

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВ В СИСТЕМЕ ПРОИЗВОДСТВ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

От применения средств аналитического контроля микропримесей или основного компонента газов, получаемых на установках разделения воздуха, зависит оптимизация технологического процесса и как следствие сортность выпускаемой продукции.

В этой связи для измерения влаги, кислорода, водорода и азота в продуктах разделения воздуха могут применяться приборы, разработанные и серийно выпускаемые ООО "Ангарское-ОКБА".

Для измерения влаги в газах предназначены автоматические непрерывного действия кулонометрические гигрометры типа "Байкал" в общепромышленном и взрывозащищенном исполнении. Принцип действия гигрометров основан на измерении тока электролиза извлеченной влаги из точно дозируемого потока анализируемого газа с помощью кулонометрической ячейки. [1]

Кулонометрическая ячейка представляет собой стеклянный цилиндрический стержень во внутреннем канале которого расположены родиевые электроды.

Между электродами нанесена пленка пятиоксида фосфора, являющаяся высокоэффективным сорбентом влаги. При прохождении анализируемого газа через внутренний канал кулонометрической ячейки пленкой извлекается влага (образуется фосфорная кислота) и под действием приложенного к электродам постоянного напряжения происходит ее электролиз.

При постоянном расходе газа согласно закону Фарадея величина тока электролиза является мерой концентрации влаги в анализируемом газе.

Концентрация влаги определяется по формуле:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{Q \cdot n \cdot F}, \quad (1)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - концентрация влаги, г/см³

I - ток электролиза, А

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ - молекулярная масса воды, г

Q - расход газы через кулонометрическую ячейку, см³/сек

n - число элементарных зарядов, необходимых для разложения одной молекулы воды

F - число Фарадея

Этот метод измерения реализован в кулонометрических гигрометрах "Байкал-5Ц" и "Байкал -2ВМ";

Гигрометр БАЙКАЛ-5Ц выполнен в общепромышленном исполнении, измеряет влагу от 0 до 2000 ppm, имеет основную приведенную погрешность $\pm 2,5\%$; $\pm 4\%$ и 6% в зависимости от нормирующего значения. Давление анализируемого газа от 200 до 1000кПа.

Гигрометр БАЙКАЛ-2ВМ состоит из двух блоков: датчика и блока измерений. Датчик выполнен во взрывозащищенном исполнении и имеет маркировку 1E_xdIICT1, блок измерения имеет общепромышленное исполнение. Предел измерений объемной доли влаги от 0 до 1000 ppm., основная приведенная погрешность $\pm 2,5\%$; $\pm 4\%$ и $\pm 10\%$ в зависимости от диапазона измерений. Гигрометры выпускаются с датчиком на разрежение, низкое и высокое давление.

Для измерения объемной доли кислорода в широком диапазоне концентраций используется метод, в котором в качестве датчика газоанализатора кислорода [2] применяется потенциометрическая твердоэлектродная ячейка (ПТЭЯ), выполненная в виде пробирки из циркониевой керамики, работающая при температуре от 600 до 700°C и обладающая кислородоионной проводимостью. Рабочей частью ПТЭЯ является доньшко, на которое с обеих сторон нанесены пористые металлические электроды из платины. Разность электродных потенциалов связана с парциальными давлениями кислорода в анализируемом газе и сравнительной среде формулой Нернста.

С наружной стороны ПТЭЯ омывается за счет естественной конвекции окружающим воздухом, который является сравнительной средой. Анализируемый газ, поступив в ПТЭЯ свободно входит в атмосферу, чем достигается равенство давлений анализируемого газа и сравнительной среды, в связи с чем отношение парциальных давлений в формуле Нернста можно заменить отношением концентраций. Таким образом, объемная доля кислорода в анализируемом газе может быть определена следующим образом:

$$C_x = C_o \cdot \text{EXP}\left(-\frac{4F \cdot E}{RT}\right) \quad (2)$$

где, C_x - объемная доля кислорода в анализируемом газе, %,

C_o - объемная доля кислорода в сравнительной среде, %,

$4 F$ - количество электричества, необходимо для электрической переноса 1 моля кислорода.

E - разность электродных потенциалов (ЭДС ПТЭЯ), В

R - газовая постоянная, Дж/моль·К

T - температура рабочей части ячейки, В.

Этот метод используется в газоанализаторе "ФЛЮОРИТ-Ц" который предназначен для измерения объемной доли кислорода в инертных газах и азоте. Газоанализатор имеет обыкновенное исполнение. Конструктивно состоит из двух блоков; датчика и блока измерений. Диапазон измерений от $1 \cdot 10^{-6}$ до 100%, основная относительная погрешность $\pm 4\%$; $\pm 6\%$ и $\pm 10\%$ в зависимости от диапазона измерений. Давление анализируемого газа от 4 до 600 кПа.

Для измерения концентраций "чистого" кислорода используется диффузионный амперометрический метод, с применением твердоэлектролитной ячейки (ТЭЯ), которая является первичным преобразователем газоанализатора. ТЭЯ включает в себя пробирку из твердого электролита на основе диоксида циркония с внутренним и внешним электродами из пористой газопроницаемой платины. К пробирке герметично подсоединен капилляр, выполненный из твердого электролита на основе диоксида циркония, который служит диффузионным барьером (сопротивлением) и омываемый потоком анализируемого газа (кислородом с примесями азота или аргона).

В рабочем режиме под действием напряжения, приложенного к электродам ТЭЯ кислород извлекается из внутренней (катодной) камеры и переносится через твердый электролит в окружающую среду, а в катодной камере накапливается азот или аргон. По мере накопления возрастает поток азота (аргона) направленный из катодной камеры ТЭЯ в анализируемый газ, и одновременно уменьшается встречный поток азота (аргона) из анализируемого газа. С течением времени устанавливается стационарное состояние, когда диффузионный поток азота (аргона) из катодной камеры ячейки становится равным потоку азота (аргона), поступающему в катодную камеру. При этом поток кислорода через диффузионный барьер в катодную камеру имеет постоянное значение. Ток, протекающий через ТЭЯ в процессе достижения стационарного состояния, изменяется, достигая при установлении стационарного состояния постоянного значения, называемого предельным диффузионным током.

Объемная доля кислорода в анализируемом газе связана с предельным диффузионным током соотношением:

$$C = 100[1 - \exp(-k \cdot I)] \quad (3)$$

где C – объемная доля кислорода в анализируемом газе, %;
 100 – коэффициент, позволяющий выразить объемную долю в процентах, %;
 k – коэффициент, зависящий от длины капилляра, диаметра его внутреннего канала, от рабочих условий ТЭЯ и коэффициента диффузии, $1/A$;
 I – предельный диффузионный ток, А.

Этот метод реализован в газоанализаторе ГИАЦИНТ, который предназначен для определения объемной доли кислорода в кислород-азотных и кислород-аргонных газовых смесях.

Газоанализатор предназначен для эксплуатации во взрывобезопасных помещениях и состоит из блока измерений и датчика.

Газоанализатор имеет следующие параметры:

- диапазоны измерений от 80 до 100 %, от 98 до 100 %;
- абсолютная погрешность:
 - для диапазона измерений 80...100% - $\pm 0,5\%$;
 - для диапазона измерений 98...100% - $0,1\%$;

- избыточное давление анализируемого газа на входе от 50 до 600 кПа.

Для одновременного измерения микроконцентраций влаги, кислорода и водорода в инертных газах и азоте используется способ, основанный на комбинированном применении кулонометрической и твердоэлектролитной ячеек [3].

Микроконцентрация влаги C_{H_2O} в анализируемом газе определяется по формуле (1).

Принцип измерений микроконцентраций кислорода и водорода в анализируемом газе основан на проведении каталитической реакции их взаимодействия в точно дозируемом потоке анализируемого газа, одновременном измерении количества образовавшейся в результате этой реакции влаги кулонометрической ячейкой и последующим определением остаточного количества непрореагировавшего компонента (кислорода или водорода) с помощью ТЭЯ, которая работает в кулонометрическом режиме (КТЭЯ). Конструктивно КТЭЯ выполнена аналогично ПТЭЯ, за исключением электродов, которые имеют значительно большую поверхность.

Микроконцентрация кислорода на основании закона Фарадея определяется следующим образом:

$$C_{O_2} = \frac{I \cdot M_{O_2}}{Q \cdot n \cdot F} \quad (4)$$

где C_{O_2} - концентрация кислорода, г/см³;

I – ток, протекающий через твердый электролит, А;

M_{O_2} - молекулярная масса кислорода, г;

Q – расход газа через КТЭЯ, см³/сек;

n – число зарядов в ионизированной молекуле кислорода;

F – число Фарадея.

При постоянстве расхода анализируемого газа Q , поддерживаемого с помощью регулятора перепада давления [4], мерой концентрации кислорода является ток, протекающий через КТЭЯ.

Физико-химические свойства твердого электролита позволяют использовать КТЭЯ и для измерения водорода. Измерение осуществляется за счет электролитического переноса через ячейку необходимого для титрования водорода количества кислорода в поток анализируемого газа, содержащего водород. Для подачи титранта – кислорода в поток анализируемого газа необходимо приложить напряжение к электродам КТЭЯ в полярности, противоположной режиму измерения кислорода. Признаком конца титрования служит установившийся ток переноса и резкое изменение электродвижущей силы (ЭДС). Зависимость ЭДС от количества титранта имеет характерный для кривой титрования резкий скачок изменения напряжения вблизи точки эквивалентности, т.е. точки, в которой состав реагирующих компонентов соответствует стехиометрическому соотношению продуктов реакции. В момент перехода через точку эквивалентности ЭДС ячейки изменяется на сотни милливольт. Это обстоятельство позволяет судить не только о конце титрования, но и дает возможность использовать ячейку в режиме автоматического самотитрования.

Исходя из изложенного, микроконцентрация водорода может быть определена следующим образом:

$$C_{H_2} = \frac{22400 \cdot \mathcal{E} \cdot I}{F \cdot M_{O_2} \cdot Q \cdot x} \quad (5)$$

где C_{H_2} - концентрация водорода, г/см³;

22400 – объем моля газа, см³;

\mathcal{E} – грамм-эквивалент кислорода, г;

I – ток, протекающий через твердый электролит в режиме титрования, А;

x – стехиометрический коэффициент реакции окисления восстановителя.

Электрическая схема построена таким образом, что по двум токоизмерительным приборам, используя две кулонометрические ячейки, реактор, КТЭЯ, три источника постоянного напряжения и два развязывающих диода можно определить микроконцентрации кислорода и водорода по одному каналу измерений.

Данный способ реализован в газоанализаторе ОНИКС. Считывание данных об объемных долях влаги, кислорода и водорода по цифровому табло производится выборочно по желанию оператора нажатием соответствующей кнопки переключателя режима измерений. При этом выбор области измерений каждого компонента производится автоматически. Выходные сигналы объемных долей измеряемых компонентов подключены одновременно по всем каналам независимо от выбора оператором режима измерений по цифровому табло.

Диапазон измерений для каждого компонента 0...500ppm

Основная приведенная (к наибольшему значению объемной доли измеряемого компонента) погрешность:

- для области значений измеряемой
объемной доли свыше 10 до 500 ppm $\pm 4\%$
- для области значений измеряемой
объемной доли свыше 0 до 10 ppm $\pm 6\%$

Избыточное давление анализируемого газа от 0,3 до 200кПа

Для измерения микропримесей кислорода в водороде используется метод, основанный на взаимодействии в реакторе кислорода и водорода в предварительно осушенной анализируемой газовой смеси кулонометрической ячейкой, работающей в качестве осушителя. Образовавшаяся в реакторе влага поглощается сорбентом следующей кулонометрической ячейки с одновременным электролитическим разложением влаги. Анализируемый водород, поступает в первую кулонометрическую ячейку (осушитель), в которой происходит электролиз влаги, содержащейся в нем.

Объемная доля влаги определяется по формуле

$$C_{H_2O} = \frac{\mathcal{E}_{H_2O}}{Q} \cdot I_1 \quad (6)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - объемная доля влаги, %

$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}$ - электрохимический эквивалент воды,

Q - расход газа, см³/сек

I_1 - ток электролиза, А

Затем водород проходит через реактор и далее поступает на вторую кулонометрическую ячейку, в которой происходит электролиз влаги, образовавшейся в реакторе в результате взаимодействия микропримеси кислорода с содержащим ее водородом. Ток электролиза второй кулонометрической ячейки I_2 определяется по формуле (1).

Разность токов $I_3 = I_2 - I_1$ позволяет определить объемную долю кислорода в водороде по следующему соотношению:

$$C_{\text{O}_2} = \frac{\mathcal{E}_{\text{O}_2}}{Q} \cdot I_3 \quad (7)$$

где C_{O_2} - объемная доля кислорода в водороде, %

\mathcal{E}_{O_2} - электрохимический эквивалент кислорода,

I_3 - разность токов кулонометрической ячейки и осушителя, А

Этот метод реализован в газоанализаторе АМЕТИСТ, который применяется для измерения объемной доли кислорода в водороде, азотоводородных смесях, смесях водорода с инертными и другими газами, не реагирующими с кислородом, Датчик газоанализатора относится к взрывозащищенному оборудованию, имеет маркировку IExd II CT1. Блок измерений имеет обыкновенное исполнение.

Диапазон измерений от 0 до 100ppm

Основная приведенная погрешность: $\pm 6\%$ и $\pm 10\%$ (в зависимости от диапазона измерений).

Входное давление 0,05...40 МПа

Для измерения объемной доли азота в аргоне используется, основанный на измерении интенсивности излучения молекулярной полосы азота, возбуждаемого электрическим разрядом в анализируемом газе. При стабильных условиях разряда, интенсивность излучения пропорциональна объемной доле азота в разрядном промежутке камеры фотоэлектронного датчика. Датчик служит для поддержания постоянной температуры газа и создания в нем электрического разряда. Он состоит из термостата, одна часть которого образует теплообменник, в зазоре которого газ нагревается до постоянной температуры. Другая часть термостата образует разрядную камеру, в которую вставлены два электрода. Для возможности регулирования разрядного промежутка (3...5 мм) один электрод сделан подвижным.

Оптическое излучение разряда выводится на фотоприемник через окно из кварцевого стекла и светофильтр. Выделение излучения молекулярной полосы азота 357,6 нм из общего излучения разряда производится узкополосным интерференционным фильтром $\lambda_{\max} = (358 \pm 3)$ нм, $\Delta\lambda_{0,5} < 6$ нм. Фотометрирование излучения, прошедшего через фильтр, производится при помощи фотоэлектронного усилителя, ток которого преобразуется в цифровой сигнал, пропорциональный концентрации азота в аргоне.

Этот метод реализован в газоанализаторе СВЕТ, который предназначен для измерений объемной доли азота в техническом аргоне и аргоне высокой степени очистки.

Диапазон измерений: 0...100ppm

Основная приведенная погрешность: $\pm 10\%$ и $\pm 20\%$ (в зависимости от диапазона измерений).

Избыточное давление анализируемого газа 0,1...15МПа

Литература:

1. Патент 2228520. Кулонометрическая ячейка. /Семчевский А.К., Плаксин Г.Е., Пинсухович Р.Л., Габа А.М., Золоторева Л.В., Кузнецов Б.Ф.// Бюллетень патентов. 2004 - №13.

2. Положительное решение о выдаче патента от 28.04.2005г.
Датчик газоанализатора кислорода.

/Пирог В.П., Лысенко А.Ф., Габа А.М., Новицкий С.Ф.//

3. Патент 2234696. Устройство для измерения компонентов газовой смеси. /Семчевский А.К., Мурзин Г.М., Пирог В.П., Воропаев В.И.// Бюллетень патентов.

4. Патент 42904. Регулятор перепада давлений. /Плаксин Г.Е., Пирог В.П., Габа А.М., Новицкий С.Ф., Золоторева Л.В.// Бюллетень патентов.