

ЛЕКЦІЯ 9

Аналіз складу газів

Можна виділити такі основні напрями газового аналізу[3,4]:

- визначення теплоти згорання газоподібного палива за відомим складом горючих компонентів газової суміші;

- контроль якості згорання палива за складом продуктів згорання. При повному згоранні палива в продуктах згорання на виході з теплових агрегатів повинні бути тільки негорючі компоненти, такі, як CO_2 , H_2O , N_2 і O_2 . Для правильного ведення процесу горіння палива необхідно підтримувати певне співвідношення між кількостями палива і повітря, які подаються у топковий простір агрегату. При недостатній кількості повітря в продуктах згорання з'являються такі горючі компоненти, як CO , H_2 та інші. Надлишкова кількість повітря забезпечує повне згорання палива, але вимагає додаткових витрат на нагрівання надлишкового об'єму повітря, що є баластом, який виносить із агрегату невикористане фізичне тепло. Необхідне співвідношення повітря-паливо може бути встановлене на основі газового аналізу;

- контроль складу технологічних газів, до яких відносять такі гази, як кисень, азот, аргон, водень, ендогаз, екзогаз та інші. Вони застосовуються для прискорення процесу виплавляння сталі і чавуну (кисень), при рафінуванні рідкого металу в робочому просторі агрегату або у ковші (аргон, азот), для захисту сталевих виробів від окислювання при нагріванні (ендогаз, аргон) і для інших технологічних процесів. Технологічні гази повинні мати певний склад (або чистоту), що визначає якість технологічних операцій;

- контроль складу повітряної атмосфери для визначення концентрації шкідливих для навколишнього середовища газоподібних речовин, таких, як оксиди (NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , CO_2 і ін.), феноли, бензол, аміак, горючі вибухонебезпечні гази (CO , CH_4 та ін.).

Прилади, призначені для кількісного визначення складу газу, називаються газоаналізаторами. Залежно від призначення вони поділяються на переносні і автоматичні (стаціонарні).

Переносні газоаналізатори застосовуються в лабораторних умовах при виконанні дослідницьких робіт, при проведенні енергетичного аудиту технологічних систем, при випробуваннях і налагодженні різних промислових теплотехнічних установок (плавильних, нагрівальних і термічних печей, парових і водогрійних котлів, сушильних установок та ін.).

Автоматичні (стаціонарні) газоаналізатори призначені для безперервного автоматичного вимірювання вмісту одного або декількох компонентів у газовій суміші. На підставі безперервного контролю газового середовища в робочому просторі промислового агрегату може здійснюватися автоматизоване керування технологічним процесом.

Газоаналізатори залежно від способу визначення концентрації окремих компонентів газової суміші поділяють на такі:

- хімічні (хімічні властивості газових молекул);
- теплові (фізичні властивості газу);

- магнітні (магнітні властивості газу);
- хроматографічні (адсорбційні властивості газових молекул);
- оптичні (здатність поглинати електромагнітні хвилі);
- спектрометричні (спектральні властивості газу);
- ємнісні (діелектрична проникність середовища);
- випарні (ефект випаровування, кипіння і конденсації рідини);
- іонізаційні (іонізаційні властивості аналізованої речовини).

Газоаналізатори звичайно градууються у відсотках за об'ємом. Такий спосіб градування шкали газоаналізаторів зручний, тому що процентна складова окремих компонентів у загальному об'ємі залишається незмінною при змінюванні тиску і температури газової суміші.

Установлення стаціонарних газоаналізаторів. При установленні газоаналізатора велике значення має правильний вибір місця для відбору проби димових газів, що повинна найбільш повно характеризувати середній їх склад.

Відбір проби виконується газовідбірним пристроєм (рис.3.30), що складається зі сталеві газовідбірної трубки 1 діаметром 15-20 мм, привареної під кутом 20-25° (для стоку конденсату) до фланця 2, щільно приєднаному із прокладкою до патрубку газоходу. На верхньому кінці трубки за допомогою фланців 3 і 4 закріплений пористий керамічний фільтр 5 разом зі сталевим захисним козирком 6. Протилежний кінець трубки приєднується накидною гайкою до лінії, що підводить газ до газоаналізатора.

Керамічний фільтр служить для первинного очищення газу, який відбирається для аналізу, від механічних домішок (золи і сажі), склад яких може досягати 20 г/м³. Від швидкого забруднення фільтр охороняє захисний козирок, установлений назустріч потоку газу [3,4].

Кінцівку газоовідбірної трубки з керамічним фільтром розміщують по можливості в середині потоку в місцях, де немає завихрень і застійних зон. Неприпустимо поміщати трубку поблизу місць можливого підсмоктування повітря (люків, заслінок, нещільностей обмуровування).

Газовідбірна трубка встановлюється вдалині від місцевих збурювань потоку, які утворюють різні опори (поворотом газоходу, заслінкою, шибером і т.п.). Найбільш сприятливим є її установлення на прямих вертикальних ділянках газоходу зі спадним потоком, а також у вузьких місцях тракту, де відбувається краще перемішування газу. При установленні газовідбірної трубки на горизонтальних ділянках кінець її розміщують ближче до верхньої частини газоходу, де швидкість руху нагрітого газу вища.

Температура газу в місці відбору проби повинна бути в межах 200-600°C. При температурі нижче 200 °C можливе забруднення поверхні керамічного фільтра незгорілими продуктами, що конденсуються на ній (смолами). При температурі вище 600°C виникає небезпека руйнування газовідбірної трубки і відновлення CO₂ у CO і O₂.

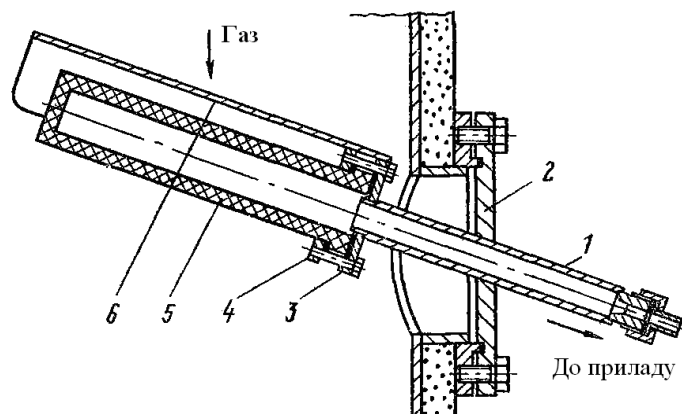


Рисунок 3.30 – Схема установлення газовідбірної пристрою

Для зменшення запізнювання показань первинний перетворювач газоаналізатора необхідно встановлювати якнайбільше ближче до місця відбору проби. Температура газу при надходженні в прилад не повинна перевищувати 35°C.

Газоаналізатор встановлюється в місцях, що не зазнають вібрації, і розміщений удалині від нагрітих поверхонь. Температура навколишнього повітря, що допускається, 5-50°C і відносна вологість до 95%. Періодично газовідбірну трубка з керамічним фільтром продувається стисненим повітрям тиском 0,05 МПа.

3.6.1 Хімічні газоаналізатори

У хімічних газоаналізаторах визначення концентрації окремих компонентів газової суміші виконується методом поглинання цих компонентів хімічними реагентами. За зменшенням початкового мірного об'єму газу визначають склад даного компонента в газовій суміші.

Для багатьох компонентів газу розроблені селективні хімічні реагенти, які поглинають (реагують) тільки аналізований компонент. Непоглинений залишок аналізованого газу надходить у газовимірювальний пристрій, де визначається зменшення об'єму, що відповідає поглиненому компоненту. Цей метод застосовується як у переносних газоаналізаторах ручної дії, так званих приладах Орса, так і в автоматичних.

Найбільшого поширення дістали переносні газоаналізатори для визначення якості спалювання палива під час пусконаладжувальних робіт теплових агрегатів, які використовують тверде, рідке або газоподібне паливо. При цьому аналізуються три компоненти: CO₂, O₂ і CO. Такі газоаналізатори застосовуються також для контролю і градування автоматичних газоаналізаторів на ці самі компоненти [3,4].

Схема пристрою газоаналізатора для аналізу одного компонента з газової суміші наведена на рис.3.31.

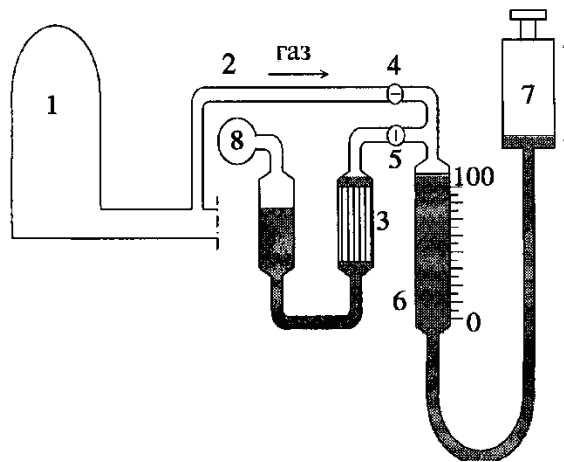


Рисунок 3.31 – Схема хімічного газоаналізатора

Аналізований газ із об'єкта 1 надходить у газоаналізатор по газовому тракту 2 при відкритому вентилі 4 і закритому вентилі 5. Мірна кількість газу (50 або 100 мл) надходить у вимірювальну бюретку 6 за рахунок розрядження, створюваного опусканням зрівняльної посудини 6. Дистильована вода з посудини 6 перетікає в посудину 7, а аналізований газ цілком заповнює вимірювальну бюретку 6, після чого кран 4 закривається, а кран 5 відкривається. Піднімаючи зрівняльну посудину 7, витісняють аналізований об'єм газу в посудину поглинання 3, заповнену селективним хімічним реактивом, що поглинає тільки один компонент із аналізованої газової суміші. Для збільшення поверхні контакту між аналізованим газом і реактивом поглинальна посудина заповнена скляними трубками. Якщо прокачати аналізований газ кілька разів через реактив, можна домогтися повного поглинання даного компонента. Залишковий об'єм газу повертають у вимірювальну бюретку, що має градування в об'ємних відсотках від 0 до 100%. Рівень рідини у вимірювальній бюретці покаже на склад аналізованого компонента в газовій суміші. За необхідності визначити концентрацію інших компонентів, які знаходяться в газовій суміші, використовують кілька поглинальних посудин, заповнених відповідними реактивами, які вибірково поглинають аналізовані компоненти.

Недоліками методу є: неможливість вимірювання малих концентрацій, тому що ціна поділки вимірювальної бюретки становить 0,1 мл; періодичність дії становить 20-30 аналізів на годину; необхідність частої заміни реактивів; неможливість використання в системах автоматичного регулювання.

3.6.2 Теплові газоаналізатори

У теплових газоаналізаторах для визначення концентрації певного компонента в газовій суміші використовуються його теплові властивості, такі, як теплопровідність (*термокондуктометричні*), тепловий ефект реакції каталітичного окислювання (*термохімічні*) та ін. [3,4].

Термокондуктометричні газоаналізатори дістали найбільшого поширення, робота їх заснована на різкій розбіжності коефіцієнта теплопровідності одного з компонентів у порівнянні з іншими компонентами

аналізованої газової суміші. Так, наприклад, теплопровідність таких газів, як H_2 , CO_2 , SO_2 , CH_4 , He , Ar значно відрізняється від теплопровідності повітря, і якщо в повітряному середовищі є один із цих компонентів, то зміна величини теплопровідності газової суміші буде визначатися зміною складу даного аналізованого компонента.

Аналіз багатокомпонентної газової суміші за її теплопровідністю можна робити за умови, що всі компоненти газової суміші, крім тих, що визначаються, мають приблизно однакову теплопровідність. Якщо в газовій суміші є компоненти, які можуть впливати на теплопровідність суміші і концентрацію яких визначати не потрібно, то ці компоненти з газової суміші повинні бути вилучені перед початком аналізу. Так, наприклад, при вимірюванні концентрації CO_2 у димових газах необхідно видалити такі компоненти, як H_2 і SO_2 , які знаходяться в невеликій кількості, але впливають на загальну теплопровідність.

У теплових газоаналізаторах для визначення концентрації окремих компонентів використовуються мостові схеми, у яких плечима мосту є платинові спіралі, нагріті до температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ і поміщені в газові камери. Газоаналізатор складається із чотирьох газових камер, дві з яких R_1 і R_3 є робочими, через які безупинно прокачується аналізований газ (рис.3.32). Дві інші герметичні газові камери R_4 і R_2 є порівняльними, у яких перебуває газ постійного складу. Так, наприклад, у газоаналізаторах, призначених для визначення CO_2 у газовій суміші, порівняльним газом є повітря.

При прокачуванні через протилежні газові камери R_1 і R_3 аналізованого газу, який містить, наприклад, CO_2 і концентрацію якого треба визначити, змінюється теплопровідність газового простору, розміщеного між платиновим проводом і стінкою камери. Зі збільшенням концентрації CO_2 у газовій суміші зменшується теплопровідність газу, погіршується теплообмін, що приводить до збільшення температури платинового проводу в камерах R_1 і R_3 . Виниклий розбаланс мосту за величиною напруги між точками «а» і «б» пропорційний величині певної складової в аналізованому газі.

Границі основної похибки, яка допускається, термокондуктометричних газоаналізаторів для визначення CO_2 у газовій суміші не перевищують 2-2,5% діапазону вимірювання. Зміна показань газоаналізаторів при змінюванні температури навколишнього повітря від 20 до $50\text{ }^\circ\text{C}$ не перевищує $+2-2,5\%$

Термокондуктометричний принцип вимірювання (вимірювання за теплопровідністю) застосовується для визначення (крім CO_2) таких компонентів, як H_2 , SO_2 , Ar , O_2 , NH_3 у топкових газах і в газах при виробництві аміаку, хлору, аргону, сірчаної кислоти, а також для визначення концентрації водню в системі водневого охолодження турбогенераторів на теплових електростанціях. Недоліками таких типів газоаналізаторів є великий час установлення показань (інерційність), що досягає 120 секунд, і підвищена похибка (до 5%).

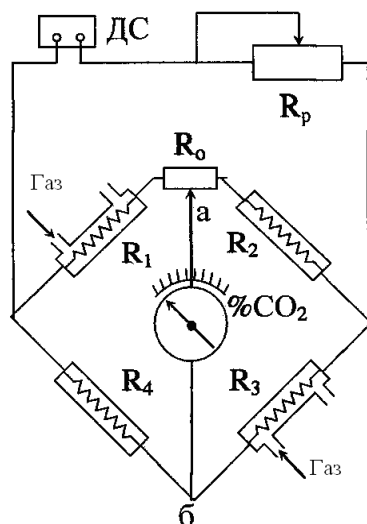


Рисунок 3.32 – Схема термокондуктометричного газоаналізатора

Термохімічний аналізатор працює за принципом використання теплового ефекту хімічної реакції, що має перебіг між обумовленим компонентом аналізованої суміші і допоміжним реагентом. Сигналом виміральної інформації в термохімічних аналізаторах є температура, значення якої залежить від теплового ефекту хімічної реакції. Термохімічний принцип аналізу використовується для створення аналізаторів газів і рідин. Для створення термохімічних газоаналізаторів використовуються хімічні реакції окислювання на каталітично активній поверхні, у полум'ї та у газових потоках. Для термохімічних газоаналізаторів рідин застосовуються реакції розбавлення (розведення), нейтралізації і змішування, а також реакції з використанням специфічних реагентів [3,4].

На рис.3.33 подана схема термохімічного газоаналізатора, у роботі якого використовується тепловий ефект реакції окислювання горючих газів на каталітично активній поверхні. У термохімічному аналізаторі (рис.3.33) аналізований газ повітряним ежектором (струминним насосом) 3 прокачується через кран 10 і камеру 1. У камері розміщені вибухозапобіжні сітки 2 і 7, вимірвальний 4 і порівняльний 5 чутливі елементи. Останній закритий ковпачком 6 і служить для усунення впливу зміни навколишньої температури на сигнал газоаналізатора. Як чутливі елементи в цих газоаналізаторах використовуються платинові проводки з активованою поверхнею.

Чутливі елементи в термохімічних газоаналізаторах нагріваються струмом електричного мосту 8 до температури 200-500°C. При згоранні на поверхні вимірального чутливого елемента горючого компонента, який потрібно визначити, температура елемента збільшується, що викликає збільшення електричного опору платинового проводка, а це, у свою чергу, спричиняє розбаланс електричного мосту, вимірюваний вторинним приладом 9.

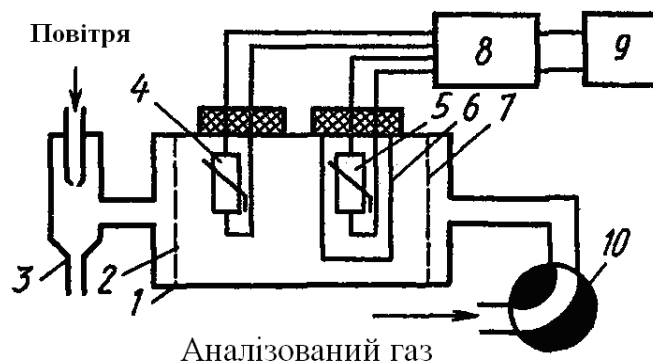


Рисунок 3.33 – Схема термохімічного газоаналізатора

Газоаналізатор, показаний на рис.8.3, у цей час є одним з найпоширеніших у промисловості засобів аналітичної техніки з тієї причини, що він використовується як сигналізатор вибухонебезпечних концентрацій газів і пари у повітрі. Значення, які сигналізуються, 5-50% від нижньої межі вибуху для горючих газів, пари і 5-20% – для сумішей повітря-водень, час реакції 30 С.

3.6.3 Магнітні та дифузні газоаналізатори

В основу роботи магнітних газоаналізаторів покладені різні явища, пов'язані із взаємодією обумовленого компонента аналізованої (у загальному випадку багатоконпонентної) газової суміші з магнітним полем.

Гази, які втягуються в магнітне поле, називають **парамагнітними**, а ті гази, які виштовхуються з магнітного поля – **діамагнітними**. Кількісно магнітні властивості газів визначаються величиною, так званою магнітною сприйнятливістю. Магнітна сприйнятливість парамагнітних газів є позитивною величиною, діамагнітних газів – негативною. Вона має властивість адитивності. Переважна більшість газів і пари є діамагнітними.

Магнітні газоаналізатори використовуються для визначення тільки концентрації кисню в газовій суміші, тому що кисень на відміну від інших газів має сильні магнітні властивості, який є **парамагнітною речовиною**. Якщо відносну магнітну сприйнятливість кисню взяти за одиницю, то ця величина для всіх інших газів на два порядки менша, ніж у кисні. Тобто всі гази, крім кисню, є практично немагнітними речовинами. Таким чином, магнітні властивості газової суміші залежать від концентрації кисню в газі, а такі гази, як NO і NO_2 , які проявляють магнітні властивості, практично не впливають на магнетизм газової суміші через їх малі концентрації.

Існує кілька методів вимірювання магнітної сприйнятливості газової суміші, що містить кисень. Найбільшого поширення дістав метод, що називається **терромагнітною конвекцією**. У магнітному газоаналізаторі аналізований газ під дією магнітного поля втягується в спеціальну вимірювальну камеру, у якій знаходиться чутливий елемент, що нагрівається електричним струмом. Газ, зіштовхуючись із чутливим елементом, нагрівається, і кисень втрачає свої магнітні властивості. Внаслідок цього

нагрітий газ виштовхується з камери, розміщеної в магнітному полі, холодним газом, і таким чином виникає безперервний потік газу через вимірювальну камеру.

Принцип дії **дифузійних газоаналізаторів** базується на процесі переносу речовини (компонента суміші) під дією градієнта його концентрації. Цей перенос може відбуватися при зіткненні речовин одна з одною (дифузія) або крізь тверду речовину (трансфузія, або проникнення). Процес переносу речовини пов'язаний з хаотичним тепловим рухом молекул, що відбувається у напрямку зменшення концентрації речовини і якій веде до його рівномірного розподілу за займаним об'ємом. Проникнення через тверде тіло визначається наявністю розривів у їх кристалічних решітках, нерегулярних щілин і пор у макроструктурі твердої речовини або розчиненням газів і пари у твердій речовині. Найбільш швидко процес переносу речовини під дією градієнта концентрації відбувається в газах, що багато в чому визначає використання цього явища для автоматичного контролю концентрації газів.

Інтенсивність взаємного проникнення двох дотичних газів визначається коефіцієнтом їх взаємної дифузії, що залежить від молекулярних мас цих газів і полярності їх молекул. Коефіцієнт взаємної дифузії збільшується з підвищенням температури і зменшується з підвищенням тиску.

При взаємній дифузії двох газових об'ємів незалежна дифузія компонентів багатоконпонентної суміші спостерігається тільки при її попередньому 3 – 4-кратному розведенні.

Дифузійні газоаналізатори характеризуються на порядок більшою селективністю при вимірюванні концентрації необхідного компонента, ніж термохімічні, за рахунок істотно меншого впливу на їх показання змін концентрацій невизначуваних компонентів багатоконпонентних газових сумішей.