

В.А. Арбузов<sup>1,2</sup>, Н.С. Буфетов<sup>1,3</sup>, О.З. Алюкаева<sup>1,2</sup>, Л.В. Максимов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1, E-mail: <u>aleks@itp.nsc.ru</u> <sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, E-mail: <u>rector@nstu.ru</u> <sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, E-mail: <u>poly@admin.nsu.ru</u> <sup>4</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, E-mail:<u>maximov@iae.nsk.su</u>

# ОПТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКАМЕРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ПРИЗМЫ

# АННОТАЦИЯ

Приведены результаты дальнейшего развития оптического способа определения плотности и концентрации растворов. Разработан действующий макет прибора. С целью автоматизации научного эксперимента создан программный комплекс для управления макетом и обработки результатов измерений. В результате статистического подхода к обработке значительно повышена точность и надежность получаемых результатов. Проведены тестовые испытания методики на водных растворах солей LiBr, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl. Разработанная методика применена в исследовании абсорбции водяного пара стекающей жидкой плёнкой водного раствора LiBr.

# введение

Эффективность работы абсорбционных аппаратов и ректификационных колонн зависит от компонентов, участвующих в массообменных процессах [1]. Бесконтактные методы мониторинга концентрации являются предпочтительными, особенно в случае необходимости контроля агрессивных сред. В данной работе на примере водных растворов солей LiBr, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl исследуется возможность определения концентрации посредством измерения показателя преломления методами оптической гониометрии.

Отличием данной системы от системы гониометра является использование матрицы WEB-камеры в качестве измерителя.

В работе описано дальнейшее развитие и совершенствование оптического метода определения плотности и концентрации водного раствора соли LiBr, ранее представляемого на российских и международных научно-технических конференциях [1] и др.[2,3].

Предлагаемая ранее методика является оперативной и позволяет работать с системами, находящимися под вакуумом. При этом отпала необходимость выводить для проведения анализа из системы, с последующим возвращением, исследуемую жидкость.

Произошли существенные изменения в конструкции элементов измерительной схемы. Так вместо кюветы, с размещенной в ней стеклянной призмой, были сделаны жидкостные

призмы, в которых использовались растворы с определенными ранее концентрациями близкими к тестируемой.

Такое предложение потребовало предварительное аналитическое исследование.

#### МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения такого рода исследований необходимы данные по показателям преломления для ряда растворов, в качестве которых были выбраны соли *CaCl<sub>2</sub>*, *NaCl*, *KCl*, для которых в литературе нет данных. Эти данные были получены в процессе работы по методике [1] и представлены на основании [4] в виде зависимости  $n^2$  от плотности  $\rho$ , обобщающей температуру *T* и концентрацию  $\xi$  соли в растворе.

Для CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$n^2 = 7,3485 \cdot 10^{-4} \rho + 1,0399$$
 R<sup>2</sup> = 0,9993. (1)

Для KCl + H<sub>2</sub>O 
$$n^2 = 5,3412 \cdot 10^{-4} \rho + 1,2389$$
 R<sup>2</sup> = 0,9999. (2)

Для NaCl + H<sub>2</sub>O 
$$n^2 = 6,1959 \cdot 10^{-4} \rho + 1,1533$$
 R<sup>2</sup> = 0,9999. (3)

Ранее [1] получена аналогичная зависимость для LiBr + H<sub>2</sub>O:

Для LiBr + H<sub>2</sub>O 
$$n^2$$
=5,4540·10<sup>-4</sup> $\rho$  + 1,2269 R<sup>2</sup> =0,9996. (4)

Здесь R<sup>2</sup> - величина достоверности аппроксимации.

Схема прохождения луча через призму представлена на рис. 1.



Рис. 1. Прохождение луча через призму

 $\alpha$  — угол падения луча на грань призмы,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — углы преломления луча в призме,  $\gamma$  — угол преломления выходного луча,  $\beta$  — угол призмы, n — показатель преломления материала призмы

При расчетах углов выхода  $\gamma$ , угла преломления луча, чувствительности метода и других параметров в зависимости от изменения угла призмы  $\beta$ , падения луча на грань  $\alpha$ , изменения показателя преломления *n* эти параметры варьировались в диапазонах:

10° ≤  $\beta$  ≤ 60°; -90° ≤  $\alpha$  ≤+90°; 1,328293 ≤ n ≤ 1,47565. Уравнения, описывающие прохождение луча через призму:

$$\sin \alpha = n \cdot \sin \alpha_1 \tag{5}$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 - \beta \tag{6}$$

$$n \cdot \sin \alpha_2 = \sin \gamma \tag{7}$$

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

(9) Угол рефракции  $\Delta = \alpha - \gamma + \beta$ Критическое значение угла преломления для выходящего луча ү=90°. Исходя из формулы (8), оно достигается при угле падения

$$\alpha_{\text{крит}} = \arcsin\left\{n \cdot \sin\left[\arcsin\left(\frac{\pm 1}{n}\right) + \beta\right]\right\}$$
(10)

 $\frac{d\gamma}{d\phi} = \frac{d\gamma}{dn} \cdot \frac{dn}{d\phi}$ Чувствительность к изменению плотности определяется как –ик



Рис. 2. Зависимость критического угла α<sub>крит</sub> от показателя преломления *n* при различных углах призмы β

Из рис. 2 видно, что изменение угла призмы имеет гораздо большее влияние на критический угол падения луча, чем изменение показателя преломления.



раствора LiBr при различных углах призмы β





Рис.4. Угол рефракции проходящего луча в зависимости от его угла падения а при различных углах призмы β

Проведенные расчеты показывают (рис. 3), что чувствительность  $d\gamma/d\rho$  от угла  $\alpha$  имеет высокие значения вблизи критического угла  $\alpha_{крит}$ . Увеличение угла  $\alpha$  вплоть до 90° выводит чувствительность практически в область с постоянными и низкими значении чувствительности. Угол рефракции (рис. 4) при значениях  $\alpha$  вблизи  $\alpha_{крит}$  и 90° имеет максимальные значения. Минимальные значения увеличиваются с ростом угла  $\beta$ . И при  $\beta$ =50° минимум достигает 47,5°C практической точки зрения это достаточно большой угол рефракции, что может оказать негативное влияние при применении.

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

Дальнейшие исследования проводились на макете установки, выполненной на основании рекомендаций, выработанных в результате проделанного численного анализа. Макет был предназначен для измерения и определения концентрации в процессе абсорбции в реальных массообменных абсорбционных аппаратах. Схема макета и его вид (в составе экспериментального стенда) приведены на рисунках 5 и 6 соответственно.



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



Рис. 6. Общий вид макета установки

В первоначальном варианте была изготовлена двухкамерная призма, в которой в одну камеру заливался образцовый раствор с известной концентрацией, а в другой – исследуемый. Введённые в камеры термопары предназначены для контроля температуры раствора в момент измерений. Знание концентрации  $\xi$  и температуры t раствора позволяло по экспериментальным зависимостям  $\xi = f(t,\rho)$  [5] восстановить значение плотности  $\rho$  образцового раствора. По измеренному расстоянию между изображениями «крестов» и по результатам проведенной ранее калибровке ( $\rho = a \cdot L + b$ , *где* L— расстояние между изображениями «крестов») призмы определялась плотность исследуемого раствора. И уже по замеренной температуре исследуемого раствора и его плотности восстанавливалась концентрация  $\xi$ .

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

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

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

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

Такое разделение обработки на два этапа (оценка по максимуму, затем уточнение аппроксимацией) по сравнению с аппроксимацией непосредственно внутри скользящего окна позволяет сэкономить вычислительные ресурсы (метод работает в реальном времени), однако налагает некоторые ограничения на минимально различимое расстояние между пиками при заданной интенсивности шума. Для оптимальной работы алгоритма шаг выбирается в виде  $s_w = d_{min} - 2q$ , где q – погрешность нахождения положения пика по максимимуму интенсивности, вносимая шумом, q зависит от характера и интенсивности шума, а также от величины и формы пика. Так для белого аддитивного шума с дисперсией d и гауссового пика задаваемого формулой  $A \cdot \exp(-x^2/2\sigma^2)$ , шаг  $s_w = d_{min} + 2\sigma$  sqrt(2 · ln 2d / A), а размер окна (в пикселях)  $L_w = s_w + 2$ .

Недостатком двухкамерной призмы является отсутствие гарантии сохранения калибровочной зависимости при длительной работе в области высокой чувствительности, т.е. сильной зависимости угла γ от угла падения луча α, что приводит к снижению надежности проводимых измерений. Поэтому в призму была добавлена ещё одна – третья камера (рис. 7), которая заполнялась образцовым раствором с концентрацией, отличной от первого. Это позволило проводить одновременно калибровку и измерение плотности и концентрации тестируемого раствора. В связи с этим отпала необходимость в предварительной калибровке.



Рис. 7. Вид трехкамерной призмы

Методика была применена при исследовании процесса абсорбции водяного пара водным раствором бромистого лития, стекающим тонкой пленкой по вертикальному раду из десяти горизонтальных труб. Результаты одного из таких исследований приведены на рис. 8.



Рис. 8. Изменение концентрации абсорбента в зависимости от номера трубы

Использование данной методики в комплекте с используемой аппаратурой обеспечивает чувствительность метода при определении плотности не хуже 0,32 кг/м<sup>3</sup> пикс и концентрации – 0,02 %/пикс.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований получены показатели преломления водных растворов CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl в диапазонах их концентрации от нулевой до концентрации кристаллизации для длин волн монохроматического излучения: λ=660 нм.

2. Показано, что зависимость показателя преломления от концентрации и температуры водных растворов CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl обобщаются с помощью одной переменной – плотности раствора.

3. Создан действующий макет прибора и разработана методика определения концентрации водных растворов LiBr, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl оптическим методом, обладающая высокой чувствительностью и оперативностью.

4. Создан программный комплекс для управления макетом и обработки результатов измерений.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**1. Арбузов В.А., Буфетов Н.С., Ляшенко Т.Ю.** Определение концентрации бромистого лития в водном растворе по коэффициенту преломления // Труды X Международной конференции «Оптические методы исследования потоков», 23–26 июня, 2009 г., Москва. М.: МЭИ. – С. 310–313.

**2.** Арбузов В.А., Буфетов Н.С., Алюкаева О.З. Оптический способ определения плотности и концентрации водного раствора бромистого лития. Сборник научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук. Москва. Май – октябрь 2012, МГТУ им Н.Э.Баумана. – С. 38-47.

**3.** Алюкаева **О.3.** Создание методики определения плотности и концентрации водных растворов солей оптическим способом (на примере лития бромида) // Всероссийский конкурс «Наукоёмкие инновационные проекты молодых учёных», Материалы работ победителей и лауреатов конкурса, 2012 г., Санкт-Петербург, С-Пб ГПУ. – С. 80–95.

**4. Ландсберг Г.С.** Оптика. Учебное пособие: Для вузов. 6-е изд. стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

**5. H. Löver** Termodinamischen und physicalishe Eigenschaften der wässrigen Lithiumbromid Lösung, Dissertation, Karlsruhe, 1960.

V.A.Arbuzov<sup>1,2</sup>, N.S.Bufetov<sup>1,3</sup>, O.Z.Alukaeva<sup>1,2</sup> L.V.Maximov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of thermophysics of S.S.Kutateladze of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia, 1, Acad. Lavrentyev ave., Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: aleks@itp.nsc.ru <sup>2</sup>Novosibirsk state technical university, Russia, 630092, Novosibirsk, 20, K. Marks str., E-mail: rector@nstu.ru <sup>3</sup>Novosibirsk state university, Russia, 630090, Novosibirsk, 2, Pirogov str., E-mail: poly@admin.nsu.ru <sup>4</sup>Институт автоматики и электрометрии CO PAH, Россия 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1 E-mail: <u>iae@iae.nsk.su</u>

# OPTICAL METHOD FOR DETERMINING DENSITY AND CONCENTRATION OF SALTS SOLUTIONS USING LIQUID OF MULTI PRISM

The results of further development of the method for determining the optical density and the concentration of solutions. Developed a working model of the device. In order to automate the scientific experiment designed software system to control the layout and processing of the measurement results. As a result of the statistical approach to the processing of significantly improved accuracy and reliability of the results. The test method for testing aqueous solutions of salts LiBr, CaCl2, NaCl, KCl. The developed method is applied in the study of absorption of water vapor flowing liquid film aqueous LiBr.

ABSORPTION, CONCENTRATION OF A WATER SOLUTION OF LITHIUM BROMIDE, INDEX OF REFRACTION, OPTICAL REFRACTOMETER