

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИБОРОВ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

При производстве азота, кислорода, водорода, аргона и других газов на воздуходелительных установках повышаются требования к качеству выпускаемой продукции. Используемые для этих целей приборы аналитического контроля должны иметь высокие технические и метрологические характеристики. Для проведения поверки приборов газового анализа используются рассматриваемые установки. Они предназначены, в частности, для приготовления газовых смесей с заданным содержанием влаги и кислорода.

Ключевые слова: Влага. Кислород. Водород. Генератор. Установка. Гигрометр. Газоанализатор.

I ВВЕДЕНИЕ

В системах производства продуктов разделения воздуха широко используются приборы газового анализа. Качество выпускаемой продукции зависит от технического уровня воздуходелительных установок [1], неотъемлемой составной частью которых являются приборы аналитического контроля [2]. Использование последних невозможно без технических средств их метрологического обеспечения: образцовых установок и генераторов газовых смесей.

Рассмотрим средства метрологического обеспечения приборов газового анализа разных фирм-производителей [3].

II ОБРАЗЦОВЫЙ ГЕНЕРАТОР ВЛАЖНОГО ГАЗА “РОДНИК-4”

Для гигрометров, предназначенных для измерения абсолютной и относительной влажности в газах, в качестве метрологического обеспечения разработан образцовый генератор влажного газа “Родник-4”. Генератор имеет диапазон воспроизводимой объемной доли влаги от 10 до 460000 млн⁻¹ и диапазон воспроизводимой относительной влажности от 10 до 98 % при температурах от плюс 15 до 80 °С.

Принцип действия генератора заключается в насыщении газа влагой в насытителе при повышенном давлении и стабильной температуре с последующим изотермическим понижением давления газа в рабочей камере (метод двух давлений), в которой располагаются поверяемые преобразователи относительной влажности или из которой газ поступает во внешние поверяемые гигрометры. Этот принцип основан на том, что давление насыщенного водяного пара в диапазоне установленных давлений газа в насытителе зависит только от температуры. Относительная влажность газа в насытителе при выбранных давлении и температуре обеспечивается равной 100 %, а объемная доля влаги определяется температурой термостатирования насытителя и давления газа в ней. При выходе газа из насытителя в рабочую камеру его объем увеличивается пропорционально понижению давления, а относительная влажность в той же мере уменьшается. Объемная доля влаги при понижении давления газа после насытителя остается неизменной и равна исходному ее значению в насытителе.

Расчет относительной влажности (φ , %) производится по формуле:

$$\varphi = \frac{(P_a + \Delta P)A_k}{(P_n + P_a)A_n} \cdot 100, \quad (1)$$

где P_a – атмосферное давление, кПа;

ΔP – избыточное давление газа в рабочей камере, кПа;

P_n – избыточное давление газа в насытителе, кПа;

A_k, A_n – коэффициенты, обусловленные отклонением свойств реального газа от свойств идеального газа для разных значений давления и температуры газа, соответственно, в рабочей камере и в насытителе;

100 – коэффициент, обусловленный выбором единицы относительной влажности, %.

Расчет абсолютной влажности (V , млн⁻¹) производится по формуле:

$$V = P_0 \frac{V_{H_t} \cdot A_0}{(P_n + P_a)A_n}, \quad (2)$$

где P_0 – нормальное атмосферное давление, равное 101,325 кПа;

V_{H_t} – табличное значение объемной доли влаги в состоянии насыщения для температуры термостатирования насытителя, млн⁻¹;

A_0 – коэффициент, обусловленный отклонением свойств реального газа от свойств идеального газа для нормального атмосферного давления.

Конструктивно насытитель представляет собой сосуд из нержавеющей стали в виде двух совмещенных сообщающихся посредством распылителя газа коаксиальных цилиндров, заполненных водой до определенного уровня.

Традиционно генераторы, работающие по методу двух давлений применяются для создания парогазовых смесей с использованием 100%-ного насыщения газа влагой над чистой поверхностью воды, либо льда, т.к. имеются стандартные справочные данные зависимости парциального давления насыщения водяного пара и связанных с ним единиц величин влажности от температуры.

В генераторе “Родник-4” кроме насытителя, обеспечивающего 100 % насыщение газа влагой, имеется дополнительный увлажнитель, обеспечивающий получение объемной доли влаги (ОДВ) от 10 до 1700 млн⁻¹. Этот увлажнитель представляет собой U-образную трубку с увлажненным пористым адсорбентом (цеолит NaA), обладающим удельной поверхностью около 700 м²/г.

Как показали исследования, в зависимости от степени увлажнения этого цеолита (5÷12 % от массы адсорбента), изменяя температуру увлажнителя и давление газа в нем, можно получить на выходе генератора газ с ОДВ от 1 до 2000 млн⁻¹.

Причем (и в этом случае успешно действует метод двух давлений), при этом в формулу 2 вводится понижающий коэффициент, зависящий от степени увлажнения, определяемый экспериментально с помощью высокоточного кулонометрического гигрометра.

Газовая схема генератора показана на рис. 1. Она содержит два канала увлажнения газа, независимых друг от друга, и канал сухого газа, обеспечивающий получение газа с объемной долей влаги менее 0,5 млн⁻¹.

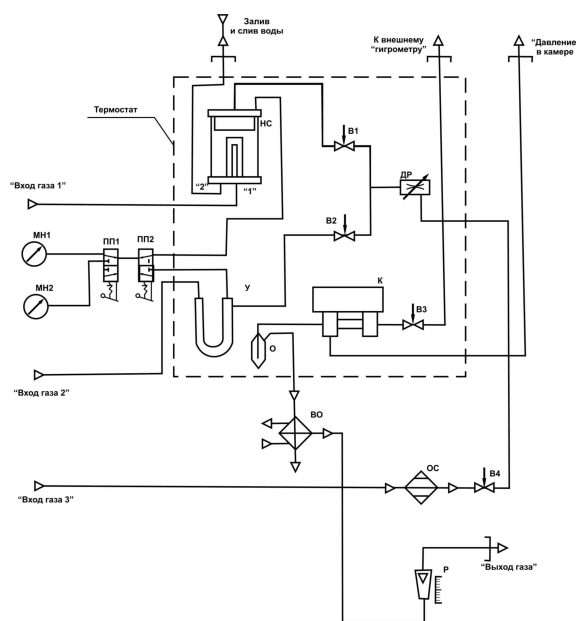


Рис. 1. Газовая схема генератора

При работе генератора в режиме 1 или 2 газ от источника сжатого газа поступает соответственно на штуцер генератора “ВХОД ГАЗА 1” или “ВХОД ГАЗА 2” под стабилизируемым давлением от 0,005 до 1 МПа в зависимости от воспроизводимой влажности, проходит насытитель НС или увлажнитель У, вентиль В1 или В2, переменный дроссель ДР (влажный газ) и поступает к штуцеру “К ВНЕШНЕМУ ГИГРОМЕТРУ” или через вентиль В3 (отсекатель камеры) в рабочую камеру К с первичными преобразователями влажности. Далее через конденсатоотводчик ВО и ротаметр Р газ сбрасывается в дренажную линию через штуцер “ВЫХОД ГАЗА”.

В случае необходимости получения на выходе генератора или в рабочей камере осушенного газа, газ от источника сжатого газа поступает на штуцер “ВХОД ГАЗА 3”, проходит через осушитель ОС, вентиль В4 и дроссель ДР.

Основные метрологические характеристики генератора:

- относительная погрешность при воспроизведении объемной доли влаги для области от 10 до 1700 млн⁻¹ не превышает ±2,5 %, для области более 1700 до 460000 млн⁻¹ не превышает 1,5 %;
- абсолютная погрешность при воспроизведении относительной влажности не превышает ±1,0 %.

Метрологические характеристики обеспечиваются при расходе получаемой парогазовой смеси от 0,1 до 1 л/мин при избыточном давлении от 0,1 до 1 МПа. В качестве исходного газа используется азот и инертные газы.

III УСТАНОВКА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ “БИРЮЗА-2”

Для газоанализаторов, предназначенных для малых и микроконцентраций кислорода в азоте и инертных газах в качестве метрологического обеспечения разработана автоматическая установка “Бирюза”. Установка предназначена для приготовления кислородосодержащих газовых смесей в диапазоне от 10 до 10000 млн⁻¹. Приготовление газовой смеси с заданным содержанием кислорода основано на электролитическом дозировании

(с помощью дозирующей ячейки) кислорода из атмосферного воздуха в поток исходного газа и одновременном измерении создаваемой концентрации измерительной ячейкой [4].

Дозирующая и измерительная ячейки выполнены из твердого электролита, обладающего кислородоионной проводимостью при температуре более 600 °С.

Физическая сущность явлений, происходящих при дозировании кислорода из атмосферного воздуха в поток газа, иллюстрируется на приведенном рисунке.

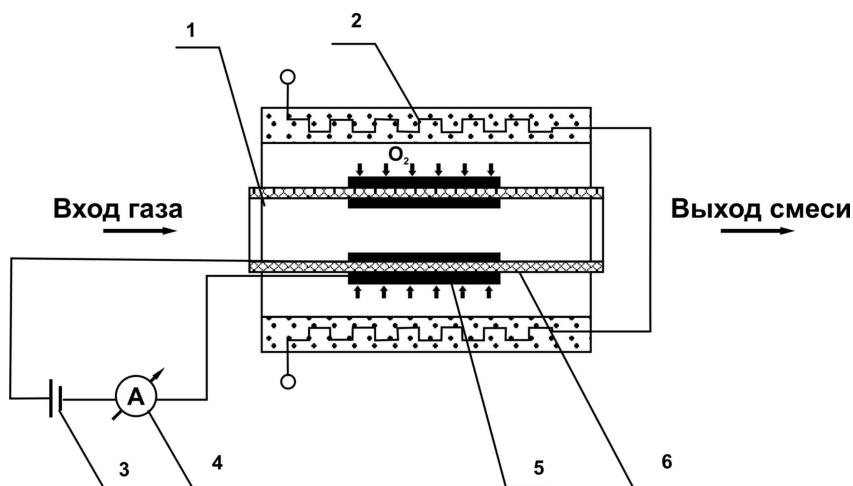


Рис. 2. Принципиальная схема дозирования кислорода

На рисунке приведена твердоэлектролитная дозирующая ячейка, выполненная в виде газоплотной трубки 1 из керамики состава $0,85\text{ZrO}_2 + 0,15\text{Y}_2\text{O}_3$. На внешнюю и внутреннюю поверхности трубки нанесены и запечены газопроницаемые электроды 5, 6 из платинового порошка. Трубка в сочетании с электродами образует твердоэлектролитную дозирующую ячейку. Ячейка помещена в цилиндрическую электропечь 2, обеспечивающую нагрев ее рабочей части, покрытой электродами, до температуры, обеспечивающей кислородоионную проводимость электролита. Наружный электрод ячейки контактирует с атмосферным воздухом, а внутренний электрод – с исходным газом-носителем.

К электродам ячейки последовательно подключены источник постоянного напряжения 3 и токоизмерительный прибор 4. При работе установки молекулы кислорода из атмосферного воздуха диффундируют к поверхности электрода и, сорбируясь на нем, диссоциируют и ионизируются за счет электронов электрода. Под действием приложенного к электродам напряжения осуществляется перенос ионов кислорода через электролит к внутреннему электроду, на котором ионы, отдавая электроны во внешнюю цепь, рекомбинируются до молекулярного кислорода, переходящего в поток газа. В установившемся режиме, при отсутствии кислорода в исходном газе, на выходе из ячейки создается газовая смесь с концентрацией кислорода (C , г/см³), которая в соответствии с законом Фарадея определяется по формуле:

$$C = \frac{MI}{nFQ}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса кислорода, г/моль;
 I – ток переноса кислорода, А;
 $n=4$ – число зарядов в ионизированной молекуле кислорода;
 F – число Фарадея, Кл/моль;
 Q – расход газа, см³/с.

Измерение создаваемой концентрации кислорода в газовой смеси, а также автоматическое регулирование и поддержание концентрации на заданном уровне осуществляется с помощью твердоэлектролитной измерительной ячейки.

Конструктивно измерительная ячейка выполнена аналогично дозирующей ячейке, только имеет значительно меньшую площадь электродов.

Сущность измерения кислорода измерительной ячейкой заключается в измерении ЭДС на ее электродах, возникающей за счет разности концентраций кислорода в сравнительном и анализируемом газах, разделенных твердым электролитом. В качестве сравнительного газа используется атмосферный воздух. В общем случае зависимость между ЭДС и концентрацией кислорода в анализируемом и сравнительном газе определяется уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'_{\text{O}_2}}{C''_{\text{O}_2}}, \quad (4)$$

где E – ЭДС измерительной ячейки, В;
 R – газовая постоянная, Дж/К·моль;
 T – температура электродов измерительной ячейки, К;
 C'_{O_2} , C''_{O_2} – концентрация кислорода в сравнительном и анализируемом газе, %.

Функциональная схема установки приведена на рис. 3.

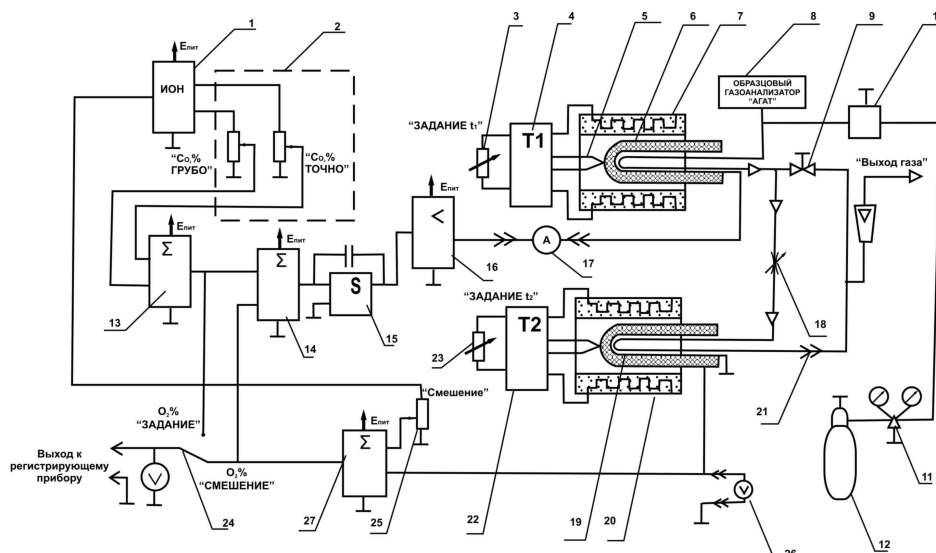


Рис. 3 Функциональная схема установки “Бирюза-2”

Схема состоит из дозирующей 6 и измерительной 19 ячеек, помещенных в трубчатые нагреватели 7 и 20. Работа нагревателей управляется регуляторами температуры 4 и 22, а температуры контролируются термопарами 5 и устанавливаются задатчиками температуры 3 и 23.

Температура дозирующей ячейки 750 °С, а измерительной 634 °С.

Источник опорного напряжения 1 обеспечивает питанием преобразователь 27 измерительной ячейки, задатчик концентраций кислорода 2, сумматор 13, блок коррекции 14, интегрирующее устройство 15, а также усилитель мощности 16, который управляет током через дозирующую ячейку. Для измерения тока через дозирующую ячейку предусмотрен токоизмерительный прибор 17, а для измерения ЭДС измерительной ячейки – вольтметр 26 большим входным сопротивлением.

Для изменения выходного сигнала ячейки 19 предусмотрен корректирующий элемент 25 “смещение”. Установка снабжена баллоном 12 с аргоном особой чистоты с редуктором 11, который соединен со стабилизатором давления 10, поддерживающим давление на выходе 100 кПа.

После стабилизатора 10 газ поступает в дозирующую ячейку, а затем в измерительную ячейку, расход через которую устанавливается переменным дросселем 18 равным 100 см³/мин.

Вентиль тонкой регулировки 9 устанавливает требуемый расход газовой смеси к потребителю. Общий расход газовой смеси к потребителю измеряется счетчиком газа ГСБ-400.

Основные метрологические характеристики установки:

- относительная погрешность при воспроизведении объемной доли кислорода для области от 10 до 50 млн⁻¹ не более ±5 %, для области от 50 до 10000 млн⁻¹ не более ±2 %;
- время установления заданного значения объемной доли кислорода в газовой смеси не более 15 мин.

Метрологические характеристики обеспечиваются при расходе получаемой кислородосодержащей газовой смеси от 0,2 до 1 л/мин при давлении до 200 кПа.

В качестве исходного газа используется азот и инертные газы особой чистоты.

IV УСТАНОВКА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДОВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ “ЯШМА”

В качестве метрологического обеспечения газоанализаторов микроконцентраций кислорода в водороде разработана автоматическая установка “Яшма”. Установка предназначена для приготовления кислородоводородосодержащих смесей с содержанием объемной доли кислорода от 1 до 100 млн⁻¹. Приготовление кислородоводородной смеси основано на электролитическом дозировании с помощью высокотемпературной дозирующей ячейки кислорода из атмосферного воздуха в поток водорода с образованием воды. В результате дозирования кислорода в водород, образовавшаяся вода подвергается электролизу в кулонометрической ячейке [5] на кислород и водород, что приводит к появлению кислорода в водороде.

Конструкция дозирующей ячейки и процесс переноса кислорода из атмосферного воздуха в поток водорода имеют аналогичное описание, которое изложено в установке “Бирюза-2”. Принцип работы кулонометрической ячейки иллюстрируется на рис. 4.

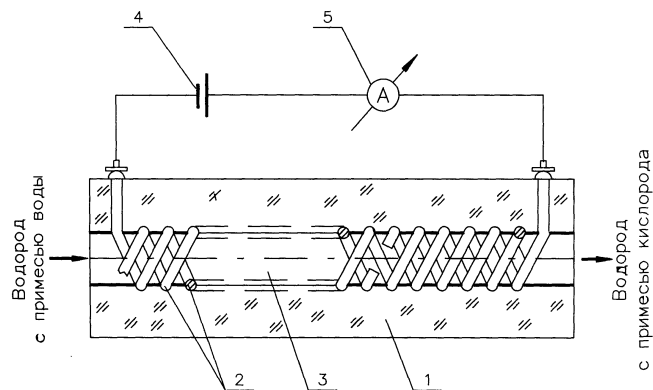


Рис. 4. Принципиальная схема электролиза воды

Конструктивно кулонометрическая ячейка представляет собой цилиндрический стеклянный корпус 1. Во внутреннем канале корпуса помещены электроды 2, выполненные в виде геликоидальных несприкасающихся спиралей из родиевой проволоки. Между электродами нанесена пленка 3 (частично гидратированной пятиокиси фосфора), являющаяся высокоэффективным сорбентом. К электродам ячейки последовательно подключены источник постоянного напряжения 4 и токоизмерительный прибор 5. Через кулонометрическую ячейку непрерывно пропускается водород с содержанием объемной доли влаги, которая образовалась в результате дозирования кислорода. При прохождении водорода через ячейку происходит извлечение влаги пятиокисью фосфора с образованием фосфорной кислоты. Под действием напряжения от источника одновременно с извлечением влаги происходит ее электролиз, в результате чего в водороде на выходе из ячейки присутствует кислород.

При известном расходе водорода расчет объемной доли кислорода (V_{O_2} , млн⁻¹) определяется по формуле:

$$V_{O_2} = K \frac{I_0 \cdot T_0}{Q \cdot P}, \quad (5)$$

где $K=1,29$ – коэффициент, обусловленный выбором единиц физических величин, $\frac{\text{млн}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{кПа}}{\text{мкА} \cdot \text{мин} \cdot \text{К}}$;

I_0 – ток электролиза воды, мкА;

T_0 – температура атмосферного воздуха, К;

Q – расход водорода через кулонометрическую ячейку, см³/мин;

P – атмосферное давление, кПа.

Основные метрологические характеристики установки:

основная относительная погрешность не более $\pm 4\%$;

время установления заданного значения объемной доли кислорода в водороде не более 15 мин.

Метрологические характеристики обеспечиваются при расходе водорода до 0,5 л/мин при давлении до 200 кПа.

V ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматриваемые образцовые средства метрологического обеспечения позволяют выполнять проверку средств измерений, используемых в системах производства продуктов разделения воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лавренченко Г.К.** Презентация новой ВРУ и демонстрация достижений криогенного машиностроения // Технические газы – 2006 - № 3 – с. 2-8.
2. **Семчевский А.К., Габа А.М., Пирог В.П., Сербин В.Ф.** Аналитические приборы для контроля состава компонентов газов в системе производств продуктов разделения воздуха // Технические газы – 2006 - № 3 – с. 59-63.
3. **Кашенков А.И., Колесников Р.А., Лебедев В.В. и др.** Современные газоанализаторы для измерения взрывоопасных и других примесей в технологических потоках воздухоразделительных установок // Технические газы – 2005 - № 1 – с. 54-59.
4. **Семчевский А.К., Пинхусович Р.Л., Кузнецов Б.Ф.** Генератор кислородосодержащих поверочных смесей. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика – 2005 - № 5 – с. 41-45.
5. **Патент РФ 2228520.** Кулонометрическая ячейка // Бюллетень патентов – 2004 - № 13.