

14

TOEPASSING VAN DE FREQUENTIE-RESPONSIE BIJ ANALYSE
VAN pH-REGELPROBLEMEN

September 1951

G. M. Baars

Laboratorium voor
PHYSISCHE TECHNOLOGIE
der Technische Hogeschool
Pr. Bernhardlaan 6 - DELFT

Verslag van het onderzoek naar

de mogelijkheid van toepassing van de methode der
frequentie-responsie bij analyse van pH-regelproblemen

aan een daartoe aanwezige opstelling in het laboratorium voor
Physische Technologie, verricht door:

G. M. Baars

September 1951

1. Inleiding

Bij vele chemische processen is tijdens de reactie de regeling van de zuurgraad van beslissende betekenis. Het is dan ook vanzelfsprekend, dat er de laatste tijd naast de bestaande automatische regelingen van druk, temperatuur en hoeveelheid ook wordt gezocht naar een zo nauwkeurig mogelijke regeling van de pH bij chemische processen. Een automatische regeling hiervoor is slechts bruikbaar als deze de regeling met de hand kan verbeteren en daardoor het effect van de reactie zodanig kan verhogen, dat het geheel ook in economisch opzicht wordt verbeterd. Dit brengt met zich mee, dat er hoge eisen gesteld zullen worden aan de regelapparatuur, zowel wat betreft nauwkeurigheid als betrouwbaarheid.

In het afgelopen cursusjaar zijn door Wervers op het laboratorium voor Fysische Technologie proeven gedaan aan een apparatuur, die bedoeld was om de frequentie-responsie-methoden bij de analyse van pH-regelproblemen toe te passen om zo een inzicht te verkrijgen in de overdrachtsfuncties van een eenvoudig neutralisatieproces.

Een overdrachtsfunctie karakteriseert een z.g. blok, waarop deze betrekking heeft geheel, echter binnen de grenzen van geldigheid van de lineaire differentiaalvergelijking, waardoor het systeem beschreven kan worden. Om een overdrachtsfunctie van een systeem te kunnen afleiden, moeten de verschijnselen hierin lineair zijn of als zodanig beschouwd kunnen worden. Bij pH-problemen zal de differentiaalvergelijking zelf niet kunnen worden bepaald en zal dan ook de overdrachtsfunctie grafisch moeten worden gevonden, omdat het verloop van de pH niet aan een lineaire differentiaalvergelijking voldoet..

De gegevens voor zo'n systeem zijn dan te verkrijgen door een in-

gangssignaal $\phi_i(t)$ en het uitgangssignaal $\phi_u(t)$ met elkaar te vergelijken. Het doet er in principe niet toe van welke aard $\phi_i(t)$ is, maar om praktische redenen gebruikt men hier of sinusvormig met de tijd veranderende signalen of sprongfuncties. Er is bij dit onderzoek van de eerste soort gebruik gemaakt. $\phi_i = \phi_{imax} \sin \omega t$ Wordt dit ingangssignaal toegevoerd aan een lineair element dan krijgen we als $\phi_u = \phi_{umax} \sin(\omega t + \varphi)$. Het uitgangssignaal is dan ook sinusvormig en de differentiaalvergelijking van het element kan getransformeerd worden tot een algebraïsche uitdrukking in $i\omega$ i.p.v. t door aan deze grootheden een complex getal toe te voegen, dat de amplitude en fase van de sinus representeert. We kunnen van het systeem dan een grafische voorstelling verkrijgen in het complexe vlak. Het zal dus in de eerste plaats nodig zijn om er voor te zorgen, dat de omstandigheden zo worden gekozen, dat de pH in lineair verband staat met de toegevoerde hoeveelheid neutraliserend agens. Als reactie was gekozen de neutralisatie van een 0,1 N NaOH-oplossing met CO₂-gas.

Ook is het voor het verkrijgen van bruikbare resultaten nodig, dat de hoeveelheid toegevoerd CO₂-gas werkelijk sinusvormig met de tijd varieert.

Als bijkomstige moeilijkheden kunnen dan nog worden genoemd de dosering van de CO₂ ten opzichte van de sterkte van de NaOH-oplossing, waarbij rekening moet worden gehouden met de absorptiesnelheid van het CO₂ in de oplossing en de oplosbaarheid van het gas in de vloeistof. Verwaarlozing van deze factoren maakt het proces niet reproduceerbaar. Bij de gebruikte opstelling deden zich m.i. tengevolge van bovenstaande feiten de volgende moeilijkheden voor:

* deze afwijkingen zijn het gevolg van de beperkte oplosbaarheid van CO₂ in water

- a. Bij een constante stroom 0,1 N NaOH-oplossing door de reactor was de waarde van de pH op de meter bij de verschillende constante hoeveelheden toestromende CO_2 niet reproduceerbaar.
- b. De hoeveelheid CO_2 kon niet zuiver sinusvormig met de tijd veranderend worden ingesteld.
- c. In het meetvatje, onmiddellijk na de reactor, waarin zich de elektroden bevonden, waren steeds gasbellen waarneembaar, die slechts uit CO_2 konden bestaan, dat nog niet had gereageerd. Hierdoor werd de meting vanzelfsprekend sterk ongunstig beïnvloed.
- d. Het uitgangssignaal was in het geheel niet sinusvormig te krijgen.

Er is getracht op deze punten verbetering aan te brengen.

2. Voorgestelde werkwijze

Als we de titratiekromme beschouwen van 0,1 N NaOH met CO_2 (grafiek I), dan zien we, dat er maar zeer korte stukjes op voorkomen, die we voor onze proeven als voldoende lineair verloopend zouden kunnen beschouwen. Dit is pas het geval na volledige omzetting in NaHCO_3 en wel op het theoretische gedeelte van de kromme, daar we dan reeds de oplosbaarheidsgrens van het CO_2 -gas, dat na de neutralisatie extra wordt toegevoerd, hebben overschreden.

Wanneer we met 0,1 N NaOH werken, hebben we voor de neutralisatie tot NaHCO_3 van 1 liter oplossing bij normale temperatuur en druk reeds 2 liter CO_2 nodig. De omzettingssnelheid voor deze neutralisatie is zeer groot, doch de reactiesnelheid wordt bij dit gas-vloeistof-proces beheerst door de absorptiesnelheid van het gas in de vloeistof, zodat hierin waarschijnlijk de reden moet worden gezocht voor verschillende moeilijkheden. Het gas zal dus nog als zodanig in het meetvatje terecht komen. De hoeveelheid

4

CO₂, die in de reactor zal reageren, wordt afhankelijk van de snelheid, waarmee hierin wordt geroerd en er kan dus ook bij constante stromingssnelheden van gas en vloeistof geen reproduceerbare waarde van de pH verwacht worden, mede ook door het feit, dat we ons in het algemeen dan juist op een steil stuk van de titratiekromme bevinden.

We mogen veronderstellen, dat dit alles veel gunstiger komt te liggen bij gebruik van een 0,01 N NaOH-oplossing. We hebben dan immers voor de neutralisatie van een liter NaOH-oplossing slechts 0,2 liter CO₂ nodig, wat in veel kortere tijd geabsorbeerd kan worden. Wanneer we nu grafiek II bezien, blijken we hier zonder veel complicaties door een verhoogde CO₂ toevoer op een vrijwel lineair stuk van de titratiekromme te kunnen komen. We kunnen dan de hoeveelheid toe te voeren CO₂ laten variëren tussen 260 cm³ en 660 cm³ per liter NaOH-opl., waardoor de pH zal variëren tussen 6,2 en 7,0. We komen dan nog lang niet aan de oplosbaarheidsgrens van het CO₂, daar deze voor zuiver water ligt bij 880 cm³.

Verwerken we 100 liter NaOH-oplossing per uur, dan zou de toe te voeren hoeveelheid CO₂ wisselen van 7,2 - 18,3 cm³ per seconde, wat een goed te regelen stromingssnelheid bleek. De regeling van de hoeveelheid gas bleek steeds afhankelijk van de druk, waaronder het gas naar de regelaar werd toegevoerd. De regeling is dus alleen goed mogelijk, wanneer deze druk goed constant gehouden kan worden en daarvoor is dan ook een extra butagas-ventiel nodig. Voor de regeling zelf kunnen we gebruik maken van de z.g. drukdoos, waarmee de gasdruk na dit apparaat bepaald wordt door verandering van het gewicht, dat op de regelpomp wordt geplaatst. De benodigde sinusvormige veranderingen

van dit gewicht, kunnen worden teweeggebracht met een sinusgenerator, bestaande uit een via een tandwielkast door een electromotor aangedreven wiel, waarop met te variëren excentriciteit een knop is aangebracht, die een staaf heen en weer beweegt, zoals bij een kruk-drijfstaangmechanisme, zodat de bewegingen van deze staaf sinusvormig geschieden. Deze wordt dan aan de regelknop van de drukdoos bevestigd via een ^{schroef}spiraalveer, waardoor de uitwijking van de staaf wordt omgezet in een lineair daarmee veranderende kracht op de regelknop. Daar in een lange gasleiding van de drukdoos naar het reactievat de amplitude van de sinusvormig toegevoerde gasstroom zou verzwakken, dient deze zo klein mogelijk van inhoud te zijn. Daarom is voor het meten van de hoeveelheid doorstromend gas dan ook gedacht aan een flowmeter, bestaande uit een capillair, waarbij het verschil van de gasdruk er voor en er na een maat is voor de hoeveelheid doorstromend gas.

Om de stromingssnelheid van de NaOH-oplossing beter constant te krijgen dan tot nog toe het geval was bij het gebruik van een door een electromotor aangedreven schottenpomp, zouden we de voorraadtank op een hogergelegen bordes kunnen plaatsen of op de tank een constante druk kunnen zetten en de hoeveelheid NaOH alleen door een afsluiter regelen. *As needs further work.*

Tenslotte zouden we aan de pH-meter enige voorzieningen kunnen treffen in verband met het feit, dat we in geaarde leidingen meten. De mogelijkheid bestaat dan namelijk, dat er via een van de vele soms niet ideale isolaties tussen een onderdeel van de pH-meter en het geaarde chassis niet gewenste circuits tot stand komen, die de pH-meting beïnvloeden. We zouden daartegen een metalen afschermkast om de pH-meter moeten bouwen, die

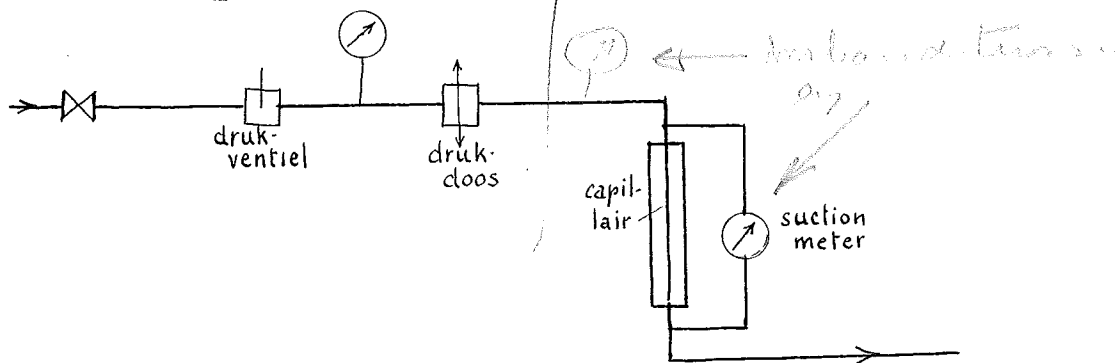
moet worden geaard, doch van het huidige chassis met kast door polystyreen wordt geïsoleerd.

Is, maar de rest van de installatie is niet geïsoleerd.

3. Experimenteel gedeelte

Allereerst werd getracht aan de aanwezige opstelling van Wervers enige metingen te doen, waarbij echter geen meetresultaten konden worden verkregen, ook niet na enkele minder ingrijpende veranderingen in de opstelling. O.A. is getracht op de Brown Elektronik, die was aangesloten op de output van de pH-meter een titratiekromme te doen ontstaan door bij een constante NaOH-stroom de hoeveelheid toestromende CO₂ lineair met de tijd te laten toenemen. Ook dit bleek niet mogelijk, waaruit geconcludeerd kan worden, dat de reproduceerbaarheid van de installatie zeer gering moet zijn geweest.. De verschillende bronnen van fouten werden opgespoord, wat tot de in de inleiding genoemde conclusies aanleiding gaf.

Voor de controle van de apparatuur, die diende voor het regelen van de CO₂-toevoer werd de volgende opstelling gebruikt:



Allereerst werd nagegaan in hoeverre en bij welke druk de hoeveelheid doorstromend gas evenredig was met de kracht op de regelknop van de drukdoos. Dit werd gedaan bij verschillende drukken aan de ingang van de drukdoos, die op de ervoor geplaatste manometer werden afgelezen.

De gebruikte differentiaalmanometer was niet geijkt op

de absolute waarde van de schaalverdeling, daar het hier slechts ging om de controle op de evenredigheid van de kracht op de drukdoos en de doorstromende hoeveelheid, die in eerste instantie recht evenredig werd verondersteld met de uitslag van de manometer, doch later via deze manometeruitslag werd bepaald. Als manometer werd gebruikt een suction-manometer, afkomstig uit een vliegtuig.

De resultaten hiervan waren als volgt:

Gewicht op drukdoos in g	Standen van de manometer bij een druk voor de drukdoos van:						
	3,75 ato	3,50 ato	3,25 ato	3,75 ato	2 ato	1,25 ato	0,5
500	0,8	0,8	0,8	1,0	1,7	2,2	2,6
700	1,2	1,3	1,3	1,8	2,4	2,9	3,4
800		1,6	1,6	2,2	2,8	3,3	3,8
1000	1,9	2,2	2,5	2,9	3,5	4,0	4,5
1200	2,3	2,6	3,2	3,6	4,2	4,8	5,4
1500	3,0	3,6	4,3	4,8	5,4	5,9	6,6
1700	3,6	4,4	5,0	5,5	6,2	6,7	7,4
2000	4,4	5,4	6,1	6,6	7,4	8,0	8,7
2200	5,2	6,0	6,9	7,4	8,2	8,8	9,4
2500	6,3	7,2	8,2	8,7	9,5	10,0	10,5
2700	6,9	8,1	9,0	9,5	10,2		
2800		8,7		9,9			

Deze waarden zijn in grafiek III uitgezet en hieruit kunnen we dus concluderen, dat de werking van de drukdoos als lineair kan worden beschouwd, als de begindruk niet hoger is dan 3 ato.

Vervolgens is experimenteel bepaald welke lengte en binnendiameter van de capillair geschikt waren om bij een drukverschil, dat gemeten werd bij maximale uitslag van de flowmeter voldoende

*perklasif?
pro 500 g*

CO₂-doorstroming te krijgen voor de in de inleiding besproken hoeveelheden toe te voeren CO₂-gas.

Daartoe werd bij drie verschillende capillairen de schaal van de flowmanometer geijkt op het aantal cm³ gas, dat per 10 na het ^{Dee} capillair werd opgevangen. Daar de hoeveelheden gas te klein waren voor de ter beschikking staande rotameters en te groot voor een gasburet, werd het gas, waarvoor bij de inleidende experimenten steeds lucht werd gebruikt in een omgekeerd maatglas boven water opgevangen en zo bepaald bij verschillende standen van de manometer. Deze standen konden worden ingesteld door verandering van het gewicht op de knop van de drukdoos. De tegendruk, dat is hier dus de waterhoogte boven de uitstroomopening werd voortdurend constant gehouden en bedroeg 25 cm H₂O.

	cm ³ gas uitstromend in 10 sec.								
Stand meter:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Capillair I	40	64	84	102	118	133	143	149	155
" II	46	76	100	119	135	151	164	177	189
" III	50	80	105	123	150	170	186	200	215

Wanneer we dit grafisch uitzetten (grafiek IV), blijkt, dat het verloop niet zuiver lineair is bij de beschouwde capillairen, althans niet in het gebied, dat we voor de experimenten nodig hebben, n.l. van 73 - 185 cm³ per 10 sec.

Capillair III voldeed het beste en zou te gebruiken zijn.

Er is afgezien van de berekening van de stroming door deze capillairen, omdat de gegevens over deze capillairen moeilijk zo exact te verkrijgen zijn als hiervoor wel nodig is. De diameter b.v. moet zo precies mogelijk bekend zijn, daar deze in de formule van Poiseuille tot de vierde macht voorkomt. Het was in dit geval

eenvoudiger dit experimenteel te bepalen, echter rekening houdend met de resultaten van een grove berekening van de maten der capillairen. Onder de gegeven omstandigheden moet $\frac{1}{r^4}$ van de orde van grootte zijn van 7×10^4 . *Overheden?*

De capillair moet echter niet een zodanige lengte (1) hebben, dat we in het gebied van de overgang van laminaire stroming in turbulente stroming terecht komen, daar er dan bij $Re = 2000$ een knik in de grafiek zal optreden.

4. Bespreking

Het onderzoek is op dit punt afgebroken. Er is dus nog niets bekend over de resultaten, die de voorgestelde veranderingen op de metingen zouden hebben.

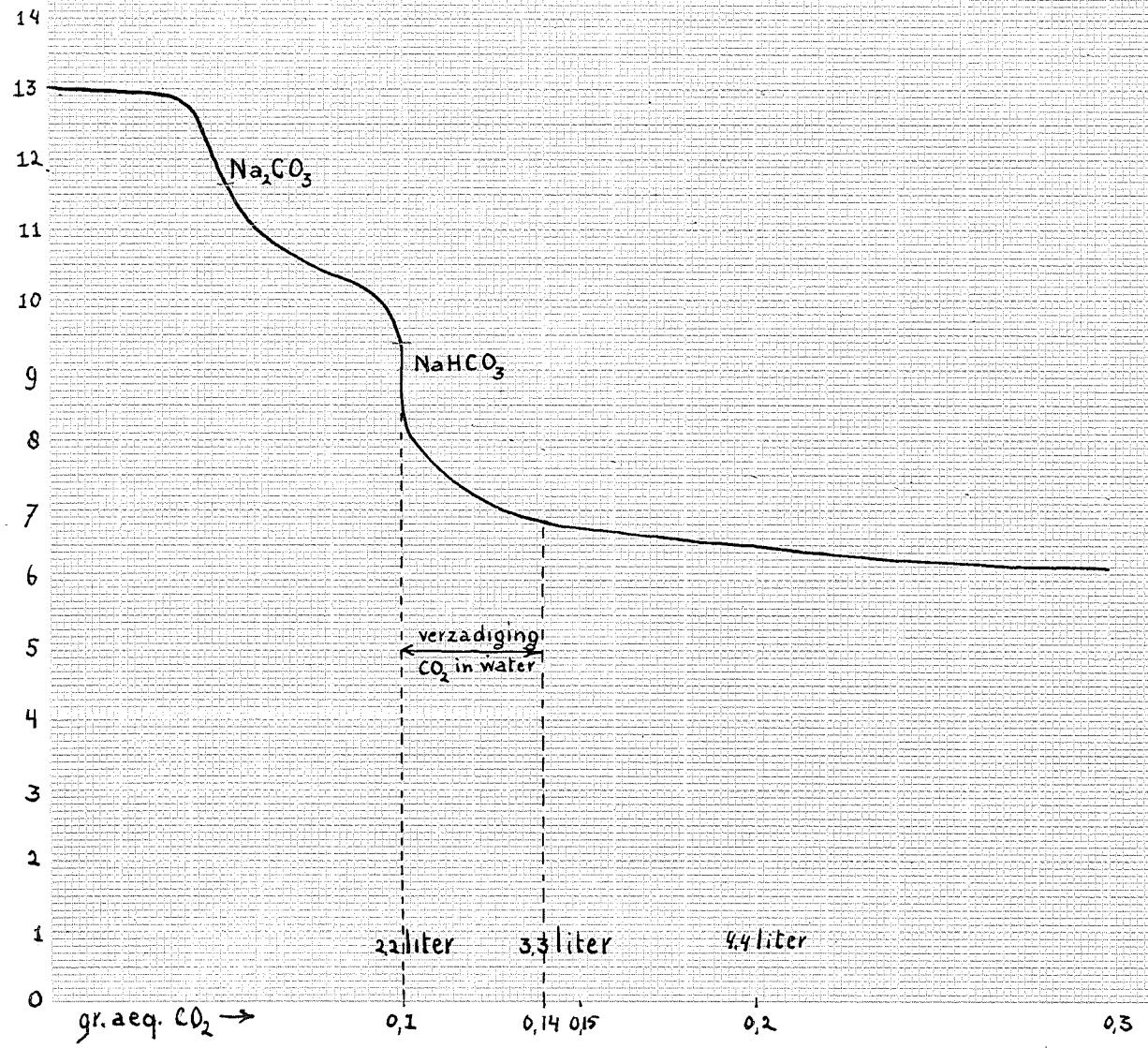
In de inleiding is reeds aangegeven hoe dit onderzoek verder zou kunnen worden voortgezet. Men zal echter bij pH-regelproblemen steeds sterk rekening dienen te houden met het verloop van de titratiekrommen en dus met de alkaliteit van de oplossing, waarin wordt gewerkt, daar dit voor de regelmogelijkheden van doorslaggevende betekenis is. In gebufferde oplossingen, waarin de pH dus geen steil verloop heeft, is de regeling het eenvoudigst te verwezenlijken. In een steil stuk van de titratiekromme, zoals bij sterke zuren en basen voorkomen, is een effectieve regeling van de pH niet exact mogelijk.

Litt.: 1) A.L.Chaplin:"Some applications factors affecting the regulation of pH in industry", Instruments, July-Dec.1949.
2) J.Boeke:"Voorzorgen bij pH-metingen", Chemisch Weekblad 46, no 52, 929 (1950).

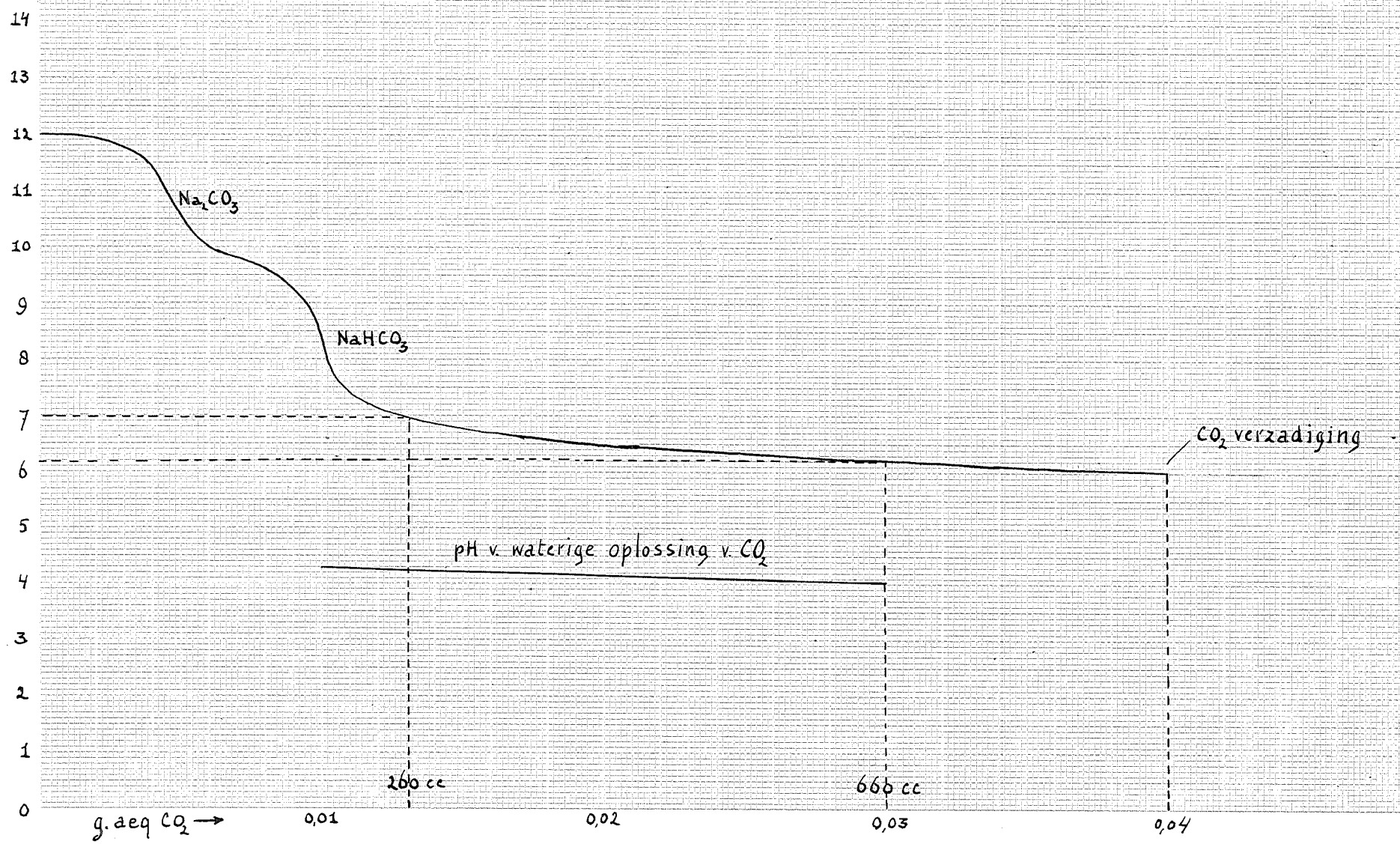
Men zou van twee oplossingen met weinig geleidelijk gebieden de titratiekrommen...

1 liter 0,1 N NaOH met CO₂-gas.

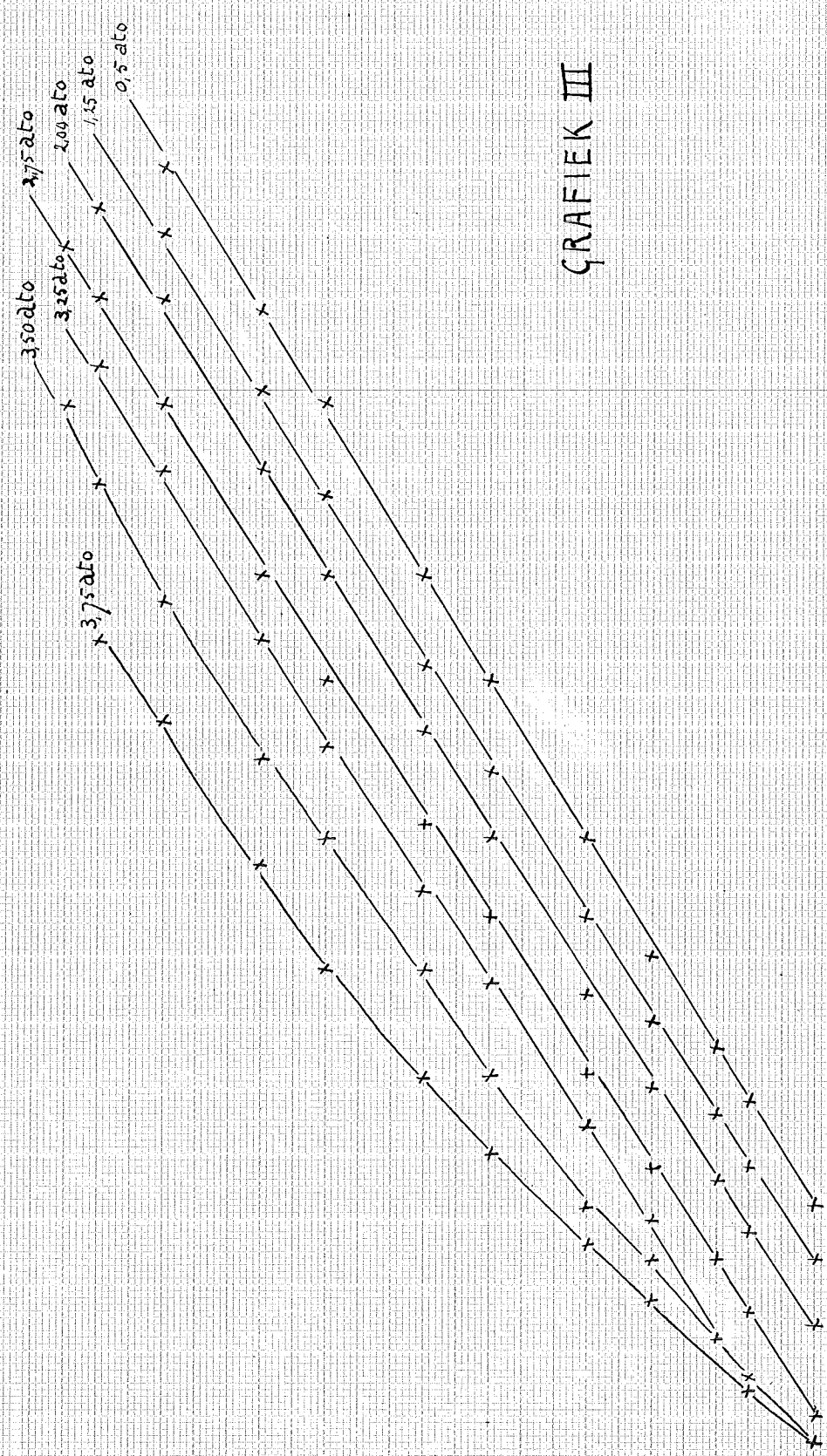
GRAFIEK I



GRAFIEK II



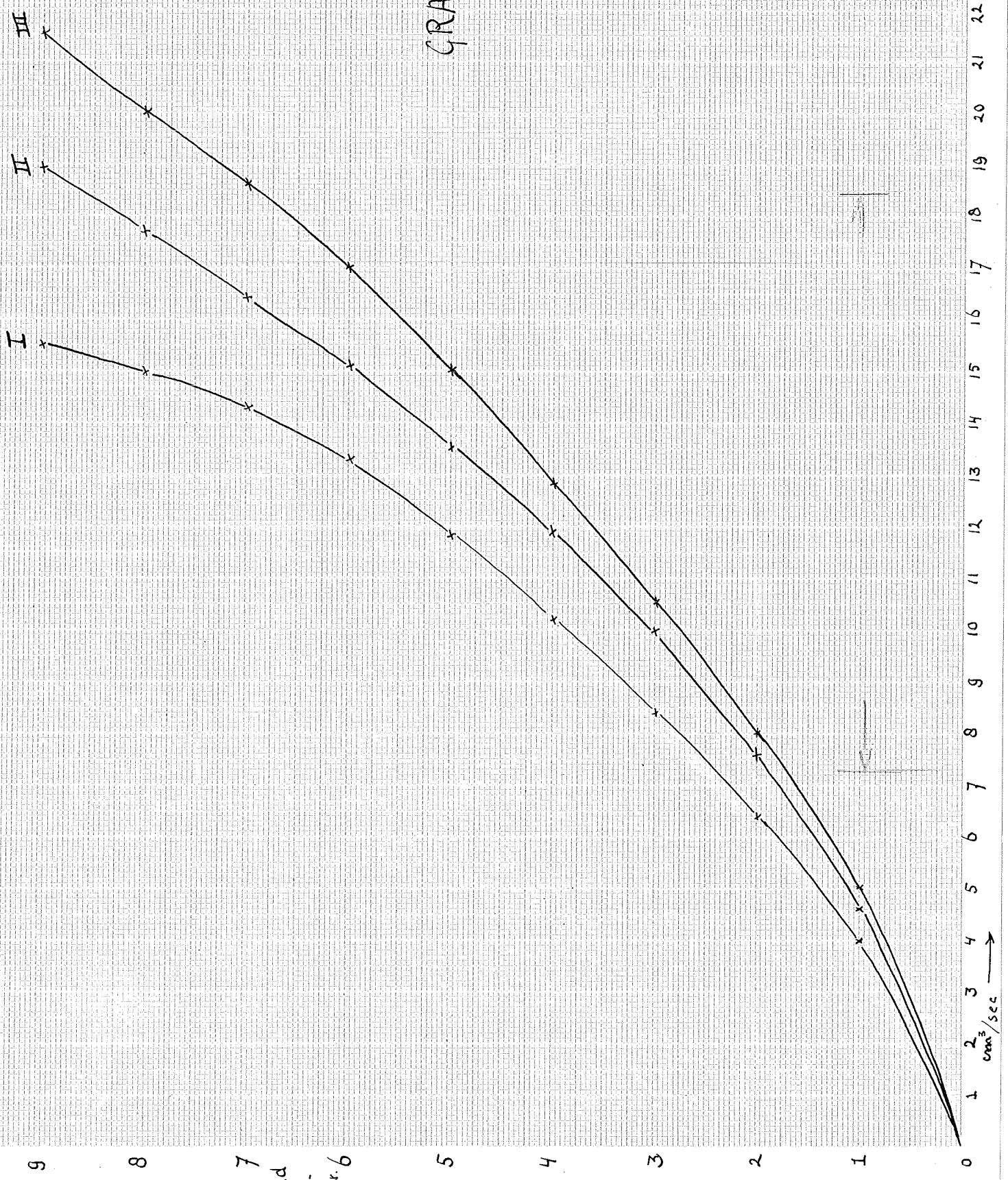
wicht
p
ruk
000
00



GRAFIEK III

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 → stand meter.

GRAFIEK IV



↑ 7
and
low
refer. 6

20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

cm³/sec →

26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

