

冶金工业技术革新资料



第 18 号

PH值自动测量与调节

株洲冶炼厂

冶金工业出版社

冶金工业技术革新资料

第 18 号

PH值自动测量与调节

株洲冶炼厂

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/32 印张 7/8 字数 16 千字

1976年 10 月第一版 1976年 10 月第一次印刷

印数 00,001~5,700 册

统一书号: 15062·3272 定价 (科一) 0.05元

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

PH值自动测量与调节

在湿法炼锌中，矿浆和溶液的PH值是最重要控制的工艺参数之一。PH值自动测量与调节常常是实现湿法冶金自动化必不可少的条件。近年来，我厂广大职工，在批林批孔运动的推动下，以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，坚持“独立自主、自力更生”的方针，大搞技术革新和技术改造，首先实现了“锌电解液冷却工序循环水PH值的自动测量与报警”，接着又实现了锌连续浸出中的酸性浸出系统PH值自动测量与调节，并准备应用到中性浸出系统，以使锌连续浸出过程逐步实现自动化。遵照伟大领袖毛主席关于“要认真总结经验”的教导，为了与兄弟厂交流经验，现将我厂实现锌电解液冷却工序循环水和锌连续浸出中的酸性浸出系统的PH值自动测量与调节的点滴经验介绍如下。

一、PH 值的自动测量

PH 值是溶液（或矿浆）酸碱度的指标，其值为溶液中氢离子浓度 $[H^+]$ （确切地说，为氢离子活性浓度 a_{H^+} ）的负对数：

$$PH = -\lg [H^+] \quad \text{或} \quad PH = -\lg a_{H^+}$$

目前在工业中，多采用电位法来连续自动测量溶液的 PH 值，即在被测溶液中加入电极使之组成电池，将被测溶液酸碱度转换为电池电动势。通常以玻璃电极作为测量电极，以甘汞电极作为参比电极，这一对电极插入被测溶液中组成下列全电池：

玻璃电极 | 被测溶液 || 盐桥溶液 | 甘汞电极
电极系统示意图如图 1 所示。

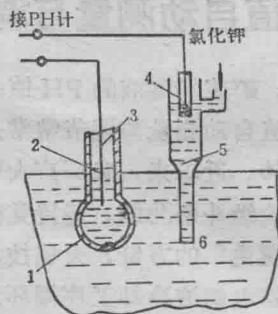


图 1 电极系统图

- 1—玻璃电极的敏感玻璃球泡； 2—玻璃电极的内溶液；
3—玻璃电极； 4—甘汞电极； 5—氯化钾盐桥； 6—盐桥的接液部

从图 1 可看出，全电池的电动势由以下几部分组成：

内电极 | 内溶液 | 玻璃膜 | 被测溶液 || 盐桥溶液 | 外参比电极

$$E_i \quad E_{ib} \quad E_a \quad E_{PH} \quad E_j \quad E_e$$

$$\text{则} \quad E = -E_i - E_{ib} - E_a + E_{PH} + E_j + E_e \quad (1)$$

式中: E ——电池的电动势;

E_i ——玻璃电极的内电极电位;

E_{ib} ——玻璃膜在内溶液中产生的电位;

E_a ——玻璃膜的不对称电位;

E_{PH} ——玻璃膜在被测溶液中产生的电位;

E_j ——盐桥溶液与被测溶液间的液接界电位;

E_e ——外参比电极电位。

(1) 式中的 E_i 、 E_{ib} 、 E_a 、 E_j 、 E_e 在一定条件下为定值, 以 E_0 代表这些定值之和, 则

$$E = E_0 + E_{PH} \quad (2)$$

(2) 式表明, 电池电动势 E 在一定条件下随被测溶液的 PH 值而变, 测量时通过仪表内的“定位调节器”产生一定的电压降来抵消式中的 E_0 , 使仪表显示 E_{PH} 。由于玻璃电极具有氢电极性能, 根据伦斯特公式:

$$\begin{aligned} E_{PH} &= \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \\ &= 2.303 \frac{RT}{nF} \lg a_{H^+} \\ &= -2.303 \frac{RT}{nF} PH \end{aligned} \quad (3)$$

式中: R ——气体常数 = 8.314 焦耳/克分子 · °K;

(或 库伦 · 伏/克分子 · °K)

F ——法拉第常数 = 96500 库伦;

T ——被测溶液绝对温度, 其值为 $(273^\circ + t^\circ)K$;

n ——氢电极反应得失电子数，其值为 1。

考虑到参比电极电位、液接界电位、不对称电位等在一定条件下为定值，若外界条件改变则这些电位也将有所变化。例如，温度的影响比较明显，更换玻璃电极后不对称电位也发生变化。为了消除外界条件变化引起的测量误差，可采用相对测量法，即以标准缓冲溶液作 PH 测量标准，用仪表在同样的外界条件下，先测出电极组在 PH 值已知的标准溶液中的电动势，再测出在被测溶液中的电动势，从两次测量的电势差得知被测溶液的 PH 值。

设先测标准溶液得电势 E_s ：

$$E_s = E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{PH}_s \quad (4)$$

再测未知溶液得电势 E_x ：

$$E_x = E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{PH}_x \quad (5)$$

(5) - (4) 得：

$$E_x - E_s = -2.303 \frac{RT}{F} (\text{PH}_x - \text{PH}_s) \quad (6)$$

由 (6) 得：

$$\begin{aligned} k &= \frac{E_x - E_s}{\text{PH}_x - \text{PH}_s} = -2.303 \frac{RT}{F} \\ &= -(54.19 + 0.198t) \text{ 毫伏/PH} \end{aligned} \quad (7)$$

式中： t ——被测溶液温度 $^{\circ}\text{C}$ ，表示被测溶液的 PH 值改变 1 时电动势的改变量；

k ——玻璃电极的理论电化转换系数，显示仪表就是根据此系数值来刻度的。

考虑到玻璃电极的实际转换系数 ($\Delta E/\Delta PH$) 不完全与理论值一致, 一般略低于理论值。为了消除电极转换系数的误差, 工业酸度计还设计了一种“范围调节器”, 并用两种标准缓冲溶液来校准仪表, 这样不但消除了不对称电位等的影响, 也消除了电极转换系数和理论偏差的影响, 使溶液 PH 值测量得准确。综上所述可知, 工业 PH 计包括 PH 发送器(电极级) 及转换显示仪表两大部分, 现介绍如下:

1. PH 发送器

工业 PH 发送器就是将前述电极适当组装, 使之能在工业生产条件下应用, 因此须采取防潮、防酸、抗干扰、防碰撞保持良好绝缘等措施。在某些场合下, 还需增加电极自动清洗装置。我厂根据不同对象分别采用沉入式发送器和沉入清洗式发送器。为使发送器轻便易于更换电极, 特将玻璃电极与甘汞电极装成两个独立的单元, 组合使用, 这样不仅便于测量和维修, 而且保证了电极的绝缘良好, 其结构详见图 2。

由于玻璃电极在循环水及 1 号酸浸液 ($PH < 1.5$) 中长期使用后并不积垢, 故不须使用带清洗装置的发送器。但在其他锌浸出液中玻璃电极很易积垢, 妨碍测量, 必须使用带自动清洗装置的发送器。目前所用的自动清洗装置是机械式的, 即在发送器的接线盒上固定一只小电动机, 通过偏心轮及长拉杆, 带动套在玻璃电极上的耐酸胶刷, 以每分钟 5 转左右的速度刷洗电极的测量部分, 此法能在一定程度上消除积垢, 使 PH 连续测量成为可能。为了更好的清洗电极, 采用超声波自动清洗装置, 其效果会更好。

PH 发送器内的玻璃电极有不同型号规格, 视被测溶液的温度、压力、PH 范围和是否需要自动清洗等, 根据情况选择使用。我厂各测点使用的玻璃电极型号列举于表 1。

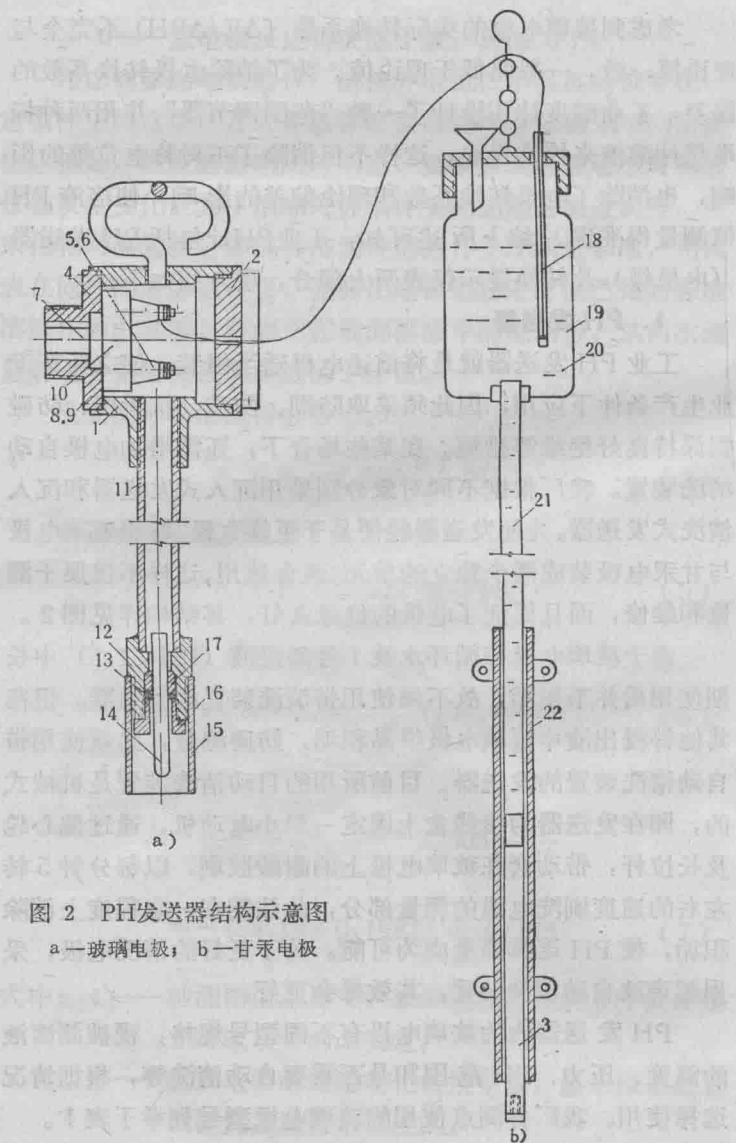


图 2 PH发送器结构示意图

a—玻璃电极；b—甘汞电极

PH发送器结构明细表

标号	名 称	规 格	数 量	材 料	备 注
1	接线盒		1	铝或铜	
2	后盖		1	铝或铜	
3	盐桥接液部		1	有机玻璃	
4	插座固定件	插座固定件	1	有机玻璃	
5	圆头螺钉	圆头螺钉	2	铜	
6	垫圈	M6	2	A。	
7	插座		1		外购件
8	圆头螺钉	M2.5 × 15	4	铜	
9	垫圈	M2.5	4	A。	
10	接线板		1	聚四氟乙烯	
11	钢管	φ 20/15		不锈钢	长度视具体情况而定
12	压紧座		1	不锈钢	
13	压紧垫圈		1	不锈钢	
14	玻璃电极		1		外购件
15	保护罩		1	不锈钢	
16	压紧帽		1	不锈钢	
17	橡皮圈		1	橡胶	
18	甘汞电极		1		外购件
19	塑料瓶		1		外购件
20	氯化钾溶液	饱和			
21	软塑料管	φ 10/φ 8	1.5米		
22	定位套管	½"		不锈钢	

表 1 玻璃电极选用情况

测量对象		被测溶液情况	配用玻璃电极				
			型号	适用温度, °C	零电位 PH	球泡形状	发送器形式
锌电解液冷却	循环水	PH5~8; 温度约40℃; 较洁净、不易污染电极	302-7	0~60	7	球形	一般
锌浸出	1号酸性浸出液	PH 1~1.5; 温度约为75℃; 为含酸高的矿浆, 电极不积垢	303-2	20~95	2	球形	一般
	2号酸性浸出液	PH约为2.5; 温度约75℃; 矿浆状, 电极易积垢	307-2	20~95	2	圆柱形	清洗式
	中性浸出液	PH约为5.3; t=60℃; 矿浆状, 电极很易积垢	307-2 307-7	20~95	2或7	圆柱形	清洗式

注: 发送器内的甘汞电极直接插在饱和氯化钾盐桥上部瓶中, 对甘汞电极外形结构无特殊要求。

我厂锌浸出液及循环水在连续性生产中温度一般恒定, 因此 PH 发送器不必安装温度补偿电阻, 可更简化一些。如被测溶液温度有较大幅度波动, 则须在发送器中加一温度补偿电阻和电极组一同插入被测溶液。此电阻接在显示仪表的反馈回路上, 其阻值随被测溶液温度而改变, 以补偿玻璃电极转换系数随温度变化的影响。

对于循环水这样的测量对象, 沉入式发送器安装在水槽上, 没有必要采用特殊的采样措施。对于连续浸出中的浸出液, 则必须寻求便于测量的、有代表性的测点。浸出所产出的矿浆不断从一个浸出槽由空气提升至下一浸出槽。矿浆及酸液从槽顶加入, 致使上层溶液很不均匀, 若PH发送器直接插入槽内测量, 一则代表性差, 二则发送器过长且十分笨重, 因此特制了一只不锈钢取样漏斗, 安装在浸出槽的空气

扬液管上进行连续取样，比较适用。其装置见图3。

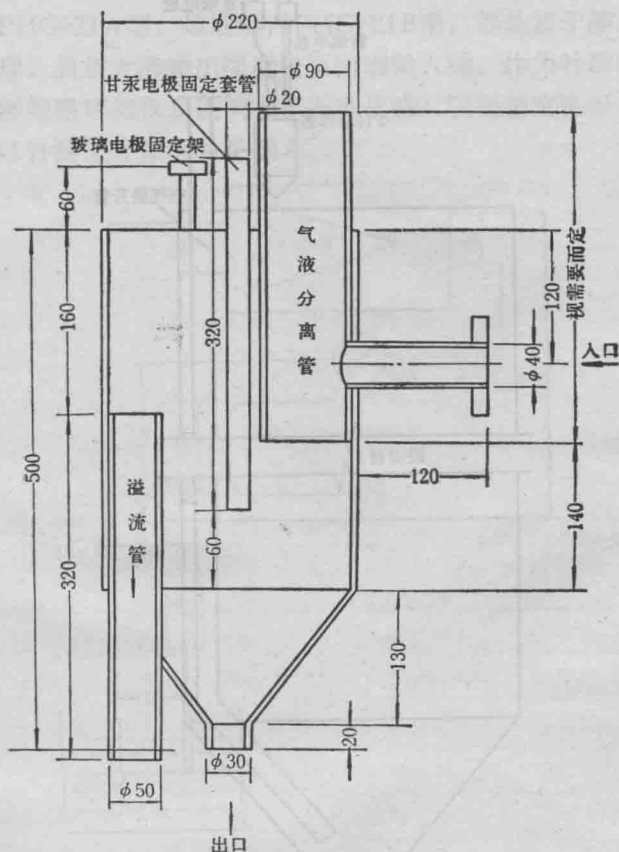


图3 PH取样器结构图

2. 工业用PH计

工业用PH计测量PH发送器的电势信号，以指示被测溶液的PH值。其输出信号范围为0~10毫安，老型号PH计为0~5毫安，可以与记录仪表和调节器配合使用。由于玻璃电

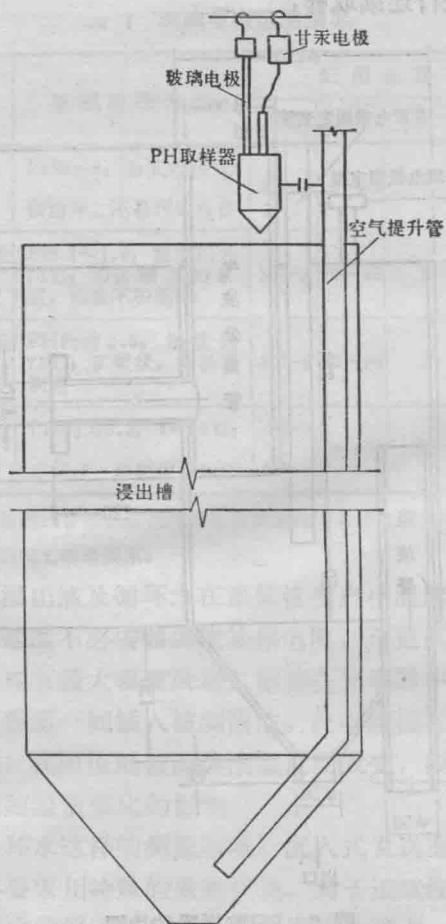


图 4 PH测量安装示意图

极的内阻很大 (50~500 兆欧), 电极系统不允许通过大于 10^{-12} 安培电流, 否则在高内阻的发送器上产生的电压降会引起显著的测量误差。工业用 PH 计实际上就是高阻转换器,

我国制造的工业PH计最初为雷磁300型，后来生产 PHG-11型及PHG-21A型，最近生产PHG-21B型，都是基于静态补偿原理，将放大器输出深度负反馈到输入端，作为补偿电势（详细线路请阅仪表说明书，在此从略），因而稳定性好。工业 PH 计的工作原理参见图 5。

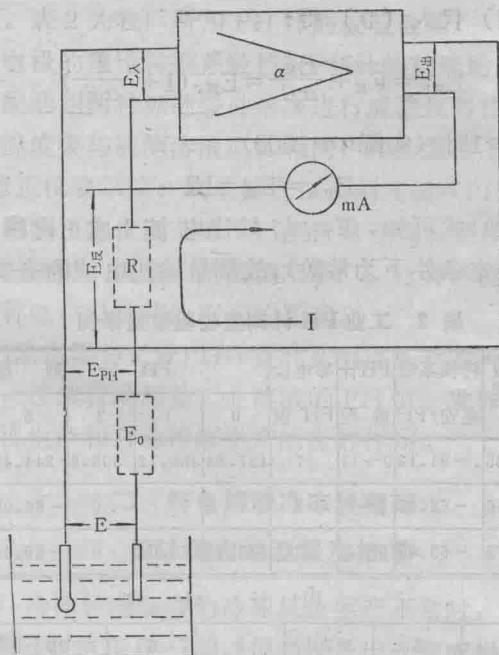


图 5 工业PH计的工作原理图

E —PH计输入电压； E_{PH} —反映溶液PH值的输入电压分量；
 E_0 —定位调节器； $E_{反}$ —反馈电压； E_{λ} —放大器净输入电压；
 $E_{出}$ —放大器输出电压； R —反馈电阻（范围调节器）； α —放大器的放大倍数

工业 PH 计的工作原理如下：

$$E = E_0 + E_{PH} \quad (8)$$

$$E_{PH} = E_{反} + E_{入} \quad (9)$$

$$E_{入} = E_{PH} - E_{反} \quad (10)$$

$$\text{而} \quad E_{入} = \frac{E_{反}}{\alpha\beta} \quad (11)$$

式 (11) 中 β ——反馈系数。

以 (11) 代入 (9) 得:

$$E_{PH} = E_{反} + \frac{E_{反}}{\alpha\beta} = E_{反} \left(1 + \frac{1}{\alpha\beta}\right)$$

当 $\alpha\beta \gg 1$ 时 (实际 $\alpha \gg 1000$)

$$\text{则} \quad E_{PH} = E_{反} = IR \quad (12)$$

由 (12) 式可知, E_{PH} 与 输出电 流 I 成正比线性关系 (因 R 在一定条件下为常数), 故测量输出电流的毫安表直接

表 2 工业 PH 计刻度校验数据举例

测 量 对 象	溶 液 温 度 ℃	转换系数 毫安/PH	PH计 量 程	零电位 PH 值	PH 计 刻 度				
					0	1	2	3	4
循环水	约为35	-61.12	0~11	7	427.84	366.72	305.6	244.48	183.36
中性浸 出 液	约为60	-66.07	2~7	2			0	-66.07	-132.14
酸性浸 出 液	约为75	-69.04	0~4	2	138.08	169.04	0	-69.04	-138.08
测 量 对 象	PH 计 刻 度								
	5	6	7	8	9	10	11		
循环水	122.24	61.12	0	-61.12	-122.24	-183.36	-244.48		
中性浸 出 液	-198.21	-246.28	-330.35						
酸性浸 出 液									

注: 调校时采用两点法, 即输入刻度起点电势调整“定位调节器”, 输入刻度终点电势调整“范围调节器”, 由于刻度线性好, 校准两点后, 中间各点就能符合要求。

用 PH 值来刻度。

仪表的刻度范围，可根据被测溶液 PH 值的变化范围适当选择或自行调整。当被测溶液温度为一定时，按 (7) 式计算出被测溶液温度下的理论转换系数。根据此转换系数和配用电极的零电位 PH 值，就可以求出 PH 计刻度各点的输入电势值。表 2 为我厂所用 PH 计的校验数据。

按电极的理论转换系数校好 PH 计的刻度后，还应与 PH 发送器配套用两种标准缓冲溶液进行成套仪器校验。此时标准溶液温度要与被测溶液温度相同，按此温度下标准溶液的 PH 值修正仪表示值：测量接近仪表刻度起点 PH 值的标准溶液时，调整“定位调节器”；测量接近仪表刻度终点 PH 值的标准溶液时，调整“范围调节器”。这样才能消除玻璃电极不对称电位以及其他因素的影响。

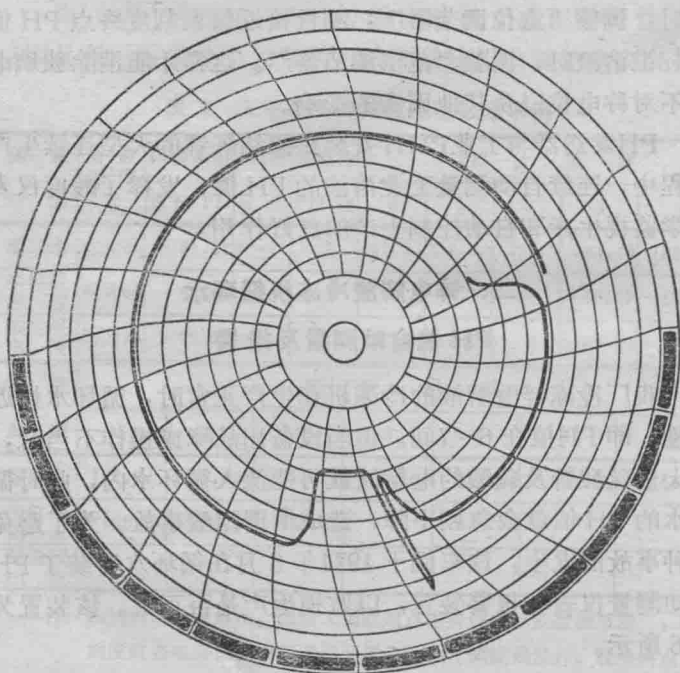
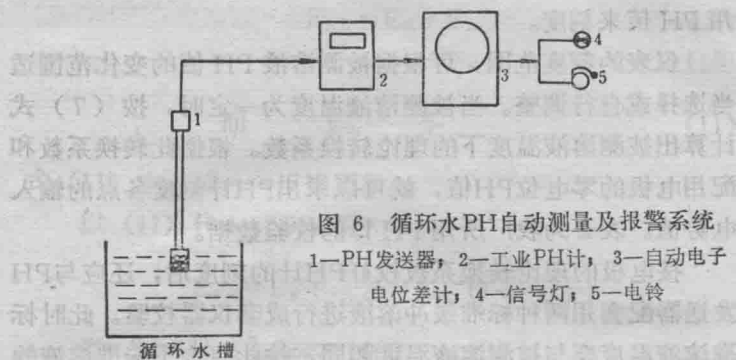
PH 发送器与工业 PH 计安装在湿法炼锌的大型连续生产过程中，连续自动测量工业溶液的 PH 值，发挥了酸度仪表科学监视生产和自动控制生产的良好作用。

二、锌电解液冷冻机循环水

PH 值自动测量及报警

我厂冷冻锌电解液的冷冻机在生产正常时，循环水接近中性，即 PH 值在 6~7 间。但当设备出故障或操作不当时，含大量硫酸锌及硫酸的电解液就可能流入循环水内，此时循环水的 PH 值就会急剧下降，造成所谓跑酸事故。为了避免这种事故的发生，该车间于 1971 年 8 月在循环水安装了 PH 自动测量仪表与报警装置，以监视生产是否正常。该装置为图 6 所示。

为了自动记录 PH 值的变化并及时发生报警，将循环水



PH值指示仪表输出的低电压直接输入到WY-101型（或类似新型号）电子记录仪上，记录仪直接对气电转换装置。当环境水的PH值发生变化时，记录仪上电压亦相应变化，从而记录仪便产生工人记录的水质变化曲线。

1. 由于水质变化，PH值变化的记录曲线：图1-5 的曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

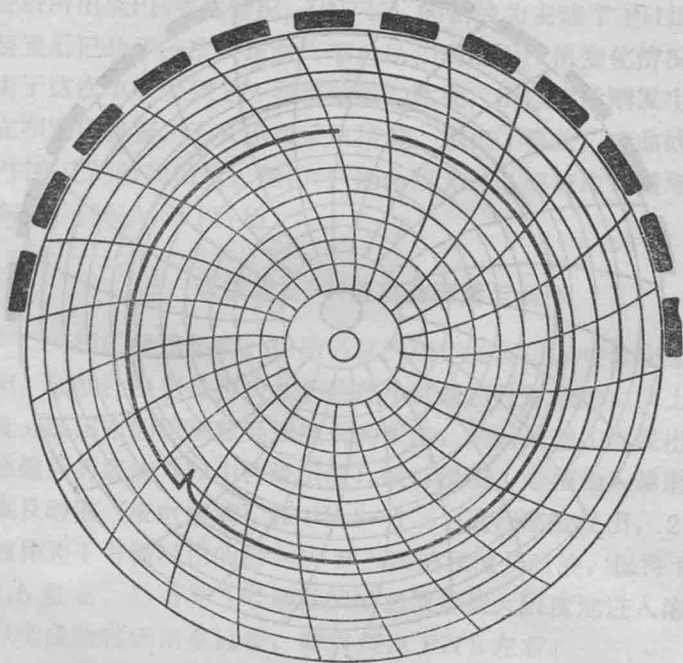
图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。



b)

根据水质变化，记录仪上记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。

图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线，图中曲线为水质变化时记录曲线。