

Analyzátoři kouřových plynů

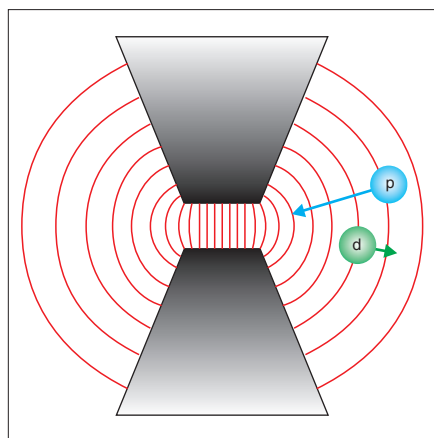
(část 3)

Tomáš Bartovský
(dokončení z minulých čísel)

5. Magnetické analyzátoři

5.1 Magnetické vlastnosti plynů

Příčina magnetických jevů tkví podle elektronové teorie magnetismu v pohybu elektronů okolo kladného jádra atomu. Pohybující se elektrony představují vlastně věčný elektrický proud, který ve svém okolí vyvolává magnetické pole – působí tedy jako magnet. U většiny plynů se celkový magnetický účinek vlivem uspořádání drah elektronů navzájem téměř úplně ruší. Existuje ale několik



Obr. 30. Chování paramagnetických (p) a diamagnetických (d) látek v nehomogenním magnetickém poli

plynných látek, u nichž se magnetické působení elektronů projevuje navenek výrazněji.

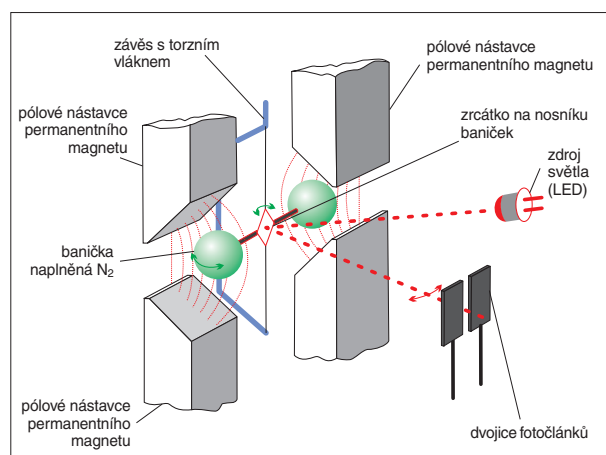
Na obr. 30 je znázorněno chování látek v magnetickém poli. Paramagnetické látky jsou přitahovány do míst s větší intenzitou a diamagnetické jsou vytlačovány do míst s menší intenzitou magnetického pole.

Diamagnetické vlastnosti se vyskytují obecně u všech látek. U některých jsou však více či méně překryty vlastnostmi paramagnetickými.

Paramagnetismus plynů je vysvětlován přítomností nepárového elektronu v jejich molekule. Paramagnetickými vlastnostmi se proto vyznačují takové plyny jako NO a NO₂. Anomální chování vykazuje kyslík, jehož molekula má sice celkově sudý počet elektronů, ale magnetické vlastnosti kyslíku svědčí o tom, že kyslíková molekula obsahuje dva nespážené elektrony s paralelním spinem. Náhorně to ukazuje graf na obr. 31. Magnetická susceptibilita O₂ je přibližně dvojnásobkem susceptibilita NO. Magnetická susceptibilita NO₂ je o něco menší, protože za normální teploty je část jeho molekul ve for-

mě dimeru, a takové molekuly tedy nemají nepárové elektrony. Na obr. 31 je dále ukázáno, že susceptibilita ostatních (diamagnetických) plynů jsou asi stokrát menší.

V porovnání s koncentracemi O₂ jsou koncentrace oxidů dusíku v kouřových plynech velmi malé, proto se zde magnetické analyzátoři používají výhradně k měření koncentrací O₂.



Obr. 32. Schéma magnetického analyzátoru ve statickém uspořádání VA

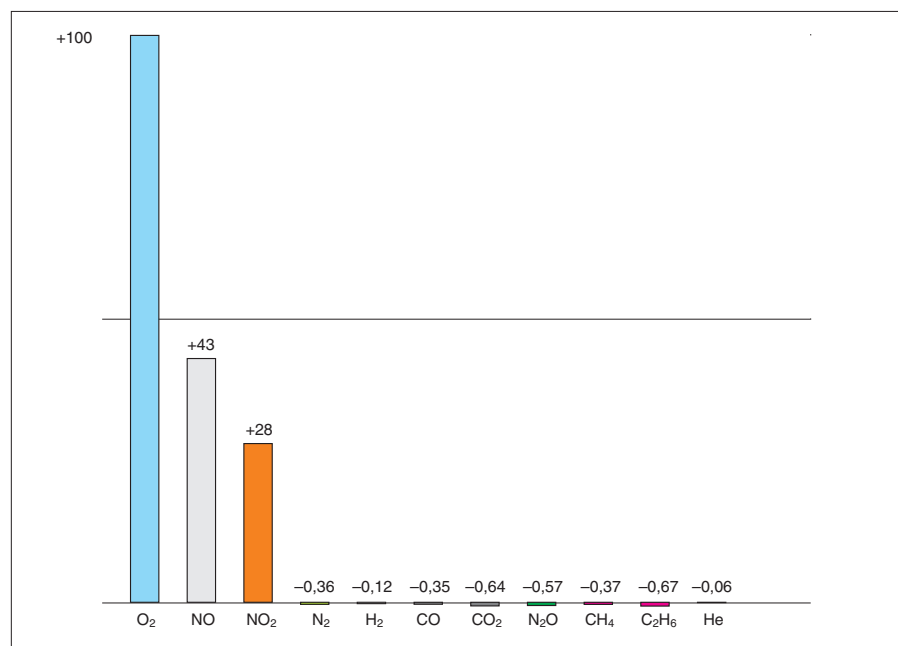
5.2 Používané metody

Metody používané v magnetických analyzátořích koncentrace O₂ lze rozdělit do tří skupin:

- *statické*, kdy se měří síla působící na baňku naplněnou plynem v nehomogenním magnetickém poli,
- *magneto-pneumatické*, kdy se měří tlak plynu přitahovaného do středu magnetického pole,
- *termomagnetické*, kdy se měří rychlost proudění plynu v kombinaci nehomogenního magnetického a teplotního pole.

Princip uspořádání magnetického analyzátoru využívajícího *statickou metodu* je na obr. 32. Dvě baňky naplněné N₂ jsou zavěšeny na torzním vlákně, každá z nich v nehomogenním magnetickém poli. Otáčivý moment bývá při běžných rozměrech zařízení a dosažitelných intenzitách magnetického pole velmi malý. Pro sledování výchylky otáčivého systému se proto zpravidla používají optické prostředky. Na tyčince spojující baňky je připevněno pouze lehké zrcátko.

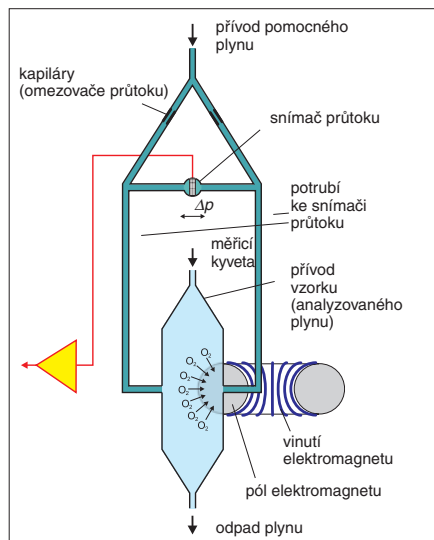
V jednodušším uspořádání, které se ale v současné době již nepoužívá, se úhlová výchylka soustavy baňek měří ze základní polohy, přičemž úhel vychýlení je úměrný koncentraci O₂ v komoře obklopující ba-



Obr. 31. Magnetická susceptibilita různých plynů v porovnání se susceptibilitou O₂

ničky. V současných přístrojích je vesměs využívána zpětnovazební kompenzace síly. Pro vyvození kompenzační síly se nejčastěji používá elektromagnetická síla vytvářená průchodem proudem smyčkou nacházející se v magnetickém poli. Velikost proudu je ve výsledku úměrná koncentraci O₂ ve směsi obklopující baničky.

V *magneto-pneumatických přístrojích* je tlak vznikající uprostřed magnetického pole měřen tím, že molekuly paramagnetického plynu jsou přitahovány do středu pole. Příklad uspořádání magneto-pneumatického analyzátoru je na obr. 33. Z mechanického pohledu je systém symetrický. Magnet bu-



Obr. 33. Schéma magneto-pneumatického analyzátoru (zdroj: Siemens)

zený impulzy elektrického proudu je ale jenom u jednoho ústí trubice pro snímání tlaku. Do tohoto ústí je přitahován paramagnetický plyn, takže je v něm větší tlak než na straně bez magnetu. Protože rozdíl tlaků je velmi malý, používá se v těchto analyzátoch velmi citlivý tlakoměrný systém, popř. se měření rozdílů tlaků převede na měření průtoku, podobně jako u infračervených analyzátorů (viz obr. 9 v kapitole 2). Do systému se přivádí pomocný plyn, jehož úkolem je chránit jemný systém průtokoměru před nečistotami a agresivními účinky provozního plynu.

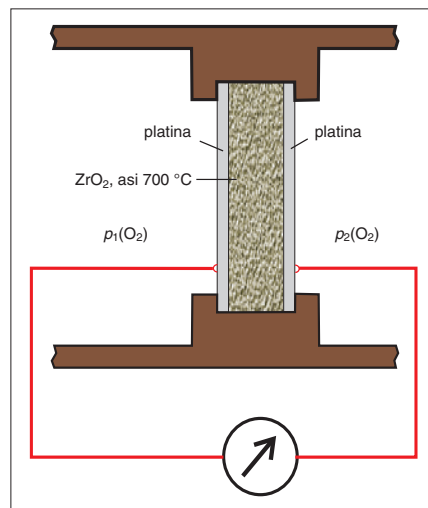
Termomagnetické metody využívají závislost magnetických vlastností látek na teplotě. V minulosti byla tato metoda často používána v analyzátoch O₂. V současné době však její význam klesá ve prospěch ostatních magnetických nebo i elektrochemických metod.

V souhrnu představují magnetické analyzátoři velmi selektivní přístroje ke stanovování koncentrace O₂ v plynných směsích. Nejmenší závislostí údaje na stavových podmínkách a na složení nosného plynu se vyznačují analyzátoři využívající statické metody. Tyto přístroje ale špatně odolávají rázům a vibracím. Analyzátoři využívající dynamické metody nemají žádné pohyblivé části, a jsou proto odolnější.

6. Elektrochemické analyzátoři

Elektrochemické metody jsou využívány v mnoha analyzátoch. V úvahu zde přicházejí různá uspořádání. Je možné měřit napětí mezi elektrodami elektrochemického článku nebo proud, který elektrochemickým článkem prochází.

Analýzátory, v nichž je měřen procházející proud, jsou vzhledem k mechanismu elektrochemických reakcí probíhajících na rozhraní mezi elektrodami a elektrolytem často označovány jako *depolarizační*. Reakce na elektrodách mají charakter oxidačně-redukčních reakcí a zúčastňují se jich všechny složky směsi plynů, které jsou schopny se oxidovat nebo redukovat. Obecně tedy nejsou depolarizační analyzátoři s to selektivně měřit určitou složku ve směsi. Modifikací materiálu difuzní membrány, elektrolytu a napětí vkládaného na elektrody lze cíleně měnit citlivost elektrochemického snímače k různým složkám ve směsi. Jednotlivé snímače nejsou sice selektivní, ale přivede-li se k sadě snímačů analyzovaný plyn, poskytuje každý snímač proud, který je jinak ovlivněn přítomností různých složek ve



Obr. 34. Schéma elektrochemického článku s pevným elektrolytem

směsi. Určité kombinaci zastoupení jednotlivých složek tedy odpovídá určitá kombinace velikostí proudů. Vztah mezi proudy jednotlivých snímačů a koncentrací složek lze popsat soustavou lineárních rovnic. Opačně je možné z kombinace proudů vypočítat zastoupení jednotlivých složek ve směsi. V některých analyzátoch je toto uspořádání využíváno. Jejich použití pro analýzu kouřových plynů je ale omezené.

Častěji se lze setkat s *elektrochemickými analyzátoři*, v nichž je měřeno napětí mezi elektrodami. Metody užívané v těchto přístrojích jsou proto označovány jako *potenciometrické*. Obecně je nevýhodou elektrochemických analyzátorů potřeba kapalného elektrolytu. Tento nedostatek je odstraněn v analyzátoch s pevným elektrolytem. Základní součástí pevného elektrolytu je oxid zirkoničitý (ZrO₂), ke kterému se pro zvýšení vodivosti hmoty přidávají další přísady, např. oxid yttritý (Y₂O₃). I s přísadami je však jeho vodivost při normální teplotě nedostatečná a elektrolyt je nutné zahřívat na vyšší teplotu, obvykle na více než 600 °C.

Podstatnou částí analyzátoru je tedy vrstva elektrolytu, na jejíž protilehlé strany jsou naneseny platinové elektrody (obr. 34). Elektrody musí být propustné pro plyn, protože ten se musí dostat k rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou. U jedné elektrody se pak nachází měřená směs, u druhé srovnávací plyn, nejčastěji atmosférický vzduch. Pro napětí mezi elektrodami platí Faradayův vztah

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1(\text{O}_2)}{p_2(\text{O}_2)} \quad (1)$$

kde

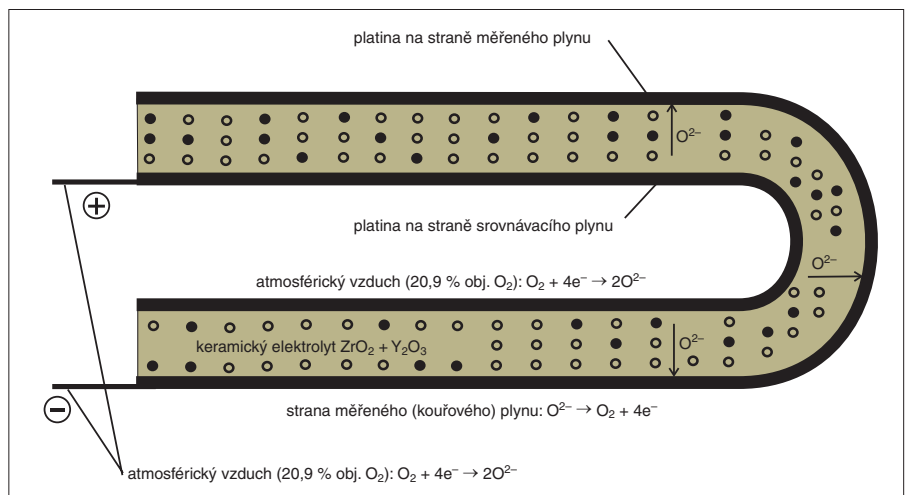
E je elektromotorická síla mezi elektrodami,

R univerzální plynová konstanta,

T absolutní teplota,

F Faradayova konstanta,

$p_{1,2}(\text{O}_2)$ parciální tlak kyslíku u elektrody 1, popř. 2.



Obr. 35. Uspořádání elektrod a elektrolytu analyzátoru pro měření „in situ“

S použitím (1) lze vypočítat, že např. při teplotě 800 °C a poměru koncentrací 1 : 10 se E rovná 53 mV, což je tedy elektromotorická síla odpovídající objemové koncentraci 2,1 % O₂ (je-li srovnávacím plynem vzduch).

cím filtrem. Čidlo s elektrodami a keramikou je vestavěným topným tělesem vyhříváno na teplotu 800 °C. Ke srovnávací elektrodě je přiváděn vzduch. Do prostoru mezi filtr a čidlo lze přivést kalibrační plyn pro kontrolu funkce snímače.

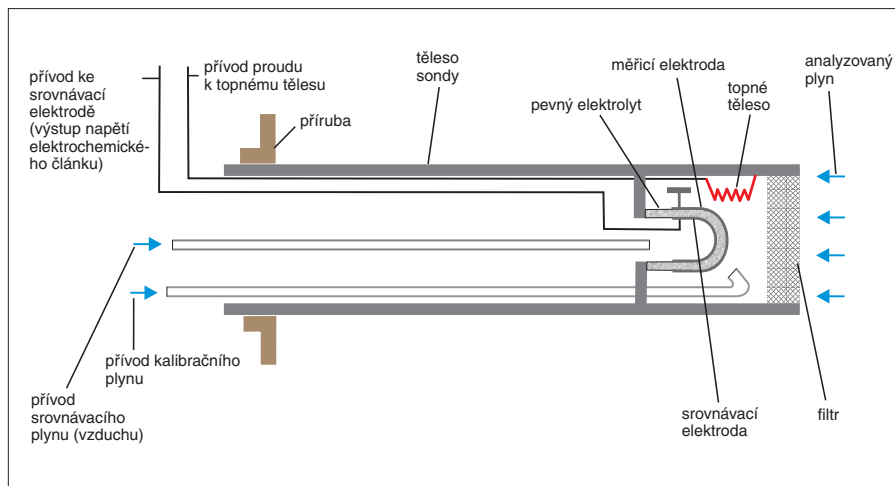
s elektrochemickým článkem zasunuté do kouřovodu se měří za skutečných provozních podmínek, složení a stavu plynu, zatímco do magnetického analyzátoru je přiváděn plyn, z něhož se ochlazením oddělila zkondenzovaná vodní pára (viz obr. 37). Na obr. 38 je znázorněn rozdíl ve složení plyné směsi v obou případech. Rozdíly mezi údaji elektrochemického analyzátoru, který měří přímo v kouřovodu, a magnetického analyzátoru nacházejícího se mimo kouřovod mohou být ovlivněny ještě tím, že při vysoké teplotě na platinovém povrchu elektrody oxidují nespálené složky směsi, a tím ubývá kyslík u snímací elektrody.

Závěr

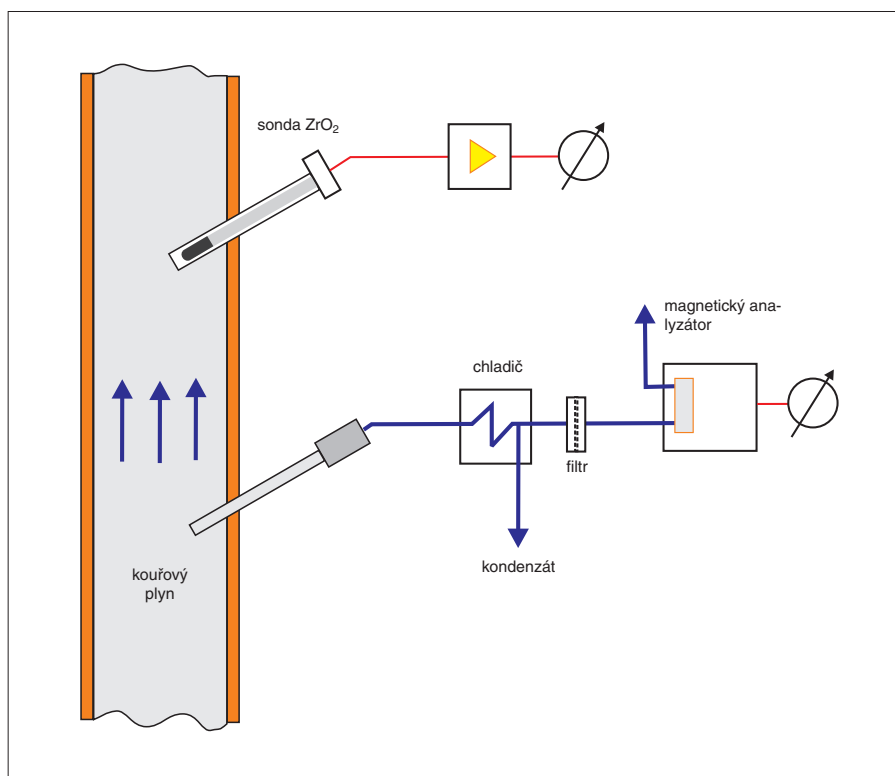
Na omezeném prostoru v časopisu nemohly být popsány všechny fyzikální a fyzikálně chemické principy používané v analyzátoch kouřových plynů. Článek je přesto koncipován tak, aby poskytl alespoň základní představu o možnostech a omezeních metod, které jsou k měření složení kouřových plynů používány nejčastěji.

Literatura:

- [1] SILVER, J. A. – CHEN, S. J.: *Carbon Monoxide Sensor for Combustion Feedback Control*. In: 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 2006, Reno, Nevada.
- [2] SAITO, Y. – NAKAMURA, S.: *Evolution of Field Digital and Sensing Technologies in Field Instruments and Process Analyzers*. Yokogawa Technical Report English Edition, 2010, Vol. 53, No. 2.
- [3] TAMURA, K. et al.: *TDLS200 Tunable Diode Laser Gas Analyzer and its Application to Industrial Process*. Yokogawa Technical Report English Edition, 2010, Vol. 53, No. 2.
- [4] VANDEROVER, J. – OEHLISCHLAEGER, M. A.: *A Mid-Infrared Laser Absorption Sensor for Carbon Monoxide and Temperature Measurements*. In: Proceedings of the 6th U.S. National Combustion Meeting, 2009.
- [5] TANAKA, H. et al.: *Rapid Analysis of Gas & Liquid Phase Using NR800 Near-infrared Analyzer - Application to Petrochemical Process such as Ethylene Plant and Chemical Process*. Yokogawa Technical Report English Edition, 2010, Vol. 53, No. 2.
- [6] SUZUKI, J. – ENDOU, K.: *OX400 Low Concentration Zirconia Oxygen Analyzer*. Yokogawa Technical Report English Edition, 2010, Vol. 53, No. 2.
- [7] RICKS, S.: *Standard Operating Procedures, Teledyne Advanced Pollution Instrumentation, Model 100AS, Trace level Sulfur Dioxide Instrument, Version 2.0*. OAQPS-EMAD, 2008, www.epa.gov/ttnamti1/.
- [8] ASCHENBRENNER, N. (ed.): *Laser Diode Measures Carbon Monoxide Traces*. Siemens Innovation News, 2009.
- [9] BARTOVSKÝ, T.: *Analýzatory emisí*. VUSTE Servis s. p., 1994.



Obr. 36. Uspořádání sondy s elektrochemickým článkem pro měření v kouřovodu

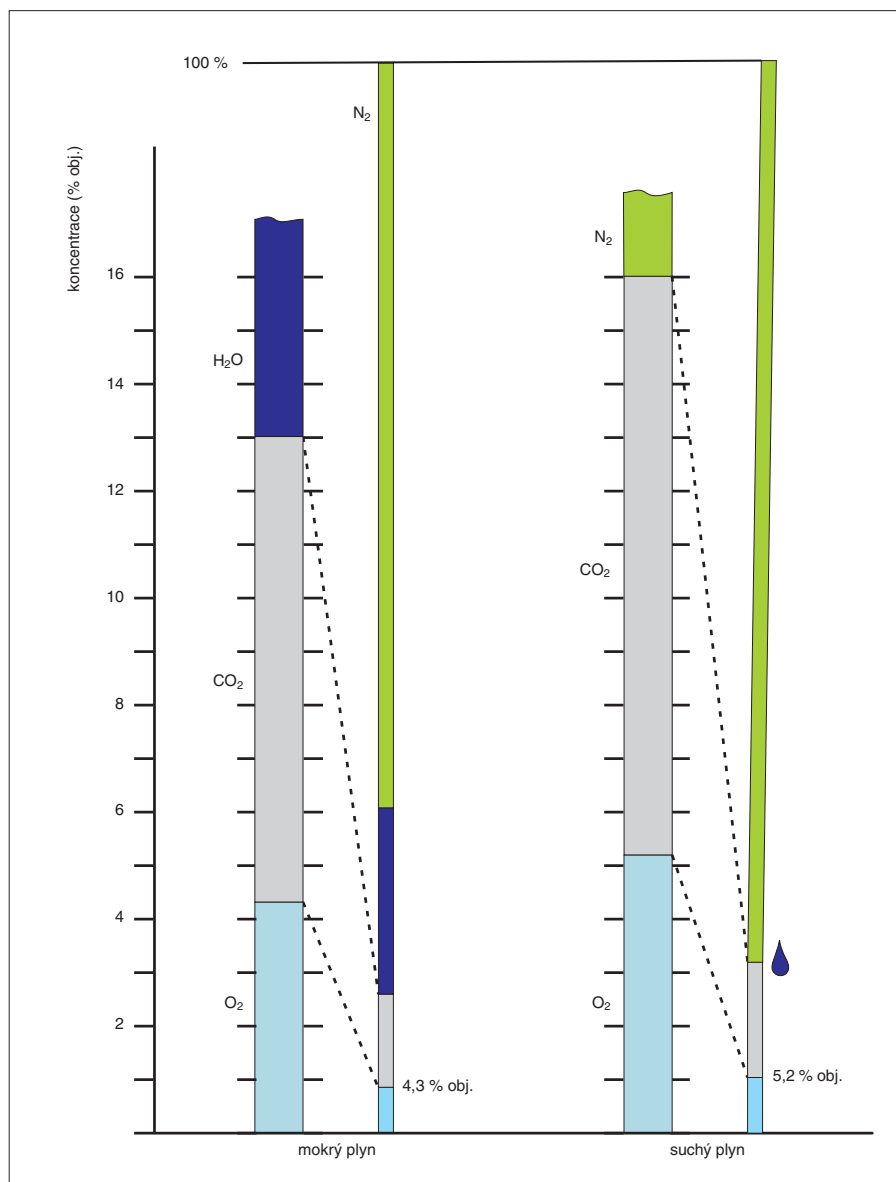


Obr. 37. Porovnání instalace analyzátoru „off-line“ (magnetický analyzátor) a „in situ“ (elektrochemický analyzátor – sonda ZrO₂)

Častěji než rovinné uspořádání článku podle obr. 34 se používá uspořádání ve tvaru svíčky podle obr. 35. Celkové uspořádání sondy s elektrochemickým článkem pro měření koncentrace O₂ v produkčním plynu ukazuje obr. 36. Elektrochemický článek je umístěn na konci dlouhé sondy, která může být zasunuta přímo do kouřovodu. Analyzovaný plyn difunduje k měřicí elektrodě oddělova-

7. Magnetický a elektrochemický analyzátor v praxi

Pozornost je třeba věnovat skutečnosti, že hodnoty koncentrace O₂ naměřené magnetickým analyzátozem a elektrochemickým analyzátozem se mohou vzájemně významně lišit. Je to dáno tím, že v případě sondy



Obr. 38. Porovnání údajů analyzátoru při instalaci „off-line“ (suchý plyn) a „in situ“ (vlhký plyn)

[10] *Stack Gas Analyzer, SG750*. Yokogawa Electric Corporation, 2010.

[11] *Servotough Laser (Model 2930), Operator Manual*. Servomex Group Limited, 2010.

[12] *7008MGA, 9000MGA Multi Gas Analyzer, Operating Manual*. Signal Group Limited, 2003.

[13] *Model CCO 5500 Carbon Monoxide (CO) Analyzer, Instruction Manual*. Rosemount

Analytical Europe – Emerson Process Management GmbH, 2009.

[14] *Infrared Gas Analyzer IR400, User's Manual*. Yokogawa Electric Corporation, 2007.

[15] *InfraSpec NR800 Fourier Transform Near Infrared Analyzers, General Specifications*. Yokogawa Electric Corporation, 2011.

[16] *Pulsed Fluorescence SO₂ Analyzer Model 43B, Instruction Manual*. Thermo Environmental Instruments Inc., 2002.

[17] *UV Fluorescence SO₂ Analyzer TML50, Instruction Manual*. Teledyne Monitor Labs, A Teledyne Technologies Company, 2008.

[18] *Continuous monitor for SO₂ Model HORBABA APSA-370, Data Sheet*. Horiba Europe GmbH, 2006.

[19] *Model 4000VM Heated Vacuum Chemiluminescent NO_x Analyzer, Datasheet*. Signal Instruments, 2006.

[20] *CLD NO/NO_x Analyzer Module, Product data sheet*. Rosemount Analytical Europe – Emerson Process Management GmbH, 2010.

[21] *Paramagnetic O₂ Analyser Model 8000M, Operating Manual*. Signal Instrument Company Limited, 2000.

[22] *Two-Wire In Situ Oxygen Analyzer Model 508IFG, Instruction Manual*. Rosemount Analytical Europe – Emerson Process Management GmbH, 2009.

[23] *Net vs. Gross/Wet vs. Dry Oxygen Measurements, Application Data Sheet*. Rosemount Analytical Europe – Emerson Process Management GmbH, 2001.

Tomáš Bartovský,
 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
 (tomas.bartovsky@vscht.cz)

Doc. Ing. Tomáš Bartovský, CSc., absolvoval v roce 1960 obor technologie paliv na VŠCHT Praha, kde od té doby nepřetržitě působí. V roce 1965 obhájil disertační práci na téma Kontinuální hustoměry pro kapaliny a v roce 1991 se prací na téma Analyzátor plynů habilitoval jako docent pro obor automatizované systémy chemických výroby v ústavu fyziky a měřicí techniky, kde také od té doby odborně působí. V současnosti zastává na VŠCHT Praha funkci kancléře.

► Semináře o životním prostředí a úsporách v energetice

Dva semináře pořádá společnost Ekonox, s. r. o., na odborné výstavě Teplárenské dny, která se bude konat 24. až 26. dubna 2012 v Praze v prostorách hotelu Sportcentrum Step (Malletova 1141, Praha 9). První ze seminářů se uskuteční 24. dubna pod názvem *Energetika a životní prostředí 2012*. Je zaměřen na teplárenství a přidružené výrobní procesy, pro-

bírány zde budou otázky ochrany ovzduší v souvislosti s dlouhodobým trendem snižování emisí, použití moderních technologií při ochraně ovzduší a rovněž i legislativní změny a jejich dopady na podnik, se kterými posluchače seznámí Ing. Kurt Dědič a RNDr. Barbora Cimbáliková z odboru ochrany ovzduší Ministerstva životního prostředí ČR. Druhý seminář s názvem *Energetické úspory – řešení pro 21. století?* pořádá společnost Ekonox dne 25. dubna 2012 ve spolupráci se společností DNV Czech Republic, s. r. o. Na tomto semináři vystoupí paní Eva Slováková z Ministerstva

průmyslu a obchodu ČR, která posluchače seznámí s aktuální energetickou koncepcí ČR a jejím výhledem do budoucna. Dále je seminář věnován energetickému managementu a jeho certifikaci, problematice skleníkových plynů a úsporám energie s využitím kogenerace.

Bližší informace, kompletní program, časový harmonogram přednášek a závazné přihlášky na oba semináře jsou na stránkách společnosti Ekonox (www.ekonox.cz), a stránkách mezinárodní výstavy Teplárenské dny 2012 (www.teplarenske-dny.cz).

(ev)