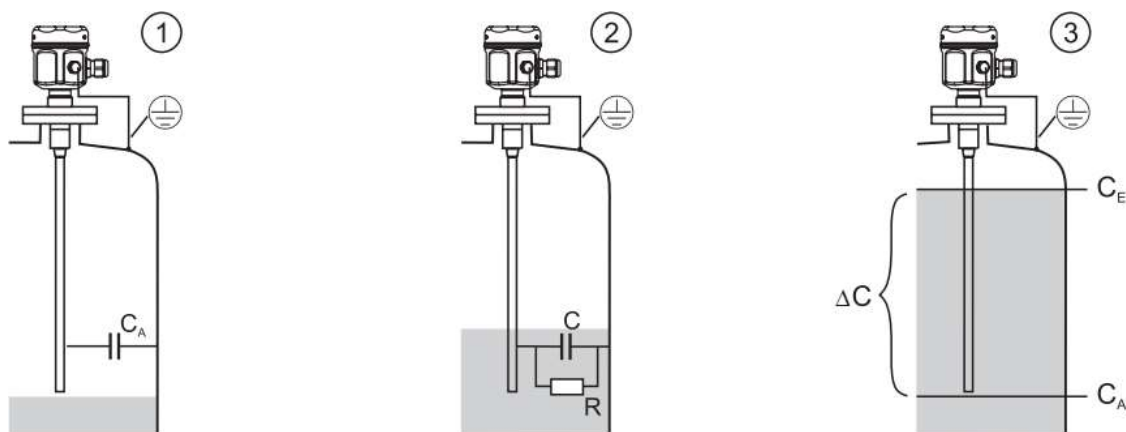


Рисунок 5.15 – Емкостные датчики уровня



Рисунок 5.16 – Пример установки емкостного уровнемера

Принцип действия емкостных уровнемеров основан на различии диэлектрической проницаемости контролируемой среды (водных растворов солей, кислот, щелочей) и диэлектрической проницаемости воздуха либо водяных паров. Когда зонд находится в воздухе (1), измеряется некоторая низкая начальная емкость  $C_A$  (рисунок 5.17). Изменение уровня жидкости приводит к изменению емкости ЧЭ до значения  $C_E$  (2, 3), преобразуемой в выходной электрический сигнал постоянного тока 4–20 мА.



$R$  – проводимость жидкости;  $C$  – электрическая емкость жидкости;  
 $C_A$  – начальная емкость;  $C_E$  – конечная емкость (зонд полностью погружен);  
 $\Delta C$  – изменение емкости

Рисунок 5.17 – Принцип действия емкостного уровнемера.

### 5.5 Кондуктометрические

Кондуктометрические датчики уровня применяют для контроля одного или нескольких предельных уровней жидкости, проводящей электрический ток. Действие кондуктометрического уровнемера основано на измерении сопротивления между электродами, помещенными в измеряемую среду.

Кондуктометрические уровнемеры (уровнемеры сопротивления) применяются для измерения уровня проводящих жидкостей (более 0,2 См/м): растворы щелочей и кислот, расплавленные металлы, вода, водные растворы солей, молоко и сыпучие материалы с удельной проводимостью более 1 мкС/см.

Датчики уровня кондуктометрические бывают как одностержневыми

(одноэлектродные), так и многостержневыми (многоэлектродными) для контроля нескольких уровней жидкости (рисунок 5.18, 5.19).



Рисунок 5.18 – Кондуктометрический сигнализатор уровня



Рисунок 5.19 – Кондуктометрический датчик уровня 5-стержневой

Применимость кондуктометрических датчиков по условиям давления и температуры рабочего процесса в емкости находится в пределах 350 °С и 6,3 МПа и определяется материалом изолятора электрода. Ограничения на применение данного типа датчиков могут накладываться такие свойства рабочей среды как сильное парение рабочей среды, сильное вспенивание, образование проводящих отложений на изоляторе или изолирующих отложений на чувствительном элементе.

### 5.5.1 Принцип действия

Первичный преобразователь кондуктометрического уровнемера представляет собой два электрода, глубина погружения которых в жидкость и определяет текущее значение ее уровня, причем одним из электродов может быть стенка резервуара или аппарата. В зависимости от уровня измеряется сопротивление между электродами. Выходным параметром преобразователя является его сопротивление или проводимость. При измерении уровня «сверхпроводящих» жидкостей (например, жидких металлов) возможно применение кондуктометрических уровнемеров с одним электродом, роль второго электрода при этом выполняет заземленный сосуд.

Основные факторы, ограничивающие точность кондуктометрических уровнемеров – непостоянство площадей поперечных сечений электродов и вследствие этого непостоянство удельных сопротивлений по длине электродов, а также образование на электродах пленки (окисла или соли) с высоким удельным сопротивлением, что приводит к резкому неконтролируемому снижению чувствительности датчика.



1 – определение максимального уровня в емкости; 2 – определение минимального уровня в емкости; 3 – защита насоса от «сухого» хода; 4 – удлиненное исполнение датчика для определения уровня при вертикальном монтаже

Рисунок 5.20 – Применение кондуктометрического уровнемера

## 5.6 Вибрационные датчики

Вибрационные датчики уровня используются в качестве надежных сигнализаторов уровня жидких и сыпучих веществ различной плотности и вязкости в широком диапазоне давлений и температур (рисунки 5.21, 5.22, 5.23).

Модульная конструкция приборов позволяет использовать их в емкостях, резервуарах и трубопроводах. Благодаря универсальной и простой измерительной системе, сигнализатор уровня практически не критичен к химическим и физическим свойствам жидкости. Он работает даже при неблагоприятных условиях, таких как турбулентность, пузырьки воздуха. Вибрационные сигнализаторы уровня способны измерять уровень почти всех жидкостей. Вибрирующий элемент приводится в действие пьезоэлектрическим методом и вибрирует с механической резонансной частотой приблизительно 1200...1300 Гц.

Пьезоэлементы закреплены механически и не подвергаются воздействию теплового удара. При погружении вибрирующего элемента в измеряемую среду частота изменяется. Это изменение частоты улавливается встроенным генератором и преобразуется в команду на переключение.



Рисунок 5.21 – Вибрационный сигнализатор уровня для сыпучих



Веществ



Рисунок 5.22 – Вибрационный уровнемер

Диапазон применимости датчиков по температуре от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ ,



Рисунок 5.23 – Ёмкости с вибрационными сигнализаторами уровня

давлению – до 64 атм., плотность рабочей среды – в пределах  $0,5 \dots 2,5$  г/см<sup>3</sup>. Датчики обеспечивают точность срабатывания  $\pm 1$  мм. Помимо предельных выключателей уровня, характерно применение вибрационных сигнализаторов в качестве датчиков сухого хода в трубопроводах.

Вибрационные сигнализаторы выпускаются в широком диапазоне исполнений, в том числе для пищевых производств, взрывоопасных условий, агрессивных сред.

Достоинством вибрационных датчиков уровня является невосприимчивость к размерам частиц, плотности и влажности среды, к влиянию электрических и магнитных полей. Вибрационный датчик уровня сохраняет работоспособность даже при значительном налипании контролируемого материала на рабочие поверхности пластин резонатора. На показания вибрационных датчиков уровня не влияет наличие пены, пузырьков, взвешенных частиц в измеряемой среде. Вибрационные уровнемеры – это лучшее решение для липких сред.

## **5.7 Акустические (ультразвуковые) уровнемеры**

Ультразвуковые уровнемеры имеют много преимуществ перед другими видами – они обладают хорошей точностью измерения, не портятся при использовании и имеют низкую стоимость. Именно эти качества значительно повысили популярность ультразвуковых уровнемеров, которые используют в тех системах, где поплавковые и буйковые уровнемеры применять невозможно.

Действие уровнемеров этого типа основано на измерении времени прохождения импульса ультразвука от излучателя до поверхности жидкости и обратно (рисунок 5.24). При приеме отраженного импульса излучатель становится датчиком. Как правило, наиболее распространен вариант установки ультразвукового датчика в верхней части емкости. При этом сигнал проходит через воздушную среду, отражаясь от границы с твердой (жидкой) средой. Уровнемер в этом случае называется акустическим. Существует, также, вариант установки датчика в дно емкости.



Рисунок 5.24 – Ультразвуковой уровнемер

Сигнал в этом случае отражается от границы с менее плотной средой. Такой датчик называется – ультразвуковым уровнемером. В первом случае измеряемое время будет тем больше, чем ниже уровень жидкости, во втором – наоборот. Электронный блок служит для формирования излучаемых ультразвуковых импульсов, усиления отраженных импульсов, измерения времени прохождения импульсом двойного пути (в воздухе или жидкости) и преобразования этого времени в унифицированный электрический сигнал.

Уровнемеры ультразвуковые предназначены для контроля одного уровня, для контроля двух уровней, или для контроля двух уровней в одном технологическом проеме.

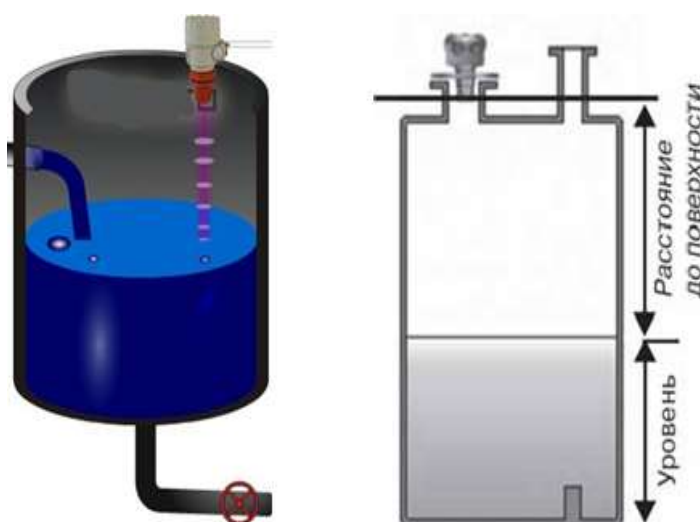


Рисунок 5.25 – Принцип действия ультразвукового уровнемера

Уровнемер акустический предназначен для бесконтактного автоматического дистанционного измерения уровня жидких сред, в том числе взрывоопасных, агрессивных, вязких, неоднородных, выпадающих в осадок, а также сыпучих материалов с диаметром гранул и кусков от 5 до 300 мм, при температуре контролируемой среды от минус 30 °С до плюс 250 °С и давлении – до 4 МПа, сред с самыми различными физическими свойствами, за исключением сильнопарящих, сильнопенящихся жидкостей и мелкодисперсных и пористых гранулированных сыпучих продуктов. Диапазон работы ультразвуковых уровнемеров – до 25 м.

## **5.8 Микроволновые радарные уровнемеры**

Радарные уровнемеры – наиболее универсальные средства измерения уровня и подобно акустическим уровнемерам, используют явление отражения электромагнитных колебаний от плоскости раздела сред жидкость-газ (рисунок 5.26).

Радарные датчики уровня не имеют контакта с измеряемым объектом. Это позволяет использовать их в сложных условиях, в частности, при высоком давлении, высоких температурах, при нахождении паров и газов над поверхностью. Также они могут применяться для измерения уровня агрессивных, вязких, неоднородных жидких и сыпучих материалов. От ультразвуковых бесконтактных уровнемеров их выгодно отличает гораздо меньшая чувствительность к температуре и давлению в рабочей емкости, к их изменениям, а также большая устойчивость к таким явлениям как запыленность, испарения с контролируемой поверхности, пенообразование.



Рисунок 5.26 – Емкость с микроволновым радарным уровнемером

Радарные уровнемеры обеспечивают высокую точность (до  $\pm 1$  мм.), что позволяет использовать их в системах коммерческого учета. Современные радарные уровнемеры являются «интеллектуальными» устройствами, объединяющими в себе и измерительную часть, и обработку полученного сигнала (рисунок 5.27). Часто представляют собой интерфейсные устройства. Вместе с тем существенным лимитирующим фактором применения радарных уровнемеров остается высокая стоимость данных приборов.

Преимущества:

- радиоволны могут распространяться и в вакууме, на них не влияет температура, давление, влажность, пена/туман/пыль, вид материала (жидкий/сыпучий), плотность, значение диэлектрической постоянной, химически агрессивная среда, проводимость, изменение свойств материала, вызванных процессом комкования, наличие подвижных поверхностей [19];
- надёжное измерение порошкообразных материалов даже в процессе наполнения ёмкости;
- измерение уровня жидкостей при образовании пены в условиях повышения давления.

Недостатки:

- электромагнитные волны поглощаются (не отражаются) диэлектриками (пластмасса, стекло, бумага и т.д.);
- диэлектрическая постоянная измеряемого вещества должна быть больше 1,6;
- клейкие вещества могут вызвать отказы.



Рисунок 5.27 – Радарный уровнемер BM 702–FMCW

### 5.9 Рефлексные (волноводные) уровнемеры

Рефлексные уровнемеры предназначены для измерения уровня, дистанции и объема жидкостей, паст и сыпучих продуктов, а также раздела фаз жидких продуктов (рисунок 5.28).



Рисунок 5.28 – Волноводный датчик уровня KSR-GT

Рефлексные (волноводные) уровнемеры по принципу действия

подобны радарным уровнемерам, но электромагнитный импульс распространяется не в газовой среде, а по специальному зонду – волноводу. В качестве зондов могут выступать: стержень, трос, группа тросов, коаксиальный кабель.

Волноводная технология имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами измерений уровня, поскольку радарные импульсы практически невосприимчивы к составу среды, атмосфере резервуара, температуре и давлению. Это позволяет использовать рефлексные уровнемеры в более жестких условиях: высокие температуры, высокое давление, сильное бурление жидкости, резервуары с работающей мешалкой, пары и газы над поверхностью жидкости. Поскольку радарные импульсы направляются по зонду, а не свободно распространяются в пространстве резервуара, то волноводная технология может с успехом применяться для малых и узких резервуаров, а также для резервуаров с узкими патрубками.

#### 5.9.1 Принцип действия

Данный датчик уровня использует электромагнитные импульсы, которые проходят по волноводу и отражаются от границы резкого изменения диэлектрической постоянной, что означает границу между воздухом и продуктом (рисунок 5.29). Излучаемые импульсы имеют очень низкую мощность и сконцентрированы вдоль зонда, следовательно, излучаемая энергия почти не теряется. Это означает, что сила отраженного сигнала (амплитуда) будет почти одинаковой независимо от длины зонда.

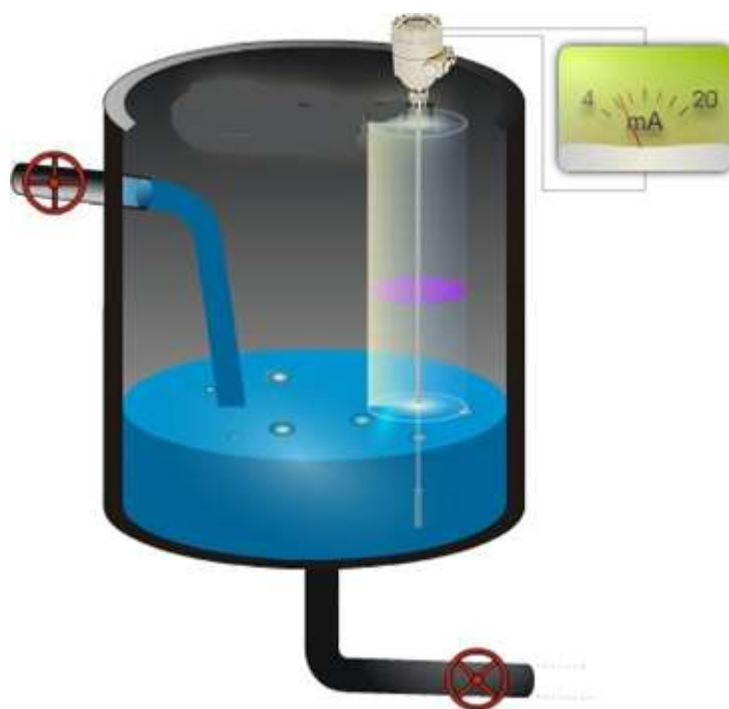


Рисунок 5.29 – Резервуар с рефлексным уровнемером

Микроволновые наносекундные радарные импульсы малой мощности направляются вниз по зонду, погруженному в технологическую среду. Когда радарный импульс достигает среды с другим коэффициентом диэлектрической проницаемости, часть энергии импульса отражается в обратном направлении (рисунок 5.30). Разница во времени между моментом передачи радарного импульса и моментом приема эхо-сигнала пропорциональна расстоянию, согласно которому рассчитывается уровень жидкости или уровень границы раздела двух сред.

Интенсивность отраженного эхо-сигнала зависит от диэлектрической проницаемости среды. Чем выше коэффициент диэлектрической проницаемости, тем выше интенсивность отраженного сигнала.

Для измерения уровня границы раздела двух сред уровнемер использует остаточную энергию импульса от первого отражения. Часть энергии импульса не отражается от поверхности верхней среды, а продолжает движение в среде, пока не отразится от поверхности нижней среды, при этом скорость распространения волны полностью зависит от диэлектрической проницаемости верхней среды.





Рисунок 5.30 – Вид распространения радарного импульса в измерительной среде

### 5.10 Радиоизотопные уровнемеры

Радиоизотопные уровнемеры используются для точного бесконтактного измерения уровня в сложных условиях технологического процесса (рисунок 5.31). Гамма-излучение обеспечивает простую и надежную систему неразрушающего контроля уровня жидкостей, твердых тел, или суспензий независимо от размеров и формы резервуара. Радиационные датчики не требуют проникновения ни в объем продукта, ни в резервуар вообще.

Поскольку измерение проводится вне удерживающей жидкость резервуара, гамма-измеритель не подвержен влиянию высоких температур и давлений, коррозии, абразивов, испарений, пыли, что могло бы воздействовать на инструмент, вводимый в измеряемую среду, или даже разрушить его. Несмотря на высокую эффективность, к этому методу измерения уровня

обращаются в последнюю очередь – из-за дороговизны и специализированных требований.



Рисунок 5.31 – Радиоизотопный уровнемер

Радиоизотопные уровнемеры применяют для измерения уровня жидкостей и сыпучих материалов в закрытых емкостях и делятся на две группы:

- со следящей системой, для непрерывного измерения уровня;
- сигнализаторы (индикаторы) отклонения уровня от заданного значения.

Использование приборов с радиоизотопными излучателями целесообразно там, где другие методы измерения непригодны. Однако с учетом способности радиоактивного источника пронизывать излучением типичный стальной резервуар, для работы с ним потребуются специальные разрешения, принятие мер по обеспечению радиационной безопасности обслуживающего персонала и сохранности источника, обучение операторов, поэтому это техническое решение требует тщательной продуманности и предварительной подготовки.

Уровнемер применяется в горнорудной, химической, металлургической промышленности, а также на предприятиях ядерно-топливного цикла.

### 5.10.1 Принцип действия

Принцип действия основан на степени поглощения проходящего через вещество в резервуаре гамма-лучей, проходящих выше или ниже уровня раздела двух сред разной плотности. Радиоактивный источник гамма-излучения размещается с одной стороны резервуара. На другой стороне монтируются датчики, аналогичные счетчику Гейгера, для считывания показаний уровня. Приемник и излучатель радиационного излучения перемещаются по всей высоте емкости на специальных лентах с помощью реверсивного электродвигателя. Комплект прибора состоит из трех блоков: преобразователя, содержащего источник и приемник излучения; электронного блока; показывающего прибора.

Если измерительная система (источник и приемник  $\gamma$ -лучей) расположена выше уровня измеряемой среды, поглощение излучения слабое и от приемника по кабелю на блок управления будет приходиться сильный сигнал. По этому сигналу электродвигатель получит команду на спуск измерительной системы. При снижении ее ниже уровня среды поглощение  $\gamma$ -лучей резко увеличится, сигнал на выходе приемника уменьшится, и электродвигатель начнет поднимать измерительную систему. Точность измерений определяется количеством датчиков, поэтому обычно этот метод используют для регистрации верхнего и нижнего пределов.

## 5.11 Основные типы сигнализаторов уровня

Сигнализаторы уровня, в отличие от датчиков уровня, предназначены исключительно для сигнализации и контроля верхнего и нижнего уровней измеряемой среды. Сигнализаторы имеют большие достоинства перед датчиками уровня: на сигнализацию не влияет ни турбулентность процесса, ни вибрация. Сигнализаторы уровня подходят практически для всех типов жидкости за счет огромного выбора материала для смачиваемых частей [13].

Сигнализаторы так же могут использоваться в вязких жидкостях, таких как битум, шоколадный сироп. В данном случае следует понимать, что

сигнализатор будет нуждаться в постоянном обслуживании и время очистки будет довольно продолжительным, что может привести к простоям технологического процесса. Сигнализаторы имеют ряд ограничений по плотности измеряемой жидкости, обычно плотность жидкости не должна превышать  $600\text{кг/м}^3$ .

Следует так же помнить, что сигнализаторы практически во всех применениях отлично переносят наличие пены, но есть случаи, когда под воздействием пены сигнализаторы начинают выдавать ложные сигналы. Обычно это очень плотные виды пен, которые сигнализатор определяет как жидкость.

Сигнализаторы уровня формируют электрический сигнал в тех случаях, когда уровень контролируемого материала достигает, поднимается выше или опускается ниже определенного уровня, заданного относительно высоты установки датчика. Примерами могут служить: защита от переполнения, защита оборудования от режима «сухого хода», проверка минимального и максимального уровней заполнения резервуаров.

Для определения предельного уровня предлагаются следующие средства контроля:

- поплавковые выключатели,
- концевые выключатели с вибрирующим чувствительным элементом,
- кондуктометрические выключатели,
- ёмкостные выключатели,
- погружные магнитные зонды.

В таблице 5.1 представлены основные типы средств определения предельного уровня и области их применения.

Таблица 5.1 – Основные типы средств определения предельного уровня

Средства контроля уровня	Определение предельного уровня	
	Жидкости	Сыпучие материалы
Поплавковые выключатели	да	нет
Вибрационные концевые выключатели	да	да
Кондуктометрические выключатели	да	нет
Ёмкостные выключатели	да	да
Магнитные погружные зонды	да	нет

В таблице А.1 приложение А приведены основные характеристики, достоинства и недостатки методов измерения уровня.

## 6 Средства измерения температуры

### 6.1 Температура и температурные шкалы

#### 6.1.1 Основные сведения о термометрии

**Термометрия** – раздел технической физики, в котором изучаются методы и средства измерения температуры, теоретические основы способов построения термодинамической и практических температурных шкал и созданные на этой основе эталоны и образцовые средства измерений температуры.

**Температура** – физическая величина, количественно характеризующая меру средней кинетической энергии теплового движения молекул какого-либо тела или вещества. Если привести в контакт два тела при различных температурах, то более нагретое тело (с более высокой температурой) будет охлаждаться, а менее нагретое – нагреваться. Процесс теплопередачи и изменения температур тел будет продолжаться до тех пор, пока их температуры не станут равными, т.е. пока не наступит тепловое или

термодинамическое равновесие.

Температура определяет внутреннюю энергию тела: потенциальная и кинетическая энергии молекул газа, жидкости или твёрдого тела зависят от температуры.

**Температурная шкала** – это ряд последовательных значений температуры, образуемый в соответствии с выбранным законом, определяющим взаимосвязь термометрического параметра (свойства) и температуры.

Для построения температурной шкалы выбирают две основные точки  $t_1$  и  $t_2$ , которым присваивают произвольные значения температуры. Интервал между этими точками ( $t_2 - t_1$ ) называют основным интервалом температурной шкалы. Разделив основной интервал на  $N$  равных частей, устанавливают цену деления шкалы, другими словами, размер единицы температуры

$$M = \frac{t_2 - t_1}{N}. \quad (6.1)$$

Принимая линейную зависимость между температурой  $t$  и физическим (термометрическим) свойством  $E$ , можно найти уравнение шкалы в следующем виде:

$$t = t_1 + (t_2 - t_1) \frac{E - E_1}{E_2 - E_1} = t_1 + MN \frac{E - E_1}{E_2 - E_1}. \quad (6.2)$$

Экспериментально установили, что уравнение (6.2) для различных термометрических веществ (или свойств), как правило, не имеет линейную зависимость  $t = f(E)$ . На основе этого уравнения построены следующие температурные шкалы.

*Шкала Фаренгейта* (1723 г.) определена по двум реперным точкам: за 0 °F принята температура смеси льда с солью и нашатырём, а за 96 °F – температура тела человека. Точка плавления льда на такой шкале имеет

температуру 32 °F, а точка кипения воды – 212 °F. Отсюда следует, что 1/180 часть интервала между точками плавления льда и точкой кипения воды составляет размер единицы температуры – градуса Фаренгейта (°F). В качестве термометрического вещества Фаренгейт использовал вначале спирт, а затем ртуть.

*Шкала Ренкина* – температурная шкала с началом при абсолютном нуле, причём размер единицы температуры – градуса Ренкина (°Rn) равен размеру единицы температуры Фаренгейта (°F):  $1^\circ \text{Rn} = 1^\circ \text{F}$ .

Соотношение между температурами  $T_{\text{Rn}}$  и  $t_{\text{F}}$  следующее:  $t_{\text{F}} = T_{\text{Rn}} - 459,67$ .

*Шкала Реомюра* (1736 г.) основана на ртутном термометре с двумя опорными точками: точкой плавления льда (0 °C) и точкой кипения воды (80 °C). Интервал между этими точками составляет 80 равных температурных частей, а размер единицы температуры – градуса Реомюра равен 1/80 части указанного интервала.

*Шкала Цельсия* (1742 г.) основана на ртутном термометре с двумя опорными точками: точкой плавления льда (0 °C) и точкой кипения воды (100 °C), интервал между которыми составляет 100 равных температурных частей, а размер единицы температуры – градуса Цельсия равен 1/100 части указанного интервала.

Связи между температурами Фаренгейта ( $t_{\text{F}}$ ), Реомюра ( $t_{\text{R}}$ ) и Цельсия ( $t$ ) и их единицами выражаются следующим образом:  $t^\circ\text{C} = 5/4t_{\text{R}}^\circ\text{R} = 5/9(t_{\text{F}}^\circ\text{F} - 32)$ ;  $1^\circ\text{C} = 4/5^\circ\text{R} = 9/5^\circ\text{F}$ .

### 6.1.2 Термодинамическая температурная шкала (ТТШ)

Определение размера единицы температуры с помощью части температурного интервала между выбранными опорными (реперными) точками приводит к тому, что для всех практических («эмпирических») температурных шкал размер единицы температуры неодинаков. Он различается как для разных участков одной той же шкалы, так и для различных температурных шкал. Это означает, что если градуировать

различные термометры в одних и тех же реперных точках, т.е. при одной и той же температуре, то показания таких термометров, например в стабильном термостате, дадут разные значения измеряемой температуры. Как уже упоминалось, этот вывод является следствием нелинейности уравнения (6.2).

Понятие абсолютной (не условной) термодинамической температуры в 1848 г. ввёл В. Томсон (лорд Кельвин) на основе цикла Карно идеальной тепловой машины, состоящего из двух изотерм и двух адиабат. На рисунке 6.1 приведён цикл Карно в системе координат давление–объём ( $p - V$ ), где 1–2, 3–4 – это изотермы, а 2–3 и 4–1 – адиабаты.

Введем следующие обозначения:  $Q_1$  – количество теплоты, полученное рабочим телом машины;  $Q_2$  – количество теплоты, переданное рабочим телом в холодильник;  $T_1$  и  $T_2$  – температуры нагревателя и холодильника соответственно.

Цикл Карно проходит по следующей схеме:

*Изотерма 1–2.* Рабочее тело находится при температуре  $T_1$  и получит при изотермическом расширении количество теплоты  $Q_1$ .

*Адиабата 2–3.* Рабочее тело расширяется при дальнейшем уменьшении давления, не получая теплоты. Температура снижается до значения  $T_2$ .

*Изотерма 3–4.* Рабочее тело изотермически сжимается и передаёт холодильнику количество теплоты  $Q_2$ .

*Адиабата 4–1.* Рабочее тело адиабатически сжимается и возвращается в точку 1 с температурой  $T_2$ , не отдавая теплоту.

Совершив замкнутый цикл, рабочее тело совершило работу за счёт количества теплоты  $Q = Q_1 - Q_2$ , не изменив внутренней энергии. Карно показал, что коэффициент полезного действия  $\eta$  идеальной тепловой машины определяется следующими соотношениями:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (6.3)$$



Особенность выражения (7.3) состоит в том, что  $\eta$  не является функцией каких-либо физических свойств рабочего тела или самой машины, а зависит только от значения температуры нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ .

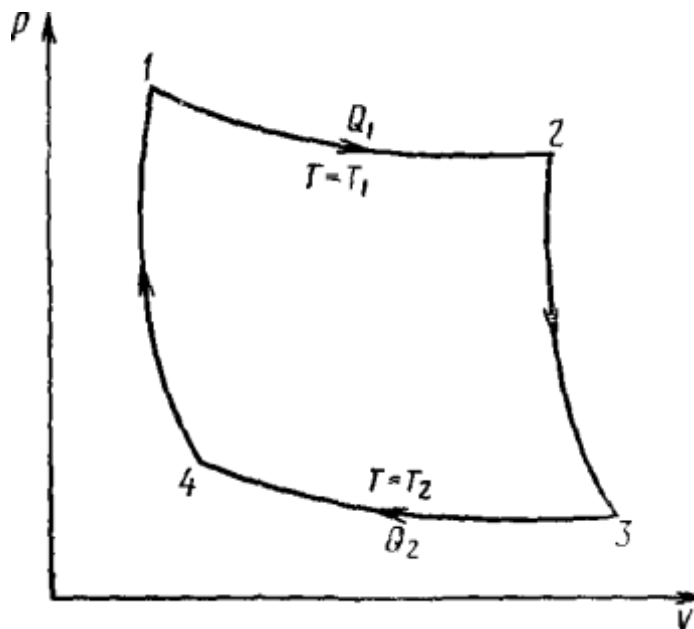


Рисунок 6.1 – Цикл Карно идеальной тепловой машины

Термодинамическая температурная шкала (ТТШ), предложенная Кельвином на основе уравнения (7.3), устанавливает взаимосвязь между термометрическим параметром  $Q$  и измеряемой температурой  $T$ :

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_2}, \quad (7.4)$$

где  $T_0$  – значение опорной термодинамической температуры, определяющей размер единицы термодинамической температуры.

Построение ТТШ на основе уравнения шкалы (1.4) не может быть точным, так как количества теплоты  $Q$  и  $Q_2$  измеряются со значительной погрешностью.

Если за рабочее тело принять идеальный газ, то можно доказать, что термодинамическая температура, введённая в цикл Карно, совпадает с температурой, которую можно определить газовым термометром. Будем

считать, что для такого рабочего тела можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия между молекулами по сравнению с их кинетической энергией. Тогда уравнение состояния газа будет иметь вид:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT, \quad (6.5)$$

где  $p$  – среднее давление газа в объёме  $V$ ;

$M$  – масса газа;

$\mu$  – относительная молекулярная масса;

$R = 8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (6.5) называют уравнением состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева.

Основываясь на выражении (7.5), можно получить уравнение ТТШ для реализации с помощью газового термометра с постоянным объёмом  $V$ :

$$T = T_0 \frac{p}{p_0}, \quad (6.6)$$

где  $p, p_0$  – значения давления в резервуаре газового термометра при температурах  $T, T_0$  соответственно.

Аналогично уравнение типа (7.6) можно получить, если построить ТТШ по газовому термометру при постоянном давлении  $p$ .

Принципиальная схема газового термометра с постоянным объёмом приведена на рисунок 6.2. Рабочий резервуар 1, заполненный газом, помещен в среду 2 с температурой  $T_i$  при помощи капилляра 3 соединён с коротким коленом манометра 4, уровень в котором всегда устанавливается в одном и том же положении путём подкачивания ртути через трубку 7. Давление  $p$  определяется по положению ртути в колене манометра 6 по шкале 5. Давление  $p_0$  измеряется аналогичным способом при помещении рабочего резервуара в точку с известной температурой  $T_0$ . После указанных процедур измеряемую температуру вычисляют по формуле (6.6). Обычно давление  $p_0$  измеряют при

температуре тройной точки воды  $T_0 = 273,16\text{K}$ .

Материал рабочего резервуара газового термометра выбирают исходя из температурного диапазона измерения: для низких температур из красной меди (материал с высокой теплопроводностью), для средних и высоких из плавленого кварца, сплава платины и иридия или сплава платины и родия (материалы с низкой газопроницаемостью). Температурный диапазон с газовым термометром охватывает значения температур от 4 до 1400 К. Вследствие того, что материалы рабочих резервуаров обладают температурной зависимостью коэффициентов теплового расширения, необходимо вводить поправки на значения объёма резервуара.

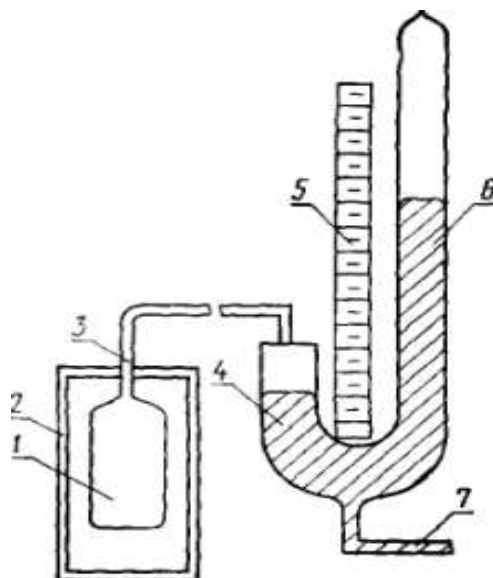


Рисунок 6.2 – Принципиальная схема газового термометра с постоянным объёмом

Уравнение состояния (6.5) справедливо для идеального газа. Практически используют такие газы, как водород, гелий, азот и др., для которых уравнение состояния необходимо представить в несколько ином виде:

$$pV = \frac{M}{\mu} PT[1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots], \quad (6.7)$$

где  $B(T)$ ,  $C(T)$  – коэффициенты, зависящие от температуры;

$p$  – давление газа.

Уравнение измерения температуры с учётом выражения (6.7) примет вид

$$T = T_0 \frac{p}{p_0} \frac{Z_0}{Z}, \quad (6.8)$$

где  $Z_0, Z$  – значения функции  $Z$  при температурах  $T_0, T$  соответственно. Из (6.7) следует, что

$$Z = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (6.9)$$

Значения  $Z_0$  определяются из независимых измерений с газовым термометром.

Из уравнений (6.8) и (6.9) видно, что значения термодинамических температур можно получить из экспериментов путём экстраполяции давлений к нулевому значению, что соответствует требованиям, предъявляемым к газам, при условиях, близких к идеальному состоянию.

В уравнение (6.8) вводят поправки, зависящие от температуры ртути в коленах манометра, сорбции газа в резервуаре и значения «вредного объёма» (объём между резервуаром и манометром). На погрешность измерений влияют погрешности, возникающие при реализации реперных точек, зависящие от **показателя тепловой инерции** систем термометра, примесей в термометрическом газе и др.

Погрешность современных измерений термодинамической температуры в диапазоне 4...400 К составляет  $10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-2}$  К.

Первая международная температурная шкала – стогоградусная шкала водородного термометра с двумя реперными точками 0 и 100 °С при нормальном атмосферном давлении утверждена в 1887 г. Международным комитетом мер и весов. Её принятие было одобрено Первой Генеральной конференцией по мерам и весам в 1889 г. Стоградусная шкала водородного термометра была лучшим в то время приближением к ТТШ.

В Главной палате мер и весов под руководством Д. И. Менделеева был создан газовый водородный термометр, который считался наиболее точным для воспроизведения термодинамических температур (с погрешностью до тысячных долей градуса Цельсия).

### 6.1.3 Практические температурные шкалы

Область измерений низких и сверхнизких температур находит широкое применение в связи с внедрением криогенной техники в промышленность и научные исследования, в том числе в энергетику, химические отрасли народного хозяйства, медицину, в теплофизические исследования свойств материалов и процессов теплообмена.

Таблица 6.1 – Определяющие реперные точки шкалы МТШ-90

Реперная точка	T, К	t, °C
Тройная точка равновесного водорода	13,81	-259,34
Точка кипения равновесного водорода при давлении 3330,6 Па	17,042	-256,108
Точка кипения равновесного водорода	20,28	-252,87
Точка кипения неона	27,102	-246,048
Тройная точка кислорода	54,361	-218,789
Точка кипения кислорода	90,188	-182,962
Тройная точка воды	273,16	0,01
Точка плавления галлия	302,90	29,76
Точка затвердевания индия	429,75	156,56
Точка затвердевания олова	505,10	231,93
Точка затвердевания цинка	692,73	419,58
Точка затвердевания алюминия	933,473	660,323
Точка затвердевания серебра	1235,08	961,93
Точка затвердевания золота	1337,58	1064,43

Международная температурная шкала (МТШ-90) введена в соответствии с решением XVIII Генеральной конференции по мерам и весам. МТШ-90 по сути является практической температурной шкалой и заменяет собой предыдущую Международную практическую температурную шкалу МПТШ-68. Основные изменения в шкале связаны с изменением температур реперных

точек, расширением диапазона определения шкалы, введением новых интерполяционных приборов и новых методик построения интерполяционных зависимостей для платиновых термометров сопротивления. Шкала считается очень близко аппроксимирующей термодинамическую шкалу температур, поэтому слово «практическая» было опущено в её названии.

## **6.2 Термометры расширения и манометрические термометры**

**Термометрами расширения** называются приборы, в которых для измерения температуры используется свойство теплового расширения вещества: жидкости, газа или твёрдого тела. Определение температуры термометрами расширения, как и всякого другого термометра, требует непосредственного контакта с объектом измерения. Это первые изобретённые для измерения температуры приборы.

### **6.2.1 Стекланные жидкостные термометры**

В стекланных жидкостных термометрах при определении температуры используется тепловое расширение термометрической жидкости, заключённой в стекланный резервуар, соединённый с капилляром, на который наносится шкала или к которому крепится шкальная пластина.

Действие стекланных жидкостных термометров основано на зависимости объёма жидкости от температуры. Основными элементами конструкции термометра (рисунок 6.3, *а*) являются: стекланный резервуар 1, соединительный капилляр 2, измерительный капилляр 3, шкальная пластина 4. В термометрах, на шкальную пластину которых нанесены дополнительная (нулевая) 1 и основная 3 шкалы, имеется утолщение соединительного капилляра – промежуточный резервуар 2 (рисунок 6.3, *б*).

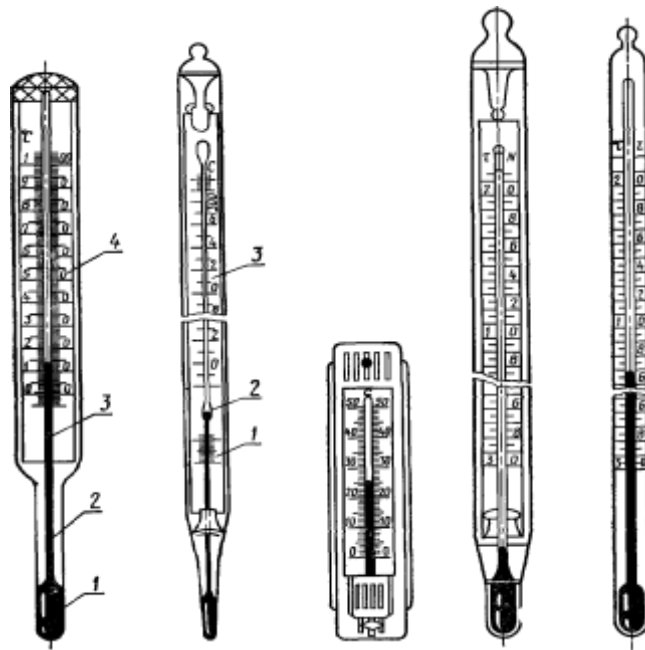


Рисунок 6.3 – Стекланные жидкостные термометры

Изменение объёма в зависимости от температуры для жидкости или твёрдого тела характеризуется коэффициентом объёмного теплового расширения  $\beta_{\text{ж}}(T)$ , которое для любого интервала температур соответствует уравнению

$$\beta_{\text{ж}}(T) = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (6.10)$$

где  $V$  – начальный объём;

$\Delta V$  – приращение объёма (высота столбика жидкости) при изменении температуры на  $\Delta T$ .

При изменении температуры в стеклянном жидкостном термометре изменяется объём термометрической жидкости одновременно с объёмом стеклянных элементов конструкции термометра (резервуаром, капилляром). Поэтому температуру можно измерять только по видимому изменению объёма жидкости, равному разности изменений объёмов термометрической жидкости и стеклянной оболочки элементов конструкции термометра. Термометрические жидкости стеклянных жидкостных термометров

характеризуют коэффициентом видимого расширения термометрической жидкости в стекле  $\beta_{\text{в}}$ , определяемым по формуле

$$\beta_{\text{в}} = \beta_{\text{ж}} - \beta_{\text{ст}}. \quad (6.11)$$

Точность измерения температуры стеклянных жидкостных термометров существенно зависит от размеров элементов конструкции термометра. Изменение объёма термометрической жидкости при изменении температуры термометра от  $t_{\text{н}}$  до  $t_{\text{к}}$  должно быть равно объёму измерительного капилляра, что соответствует уравнению

$$V_0 \beta_{\text{в}} (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) = LS, \quad (6.12)$$

где  $V_0$  – объём термометрической жидкости при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$t_{\text{н}}, t_{\text{к}}$  – начальное и конечное значение шкалы;

$L$  – длина измерительного капилляра между начальной и конечной числовыми отметками шкалы;

$S$  – площадь поперечного сечения канала капилляра.

Из зависимости (6.11) очевидно, что наиболее точные стеклянные жидкостные термометры при одинаковом значении  $L$  изготавливаются в небольшом температурном диапазоне, с большим объёмом резервуара и минимальным сечением капилляра. Для стеклянных жидкостных термометров с ценой деления  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  капилляры имеют внутренний диаметр не менее  $0,1$  мм, а резервуары – обычно не более  $2,5\text{ см}^3$ . Уменьшение сечения канала капилляра увеличивает силу трения ртути о его стенки, что приводит к скачкообразному движению ртути при повышении температуры и разрыву столбика ртути при понижении температуры.

Основные требования к термометрическим жидкостям. Термометрические жидкости (ртуть, толуол, этиловый спирт, керосин,



петролейный эфир, пентан) должны обладать возможно большим коэффициентом объёмного расширения, небольшой вязкостью и не должны смачивать стекло. Наиболее полно отвечает перечисленным требованиям ртуть. Она не смачивает стекло, используется в широком диапазоне (от 234,28 до 903,15К).

Термометры, заполненные органическими жидкостями, применяются для измерения температур в диапазоне от 73,15 до 600 К.

Таблица 6.2 – Характеристики основных термометрических жидкостей

Термометрическая жидкость	Температурные пределы, °С		Коэффициент объёмного расширения $\beta_{ж}, K^{-1}$	Коэффициент видимого объёмного расширения термометрической жидкости в стекле $\beta_{в}, K^{-1}$
	нижний	верхний		
Ртуть	-30	800	0,00018	0,00016
Толуол	-80	100	0,00122	0,00120
Этиловый спирт	-80	80	0,00105	0,00103
Керосин	0	300	0,00095	0,00093
Петролейный эфир	-120	25	0,00142	0,00140
Пентан	-200	20	0,00172	0,00170

Основные термометрические жидкости и их характеристики приведены в таблица 6.2.

Термометры с вложенной шкалой (рисунок 6.3, з) выполнены таким образом, что шкальная пластина и капилляр герметично заключены в стеклянную защитную оболочку, припаянную к резервуару. Шкальная пластина плотно прилегает к капилляру и крепится к нему так, чтобы могла свободно расширяться при нагревании термометра. Для определения сдвига шкальной пластины наносится штриховая метка. Термометры с вложенной шкалой нашли широкое распространение, так как наиболее удобны при измерениях.

Палочные термометры (рисунок 6.3, д) изготавливаются из массивных толстостенных капиллярных трубок, из которых выдувается резервуар. Шкала наносится методом травления непосредственно на части передней поверхности капиллярной трубки (измерительный капилляр). Измерительный капилляр должен быть внутри гладким, ровным, его внутреннее сечение должно быть одинаковым по всей длине.

В зависимости от этого различают прямые и угловые термометры. Форма соединительного капилляра (между резервуаром и измерительным капилляром) может изменяться. У угловых термометров (рисунок 6.4, а, б) соединительная часть капилляра образует угол в 90, 135, 150°.

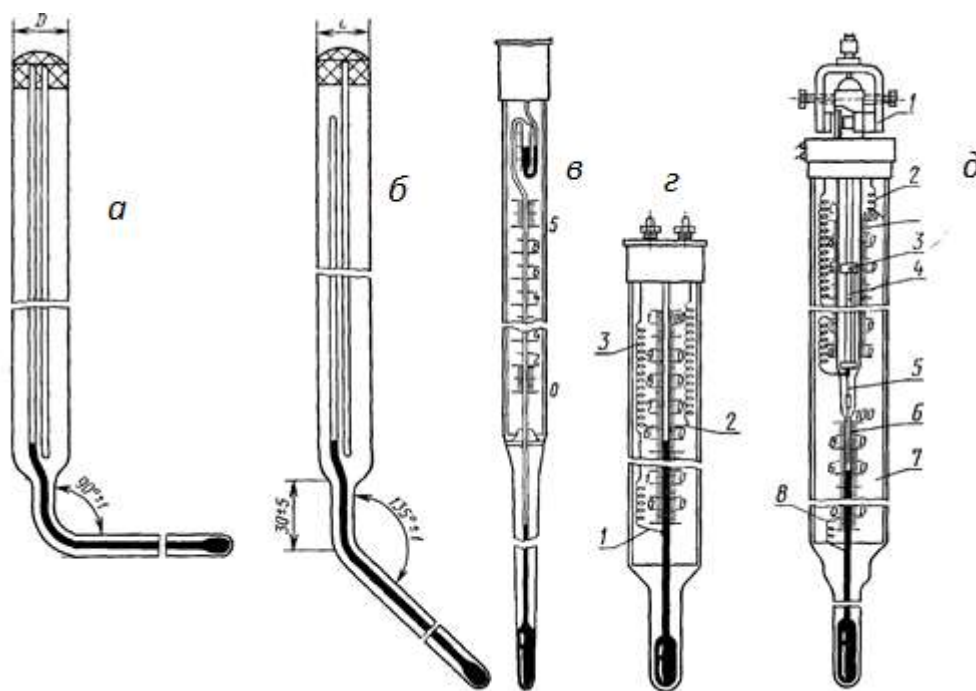


Рисунок 6.4 – Конфигурация стеклянных жидкостных термометров

Это термометры частичного погружения, с прямой и угловой формой нижней части, измеряют температуру в интервале от минус 90 до +600 °С, цена деления шкалы от 0,5 до 10 °С.

Термометры стеклянные жидкостные метеорологические и гидрологические применяются для измерения температуры воздуха, грунта, воды в реках, морях и т.д. К ним относятся максимальные, минимальные,

психрометрические, почвенно-глубинные и глубоководные термометры.

Психрометрический термометр служит для измерения не только температуры, но и относительной влажности. Измерение влажности основано на показаниях двух термометров, которые находятся в основании. При этом один термометр «влажный» другой «сухой», его резервуар смачивается водой. При помощи разности температур двух термометров и психрометрической таблицы определяют значение относительной влажности.

Термометры лабораторные используются в качестве эталонов и рабочих для измерения температур в производственных и лабораторных условиях. В них термометрическим веществом является ртуть. Применяют лабораторные термометры для измерения температуры в диапазоне от  $-30$  до  $+600$  °С. Конструктивно они выполняются палочными и с вложенной шкальной пластиной. Градуируют лабораторные термометры, как правило, при полном погружении или при указанной глубине погружения в зависимости от назначения термометра.

Лабораторные термометры специального назначения имеют более узкую область применения – измерение небольших разностей температур или небольших её изменений, что необходимо при калориметрических измерениях теплотворной способности топлив или теплоёмкости тел, при определении изменения точки замерзания растворов или точки кипения жидкостей.

Калориметрические термометры для определения разности температур изготавливают палочными, равно делёнными, с ценой деления  $0,01$  К. Вся шкала термометра обычно соответствует изменению температуры на  $4$  К.

Метастатические термометры – термометры Бекмана (рисунок 6.4, в) – предназначены для высокоточного измерения в лабораторных условиях небольших разностей температур (не более  $5$  К) в интервале от минус  $20$  до  $+150$  °С. Это термометры переменного наполнения. Характерная их особенность – возможность изменения объёма ртути в основном резервуаре. Для этого в верхней части капилляр имеет петлю и расширенный участок (дополнительный резервуар), куда ртуть переливается из основного

резервуара. Переливая ртуть из одного резервуара в другой, можно менять диапазон измеряемых температур в широких пределах от минус 20 до +150 °С. На дополнительном резервуаре нанесена шкала с указанными пределами, служащая для ориентировочного определения количества ртути, которое должно быть перелито в дополнительный резервуар. Чем больше ртути отобрано из основного резервуара, тем большей температуре соответствует положение вершины столбика.

Электроконтактные термометры и термоконтакты предназначены для сигнализации и регулирования температуры в заданном диапазоне. Они изготавливаются палочными и с вложенной шкальной пластиной, прямыми и угловыми. По конструкции их относят к термометрам с заданными постоянными контактами (ТЗК) (рисунок 6.4, з) и с подвижными контактами (ТПК) (рисунок 6.4, д).

Во всех конструкциях общий соединительный контакт выполнен из платиновой проволоки диаметром 0,1 мм и впаян в нижнюю часть капилляра. В ТЗК в места капилляра, соответствующие положению мениска при заданной температуре, впаивают платиновые контакты 2, аналогичные нижнему соединительному 1. На платиновые контакты для исключения потерь напаивается стеклянная пуговичка, от которой начинается контактный паяный переход на медный провод 3 с диаметром не менее 0,3 мм. Значения заданных температур контактирования обозначены отметками на шкале. Количество точек контактирования не более трёх.

В ТПК подвижный контакт 5 выполняют из вольфрамовой проволоки диаметром не более 0,1 мм. Проволока закреплена сверху на гайке 3, которая перемещается микрометрическим винтом 4. Нижний конец вольфрамовой проволоки вставлен в капилляр 6, в котором он должен свободно перемещаться во всём диапазоне регулирования температуры. Вращая микрометрический винт, можно изменять положение контакта, а следовательно, заданное значение температуры. Винт вращается посредством герметической магнитной муфты 1. Неподвижный контакт образован

платиновым электродом, касающимся столбика ртути в нижней части капилляра. К электроду припаяна медная проволока 8 (она же видна под позицией 2 в верхней части термометра).

На шкальной пластине ТПК нанесены две шкалы. По нижней шкале 7 определяется температура, соответствующая положению мениска ртути. Верхняя шкала имеет такие же числовые значения и предназначена для установки указателя на гайке ползуна в положение, соответствующее температуре контактирования. Для увеличения срока службы пространство над мениском ртути заполнено сухим водородом под давлением не менее 65 кПа для ТПК и под давлением не менее 80 кПа для ТЗК.

Обозначение типов термометров. Технические термометры – ТТ, ТП; метеорологические и гидростатические – ТМ, ТГ; лабораторные термометры – ТЛ, ТР; термоконтакты – ТК; термометр контактный с заданной температурой – ТЗК; термометр с переменным контактом и магнитной регулировкой – ТПК. Кроме перечисленных выше термометров стеклянные жидкостные термометры изготавливают для нефтепродуктов (обозначение типа – ТН); сельскохозяйственные (обозначение типа – ТС); термометры специальные (обозначение типа – СП), предназначенные для эксплуатации в технических установках специального назначения; термометры бытовые (обозначение типа – ТБ) и др.

Метрологические характеристики стеклянных жидкостных термометров. Погрешности термометров можно классифицировать как погрешности показаний термометров при нормальных условиях работы (1); погрешности градуировки шкалы (2) и погрешности, обусловленные отклонением условий от нормальных (3).

Погрешности градуировки шкалы являются результатом неточного нанесения отметок шкалы, неравномерности сечения капилляра по его длине. Они определяются при поверке термометров и учитываются при дальнейших измерениях как систематические погрешности введением поправок в показания термометра.

При изменении положения нулевой отметки по сравнению с указанным в свидетельстве нулевым значением в поправке для всех точек

$$c = t_0 - t_0', \quad (6.13)$$

где  $t_0$  – положение нулевой точки, указанное в свидетельстве (поправка по свидетельству);

$t_0'$  – новое положение нулевой точки.

Новая поправка для определённой отметки шкалы определяется как

$$c_t = c_t' + c, \quad (6.14)$$

где  $c_t'$  – поправка по свидетельству для температуры  $t$ .

Разрыв столбика термометрической жидкости, появление пузырьков газа, возгонка, конденсация – это дефекты термометрической жидкости. Разрыв столбика возникает из-за растворённого в жидкости газа, конденсации капелек жидкости на стенках капилляра выше мениска и может быть устранён специальной обработкой термометра.

Мертвый ход и разрыв столбика ртути при измерении температуры возникает при понижении температуры в ртутных термометрах с малым сечением капилляра. Причина разрыва – трение ртути о стенки капилляра, которое препятствует перемещению её вниз. Исключить эти явления для термометров с малой ценой деления невозможно. Частично уменьшить эту погрешность можно, если перед отсчётом показаний слегка постучать по термометру.

К погрешностям, обусловленным отклонением условий от нормальных, относится погрешность вследствие неполноты погружения термометров с полным погружением. Она возникает из-за зависимости показаний термометра не только от температуры резервуара, но и от температуры капилляра. Поэтому термометры с полным погружением необходимо помещать в среду

до отсчитываемой отметки. Практически это не всегда удаётся, поэтому часть столбика термометрической жидкости находится при температуре, отличающейся от температуры среды. Возникшую при этом погрешность можно исключить приближённо с помощью поправки

$$c_{в.с} = \beta_{в} n(t - t_1), \quad (6.15)$$

где  $\beta_{в}$  – коэффициент видимого теплового расширения термометрической жидкости в стекле;

$n$  – число градусных делений, соответствующее высоте выступающего столбика;

$t$  – измеряемая температура, °С;

$t_1$  – средняя температура выступающего столбика, измеренная вспомогательным термометром.

Для определения средней температуры выступающего столбика к его середине прикрепляют небольшой палочный термометр, чтобы резервуар не касался оболочки основного термометра и был изолирован от влияния температуры окружающей среды. Эта погрешность больше у термометров с органическими термометрическими жидкостями, чем у ртутных, так как коэффициент видимого теплового расширения ртути в 6–7 раз меньше.

При эксплуатации технических термометров возникает погрешность за счёт отличия средней температуры выступающего столбика от температуры при его градуировке. Эту погрешность можно исключить с помощью поправки

$$c_{г} = \beta_{в} n(t_2 - t_3), \quad (6.16)$$

где  $\beta_{в}$  – коэффициент видимого теплового расширения термометрической жидкости;

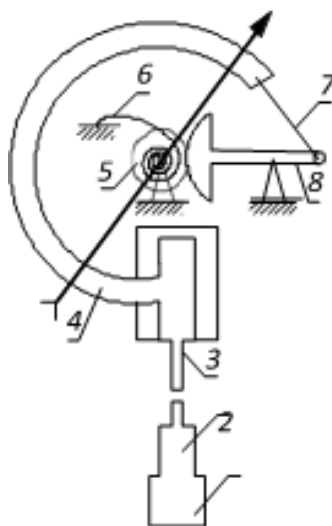
$t_2$  – температура выступающего столбика при градуировке, °С;

$t_3$  – средняя температура выступающего столбика при эксплуатации, °С;

$n$  – число градусных делений, соответствующее высоте выступающего столбика. Эта поправка, а следовательно, и погрешность для ртутных термометров меньше в 6–7 раз.

### 6.2.2 Манометрические термометры

Манометрические термометры предназначены для дистанционного измерения температуры газов (воздуха, аммиака, углекислого газа, сероводорода, метана и др.), паров жидкостей.



1 – термобаллон; 2 – хвостовик; 3 – капилляр; 4 – манометрическая трубка (пружина); 5 – зубчатое колесо, соединённое со стрелкой; 6 – спиральная пружина, служащая для устранения люфта в зубчатом зацеплении; 7 – тяга; 8 – зубчатый сектор

Рисунок 6.5 – Схема устройства манометрического термометра

К преимуществам манометрических термометров по сравнению с аналогичными преобразователями другого принципа действия относят возможность дистанционного измерения параметров без использования источников дополнительной энергии; простоту конструкции и большую надёжность при эксплуатации; равномерность шкалы; взрывобезопасность; отсутствие чувствительности к внешним электромагнитным полям.

Манометрические термометры (рисунок 6.5) состоят из герметично



замкнутой термосистемы и показывающего или записывающего устройства. В зависимости от заполнителя термосистемы манометрические термометры изготавливают трёх видов: газовые – с азотом; жидкостные – с полиметилсилоксановыми жидкостями; конденсационные (парожидкостные) – с ацетоном, метилом, хлоридом фреона.

Таблица 6.3 – Показатели тепловой инерции манометрических термометров

Заполнитель термосистемы	Среда, окружающая термобаллон			
	воздух (газ)		вода (жидкость)	
	без движения	скорость 7 м/с	без движения	скорость 7 м/с
Газ	400	60	15	3
Жидкость	800	120	30	6
Конденсат	800	120	30	6

Максимально допустимые значения показателя тепловой инерции манометрических термометров приведены в таблица 6.3.

Дистанционный капилляр изготовлен из латуни или сталей X18H10T и X18H10T-M. Для защиты от механических повреждений капилляр помещён в оболочку из полиэтилена или оцинкованной стальной ленты.

Жидкостные манометрические термометры. Вся термосистема манометрического термометра заполнена термометрической жидкостью. При повышении температуры объём жидкости увеличивается соответственно разности теплового расширения жидкости и резервуара и приводит к изменению давления. Изменение давления в термосистеме приводит к изменению положения свободного конца манометрической пружины, которое соответствует изменению температуры среды.

Изменение давления жидкостных манометрических термометров при изменении температуры от  $t_n$  до  $t_k$  определяют по формуле

$$\Delta p = \frac{(\beta_{ж} - 3\alpha)V_T}{\beta_{ж}V} (t_K - t_H), \quad (6.17)$$

где  $\beta_{ж}$  – коэффициент объёмного расширения жидкости;

$\alpha$  – коэффициент линейного расширения материала термобаллона;

$V_T$  – объём термобаллона;

$V$  – объём жидкости, заполняющей систему.

Компенсация температурной погрешности с помощью биметаллического компенсатора является наиболее распространённой и показана на рисунок 6.6.

Биметаллическая дугообразная пластина 3 встроена в тягу передаточного механизма. При увеличении температуры окружающей среды она разгибается. Когда манометрическая пружина 2 распрямляется под действием внутреннего давления в термобаллоне 1, распрямляется и биметаллическая пластина, увеличивая длину тяги. Вследствие этого стрелка термометра 4 не меняет своего положения.

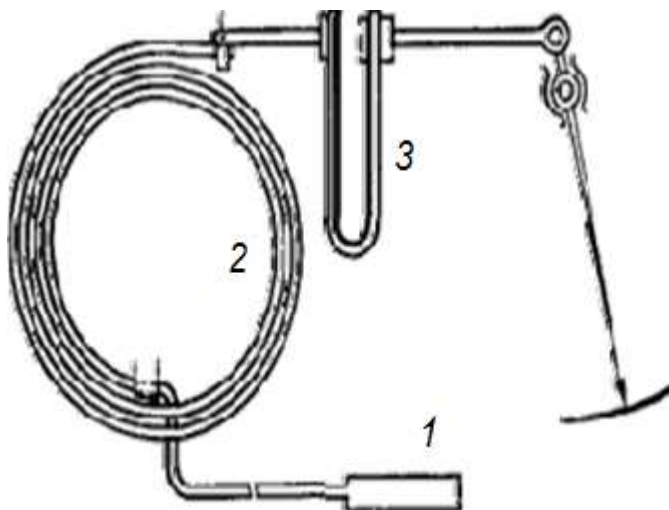


Рисунок 6.6 – Схема компенсации температурной погрешности манометрического термометра

### 6.2.3 Термометры дилатометрические

Принцип действия дилатометрических термометров основан на использовании свойства твёрдого тела изменять свои линейные размеры при

изменении температуры. При небольших температурных диапазонах зависимость длины твёрдого тела от температуры линейна:

$$l_t = l_0(1 + \alpha t), \quad (6.18)$$

где  $l_t$  – длина тела при температуре  $t$ , м;  $l_0$  – длина тела при температуре  $0^\circ\text{C}$ , м;

$\alpha$  – средний коэффициент линейного расширения твёрдого тела от  $0^\circ\text{C}$  до  $t$ ,  $\text{K}^{-1}$ .

Значения средних коэффициентов линейного расширения материалов приведены в таблице 6.4.

В дилатометрических термометрах расширения две трубки из материалов с разными температурными коэффициентами линейного расширения одним концом скреплены друг с другом (рисунок 6.7). Свободные концы перемещаются по-разному, что используется для измерения температуры.

Таблица 6.4 – Коэффициенты линейного расширения различных материалов

Материал	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$
Латунь	0...400	18,3...23,6
Медь красная	0...150	15,3
Хромомолибден	0...100	12,3
Сталь никелевая (20% никеля)	0...500	20,0
Инвар	0...200	0,9
Плавленый кварц	–	0,55

Внешнюю трубку 1 изготавливают из металла (латуни, меди, стали) с большим коэффициентом линейного расширения, внутреннюю трубку или стержень 2 изготавливают из кварца, фарфора или инвара. Внешняя трубка закреплена в штуцере 4, а внутренняя трубка механически связана с

контактным устройством 3 и установочной шкалой 5. При повышении температуры среды, в которую полностью погружается нижняя часть термометра, внешняя трубка удлиняется больше, чем внутренняя. Разница перемещений подвижных концов пропорциональна изменению температуры.

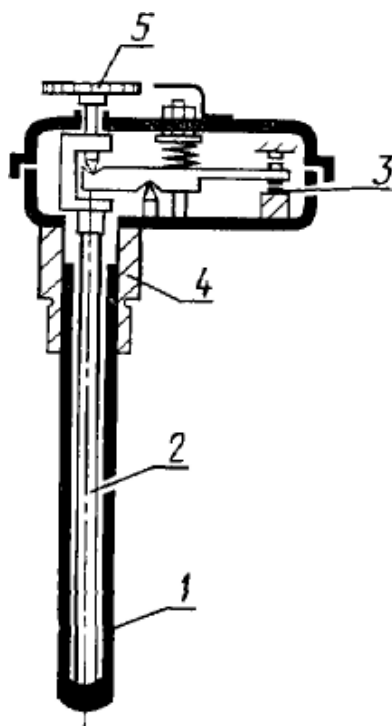


Рисунок 6.7 – Дилатометрический термометр

#### 6.2.4 Термометры биметаллические

Биметаллический термометр представляет собой прочное соединение двух пластин металлов или сплавов с разными коэффициентами линейного теплового расширения. Толщина пластин примерно одинаковая. При воздействии тепла биметалл изгибается в сторону слоя с меньшим коэффициентом линейного расширения. Биметаллическая пластина является чувствительным элементом термометра, изгиб её при изменении температуры передаётся на механизм показывающего устройства или на контактную группу, которая замыкается или размыкается.

Перемещение биметаллической пластины, механически закреплённой на одном конце, можно рассчитать по формуле

$$A = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)L^2}{s} (t_2 - t_1), \quad (6.19)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты линейного расширения составляющих биметалла,  $K^{-1}$ ;

$L$  – длина биметаллической пластины, м;

$s$  – толщина биметаллической пластины, м;

$(t_2 - t_1)$  – разность температур, для которой определяется изгиб  $A$ ,  $K^{-1}$ .

Перемещение тем больше, чем длиннее и тоньше биметаллическая пластина, но не зависит от её ширины.

При расчётах в этом случае определяют не размер изгиба  $A$ , а угол закручивания  $\varphi$  на 1 К:

$$\varphi = \frac{360}{\pi} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)L^2}{s} (t_2 - t_1), \quad (6.20)$$

Биметаллические показывающие термометры используются для измерения температуры в помещениях. В них применены биметаллы в виде плоской спирали (рисунок 6.8).

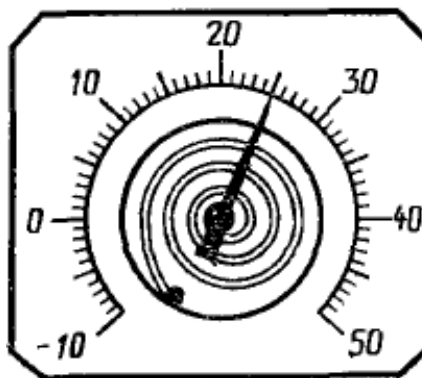


Рисунок 6.8 – Биметаллический термометр с плоской спиралью

В промышленности чаще используют биметаллические термометры с цилиндрической пружиной (рисунок 6.9).

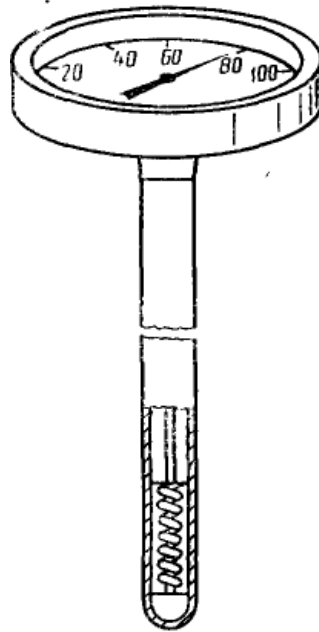


Рисунок 6.9 – Биметаллический термометр с цилиндрической пружиной

### 6.3 Специальные термометры

**Акустические термометры.** Принцип действия таких термометров основан на зависимости скорости распространения звука в среде от значения термодинамической температуры. Если создать термочувствительный элемент термометра в виде резонатора с газом или жидкостью, то для такой системы будет справедливо уравнение

$$\omega^2 = \frac{RTc_p}{mc_v}, \quad (6.21)$$

где  $\omega$  – скорость распространения звука;

$R$ – универсальная газовая постоянная;

$T$ – термодинамическая температура;

$m$ – масса одного моля газа;

$c_p, c_v$ – удельная теплоёмкость газа соответственно при постоянных давлении и объёме.

Акустические термометры создают также на основе зависимости скорости ультразвуковых волн в твёрдых телах. На рисунке 6.10 показана

блок-схема акустического термометра, реализующего метод сравнения.

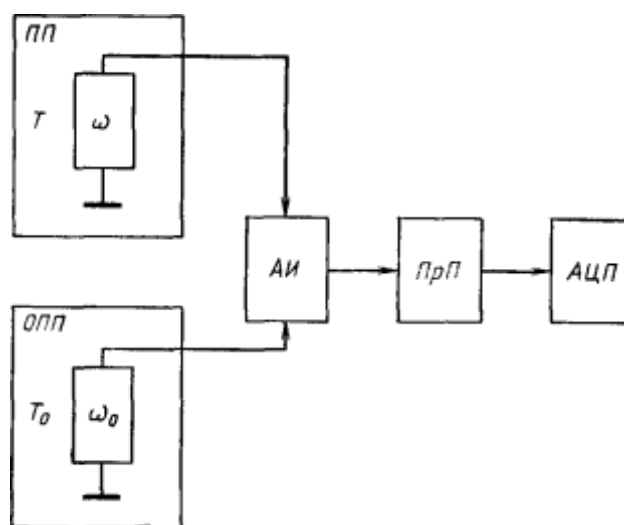


Рисунок 6.10 – Схема акустического термометра

Он содержит первичный преобразователь *ПП* с газообразным, жидким или твёрдым термометрическим телом, имеющим температуру  $T$ , подлежащую измерению, и опорный первичный преобразователь *ОПП*, также с таким же термометрическим телом, находящимся при известной и постоянной температуре  $T_0$ . В преобразователях распространяется акустическая волна со скоростью  $\omega$ , зависящей от температуры. При помощи акустического интерферометра (АИ) определяется разность фаз звуковых волн в *ПП* и *ОПП*. Промежуточный преобразователь *ПрП* выполняет функции вычисления скоростей акустических колебаний. Его выходной сигнал, пропорциональный вычисленной скорости, поступает на аналого-цифровой преобразователь АЦП и далее на регистрирующее устройство.

Погрешности измерений с помощью акустического термометра в метрологической практике при реализации на резонаторе с гелием составляют от 0,001 К до 0,01 К в диапазоне от 4,2 К до 300 К. Для термометра с резонатором из кварца, молибдена, вольфрама или сапфира для промышленного использования погрешность находится в пределах от десятых

долей кельвина до 1% при температурах от 300 К до 3000 К.

**Кварцевый термометр** – это термометр, принцип действия которого основан на температурной зависимости собственной резонансной частоты кварцевого пьезоэлемента. Частота  $f$  пьезоэлектрического кристалла кварца обладает высокой стабильностью. Температурная зависимость частоты имеет следующий вид:

$$f(t) = f_0(1 + at + bt^2 + ct^3), \quad (6.22)$$

где  $t$  – температура кварца;

$f_0$  – частота при 0 °С;

$a, b, c$  – константы, определяемые из эксперимента при различных температурах в ходе совместных измерений.

В России и за рубежом созданы различные кварцевые термометры. Основной диапазон применения термометров составляет от –80 до 250 °С, разрешение достигает  $10^{-6}$  К, частотный диапазон 5...30 МГц. Для кварцевого термометра наблюдается гистерезис, достигающий 0,05 К.

**Магнитные термометры.** Практическую температурную шкалу можно строить на основе температурной зависимости магнитной восприимчивости парамагнитных веществ в диапазоне 0,01...0,8 К. Магнитные термометры создают для этого диапазона на основе церий-магниевого нитрата. Путём адиабатического размагничивания парамагнитных солей можно достичь температуры порядка 0,001 К.

**Шумовые термометры.** Принцип измерения термодинамической температуры с помощью шумовых термометров (ШТ) основан на формуле Найквиста, устанавливающей зависимость между термодинамической температурой  $T$ , спектральной плотностью шумового напряжения  $U$  и активным сопротивлением  $R$ :

$$U = 4kTR, \quad (6.23)$$



где  $k$  – постоянная Больцмана.

Шумовое напряжение  $U$  обусловлено хаотическим тепловым движением носителей электрических зарядов (электронов, ионов) в электропроводной среде и возникает на сопротивлении  $R$ , включённом в замкнутую электрическую цепь.

Для среднего квадрата шумового напряжения в полосе частот  $\Delta f$  справедлива формула

$$\overline{U^2} = 4kTR\Delta f, \quad (6.24)$$

Первый шумовой термометр был создан в 1949 г. К настоящему времени разработано значительное число схемных решений.

Шумовые термометры (рисунок 6.11) состоят из следующих структурных элементов: первичных измерительных преобразователей (*ПИП*), линий связи (*ЛС*), масштабных (*МП*) и промежуточных (*ПрП*) преобразователей и регистрирующих устройств (*РУ*).

Все известные методы измерения с помощью ШТ можно разделить на две группы: метод сравнения с мерой и метод непосредственной оценки.

Метод сравнения предполагает наличие в схеме термометра коммутатора и дополнительного опорного первичного преобразователя *ОПП* в виде известного сопротивления  $R_0$ , находящегося при температуре  $T_0$  и соединённого с регулируемой ёмкостью  $C_0$  линией связи *ОЛС*.

В методе непосредственной оценки используют основной канал *ШТ* без дополнительного опорного преобразователя *ОПП*.

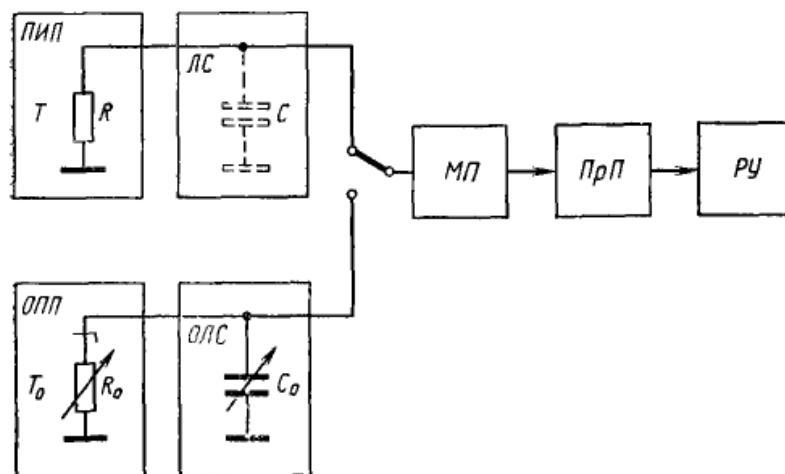


Рисунок 6.11 – Блок-схема шумового термометра

ПИП разработаны для измерений температуры от сотых долей кельвина до тысяч кельвинов. ПИП, используемые в шумовых термометрах, делятся на контактные и бесконтактные. В контактных ПИП в качестве чувствительного элемента применяют платину, константан, манганин и нихром. Полупроводниковые ПИП нашли применение при измерениях низких температур.

Термоиндикатор – вещество (смесь веществ), изменяющее свой внешний вид (цвет, яркость свечения, форму) при определённой температуре. Термоиндикатор плавления – это термоиндикатор, у которого цвет изменяется при критической температуре в связи с плавлением одного или нескольких составляющих компонентов.

#### 6.4 Цифровые термометры

Рассмотрим один из наиболее распространённых вариантов устройства цифрового термометра (ЦТ), входным датчиком которого является термоэлектрический преобразователь.

На рисунке 6.12 приведена упрощённая структура контактного ЦТ, которая напоминает структуру любого цифрового измерительного прибора.

Термопара подключается к входу усилителя, назначение которого поднять уровень входного сигнала с единиц-десятков милливольт до единиц вольт. Аналого-цифровой преобразователь преобразует усиленный сигнал ТП

в цифровой код, пропорциональный уровню термоЭДС и, следовательно, значению измеряемой температуры. В автономных ЦТ, как правило, применяются АЦП, использующие интегрирующие методы преобразования, обеспечивающие высокие точность, чувствительность, разрешающую способность, высокое подавление периодических помех общего и нормального вида, уровень которых может быть значительным.



Рисунок 6.12 – Структурная схема цифрового термометра

Выходной код АЦП запоминается (и затем некоторое время хранится) в регистре и выводится на цифровой индикатор (цифровое отсчётное устройство). Микропроцессорный контроллер управляет работой всех узлов прибора. Он же выполняет функцию линейризации статической характеристики. По средствам клавиатуры оператор может задать необходимый режимы работы прибора.

### 6.5 Измерение температуры бесконтактным методом

**Пирометрическими методами измерения** температуры это бесконтактные методы, которые основаны на преобразованиях теплового излучения объекта в измеряемую физическую величину. Средства измерения, реализующие данный метод называются пирометрами.

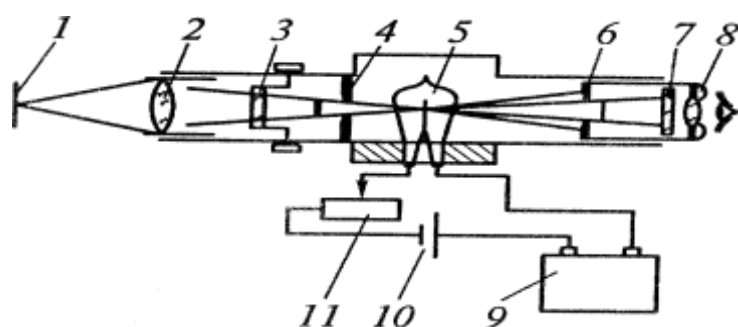
Тепловое излучение возникает в момент теплового возбуждения атомов и молекул вещества. Тепловое излучение представляет собой совокупность

электромагнитных волн или фотонов и носит исключительно электромагнитный характер. Тепловое излучение можно описать спектральными и энергетическими характеристиками.

В спектре электромагнитных излучений выделяют несколько областей, в том числе: оптическую, гамма-излучений, радиочастот. В пирометрии в основном используется оптическая область спектра и менее – область радиочастот.

### 6.5.1 Яркостные пирометры

Зависимость спектральной энергетической яркости теплового излучения тела от температуры этого тела положена в основу принципа яркостных пирометров, один из вариантов исполнения которых показан на рисунок 6.13.



1 – излучатель; 2 и 3 – линза; 4 и 6 – диафрагма; 5 – нить накаливания; 7 – светофильтр; 8 – линза окуляра; 9 – регистрирующий прибор; 10 – источник питания; 11 – реостат

Рисунок 6.13 – Схема яркостного пирометра

На рисунке 6.13 изображена схема оптического пирометра «с исчезающей нитью», принцип действия которого основан на сравнении яркости объекта измерения и яркости градуированного источника излучения в определённой длине волны.

Изображение излучателя 1 с линзой 2 и диафрагмой 4 объектива пирометра фокусируется в плоскости нити накаливания 5. Оператор через диафрагму 6, линзу окуляра 8, красный светофильтр 7 на фоне раскалённого тела видит нить лампы. Перемещая движок реостата 11, оператор изменяет силу тока,

проходящего через лампу, и добивается уравнивания яркостей нити и излучателя. Момент «исчезания» нити на фоне объекта соответствует равенству яркостей нити и объекта излучения. Регистрирующий прибор 9 фиксирует силу тока, соответствующую этому моменту, и позволяет произвести считывание результата измерения температуры объекта излучения, °С. Красный светофильтр 7 пропускает область излучения с шириной около 0,1 мкм и с эффективной длиной волны 0,65 мкм. Данный тип пирометров позволяет измерять температуры в интервале от 700 °С до 8000 °С. Основная допустимая погрешность измерения для интервала температур от 1200°С до 2000 °С составляет  $\pm 20$  °С.

Достоинством таких приборов является простота и удобство в работе. Недостатком – субъективизм, а также то, что измеряется так называемая яркостная температура, которая отличается от действительной.

**Яркостная температура** – условная температура нечёрного тела, численно равная такой температуре чёрного тела, при которой их спектральные энергетические яркости равны. Для определения действительной температуры следует ввести поправку на степень черноты поверхности объекта.

#### 6.5.2 Цветовые пирометры

При увеличении температуры вместе с ростом интенсивности света, воспринимаемой зрением как яркость, меняется соотношение различных частотных составляющих. Меняется относительное возбуждение различных типов чувствительных клеток сетчатки – колбочек, меняется воспринимаемый зрением цвет.

Температура рыжего пламени свечи – 1900 К, рыже-жёлтой нити накаливания – 3200 К, светло-жёлтой поверхности солнца – 5600 К.

#### 6.5.3 Радиационные пирометры (полного излучения)

На использовании зависимости полной (интегральной) светимости теплового излучения тела от температуры основан принцип действия

радиационных пирометров. Приборы такого типа широко используют для измерения низких температур от минус 20 °С до 100 °С.

**Термобатарей** – последовательно соединённые термоэлектрические преобразователи (до 20 термопар). Их горячие спаи *1* (рисунок 6.14) располагаются на узком участке зачернённой поверхности *2*, на который фокусируется излучение.

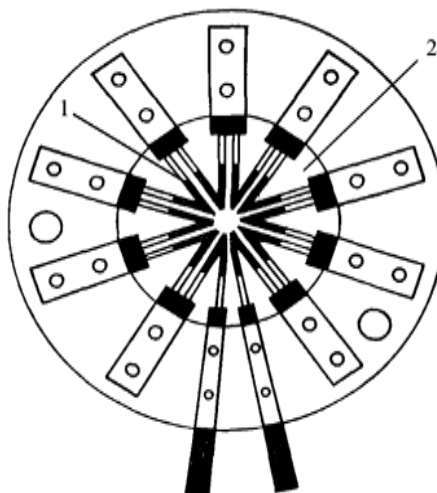


Рисунок 6.14 – Конструкция термобатарей

**Пироэлектрические приёмники** – это кристаллы с определённым видом симметрии, в которых в зависимости от изменения температуры проявляется эффект спонтанной поляризации.

Пирометры полного излучения подразделяются на пирометры с преломляющей оптической системой (рисунок 6.15, *а*) и пирометры с отражающей оптической системой (рисунок 6.15, *б*).

В первом случае излучение от объекта измерения *1* через линзовый объектив *2* и диафрагму *3* поступает на приёмник полного излучения *4*.

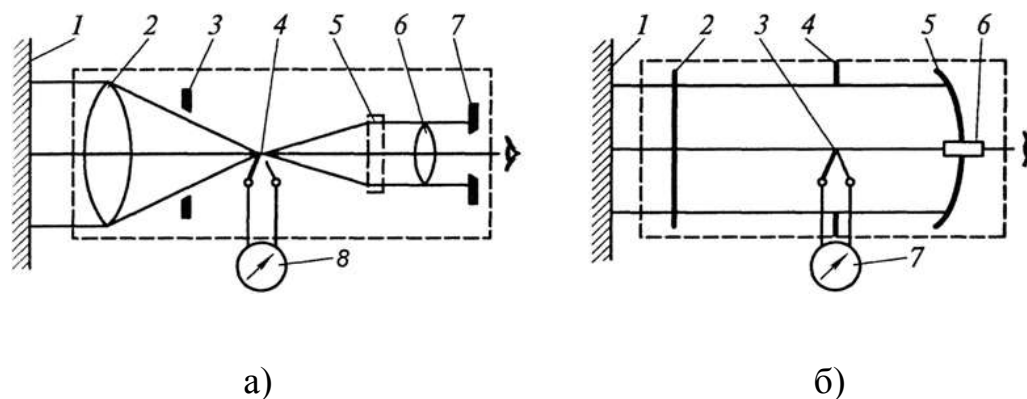


Рисунок 6.15 – Схема пирометров полного излучения

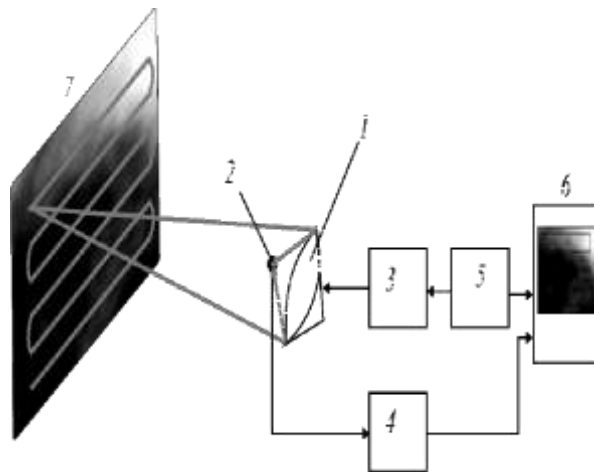
Для наводки на объект измерения служит окуляр *б* с дымчатым светофильтром *5* и диафрагмой *7*. Отсчётным устройством является милливольтметр *8*.

В пирометрах с отражающей оптической системой (рисунок 6.15, *б*) излучение от объекта измерения *1* попадает на приёмник излучения *3* после прохождения через защитную полиэтиленовую плёнку *2*, диафрагму *4* и зеркальный объектив *5*. Для наводки на объект излучения служит зрительная труба *6*. Отсчёт показаний производится по шкале милливольтметра *7*. Полиэтиленовая плёнка прозрачна для инфракрасного излучения и служит для защиты оптической системы пирометра от загрязнения потоков воздуха.

#### 6.5.4 Тепловизоры

Принцип действия сканирующего тепловизора (рисунок 6.16) заключается в просмотре по заданному закону движения поверхности объекта узким лучом, сформированным оптической системой.

«Обзор происходит с помощью сканирующей системы в пределах угла поля зрения за время, которое принято называть временем кадра. При этом интенсивность луча и яркость изображения зависят от сигнала приёмника ИК-лучей, который в свою очередь зависят от температуры участка поверхности объекта. Таким образом, на экране кинескопа получают области с различной градацией яркости, которые и составляют тепловое изображение объекта».



1 – приёмная оптическая система; 2 – приёмникИК-лучей; 3 – сканирующая система; 4 – усилитель; 5 – система синхронизации и развёртки; 6 – кинескоп; 7 – поверхность объекта контроля

Рисунок 6.16 – Структурная схема сканирующего тепловизора

Детектором современных тепловизоров (рисунок 6.17) является матрица из неохлаждаемых микроболометров, на которую проецируется изображение объекта.



Рисунок 6.17 – Внешний вид современного тепловизора

Тепловизоры применяемые в настоящее время имеют широкий диапазон измерения от - 40 °С до + 2000 °С и колебание по разрешению температуры не превышает 0,1...0,3 °С. Основным неудобством их применению является,



то что приёмнику ИК-излучения необходимо охлаждение с применением жидкого азота либо, применение термоэлектрического микрохолодильника.

## Список использованных источников

1. Боднер, В.А., Измерительные приборы. / В.А Боднер, А.В. Алферов: учеб. для вузов в 2-х Т. – Москва: Изд-во стандарта, 1996. 415 с.
2. Васильев, А.С. Основы метрологии и технические измерения / А.С. Васильев. - М.: Машиностроение, 1988. 367 с.
3. Дорошко, В.В. Передовая технология бесконтактного измерения уровня/В.В.Дорошко//Промышленные АСУ и контроллеры.–2006.–№3.–С.46–48.
4. Зайцев, С.А. Контрольно-измерительные приборы и инструменты/С.А. Зайцев. – М.: Академия, 2009, 464 с.
5. Иванова, Г.М. Теплотехнические измерения и приборы/Г.М.Иванова – М.: МЭИ, 2007 – 458с.
6. Либерман, В.В.Радарные уровнемеры. Прошлое, настоящее, будущее//Промышленные АСУ и контроллеры.–2006.–№ 8. – С. 57–60.
7. Новицкий, П.Ф. Оценка погрешностей результатов измерений / П.Ф. Новицкий, И.Я. Зограф. - Л.: Энергоатомиздат, 1991. - 304 с.
8. Сергеев, А.Г. Метрология: учебное пособие для вузов / А.Г. Сергеев, В.В. Крохин - М.: Логос, 2001. - 408с.
9. Тартаровский, Д.Ф., Метрология, стандартизация и технические средства измерений / Д.Ф. Тартаровский, А.С. Ястребов: Учеб. для вузов - М.: Высшая школа, 2002.
10. Фарзани, Н.Г. Технологические измерения и приборы. / Учеб. для вузов. – Москва: Высшая школа, 1989. – 456 с.
11. Харт, Х. Введение в измерительную технику / Х. Харт - М.: Мир, 1999.
12. Якушев, А.И. Взаимозаменяемость, стандартизация и технические измерения / А.И. Якушев: учеб. для вузов. – Москва: Машиностроение, 1987.

## Приложение А (справочное)

### Основные достоинства и недостатки методов измерения уровня, их основные характеристики

Таблица А.1 – Основные характеристики, достоинства и недостатки методов измерения уровня

Тип уровнемера	Измеряемая среда	Диапазоны измерений	«Плюсы» уровнемера	«Минусы» уровнемера
Радарный	Различные жидкие, вязкие, парящие, неоднородные, выпадающие в осадок, взрывоопасные продукты, в том числе нефтепродукты	от 0,5 до 50 м от –40 до +100 °С до 1,6 МПа	Высокая точность, стабильность измерения, удобство расположения на резервуаре	Неудобство измерений при кипении или бурлении поверхности продукта
Ультразвуковой	Парящие, бурлящие, дымящие жидкости, жидкости с пеной; твердые сыпучие материалы	от 0,2 до 12 м от –30 до +60 °С от 0,3 до 3 бар	Высокая помехозащищенность; удобство расположения на резервуаре	Неудобство измерений пенообразующих жидкостей

Продолжение таблицы А.1

Тип уровнемера	Измеряемая среда	Диапазоны измерений	«Плюсы» уровнемера	«Минусы» уровнемера
Гидростатические	Однородные, вязкие жидкости	от 2 до 100 м от -10 до 16°C от 0,1 до 16 бар	Низкая цена; простота конструкции	Низкая точность измерений; ограниченность применения
Буйковые	Топливо, масла, нефтепродукты	до 10 м от -60 до +400 °C до 700 бар	Точность измерения в пенящихся жидкостях	Зависимость показаний от плотности жидкости; затратные установка и дальнейшая эксплуатация
Поплавковые	Жидкости (в т. ч. с низкой плотностью)	до 25 м -40 до +130 °C до 25 бар	Высокая точность; независимость показаний от состояния поверхности продукта	Сложность монтажа; зависимость показаний от плотности среды
Емкостные	Жидкая (масла, жидкие хладагенты), сыпучая (гранулы до 5мм)	от 0,2 до 20 м 0...70 °C	Надежность, высокая точность	Невозможность работы в вязких (налипающих) средах

Продолжение таблицы А.1

Тип уровнемера	Измеряемая среда	Диапазоны измерений	«Плюсы» уровнемера	«Минусы» уровнемера
Омические	Электропроводные жидкости	до 5 м +10...60 °С до 10 бар	Высокая точность, низкая стоимость	Невозможность применения в средах вязких, кристаллизующихся, образующих твердые осадки и налипающих на электроды преобразователей
Волноводные	Жидкости, границы раздела двух жидкостей	до 32 м -100 до +400 °С от -1 до +160 бар	Различные варианты исполнения, возможность измерения при любых состояниях поверхности продукта	Высокая стоимость
Радиоизотопный	Любые продукты		Применяется на любых промышленных емкостях: реакторах, автоклавах, сепараторах, резервуарах с кислотой, смесителях, циклонах, вагранках	Требует дополнительных средств безопасности для персонала