

ПОЛУМ'ЯНО-ІОНІЗАЦІЙНИЙ МЕТОД І ГАЗОАНАЛІЗАТОР ВИМІРЮВАННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗАХ АВТОМОБІЛІВ

В. Приміський, кандидат технічних наук, доцент кафедри наукових, аналітичних та екологічних приладів і систем (НАЕПС),

Л. Мошковська, кандидат хімічних наук, доцент кафедри НАЕПС,

Є. Кряж, магістрант кафедри НАЕПС,

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД И ГАЗОАНАЛИЗАТОР ИЗМЕРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОТРАБОТАВШИХ ГАЗАХ АВТОМОБИЛЕЙ

В. Примиский, кандидат технических наук, доцент кафедры научных, аналитических и экологических приборов и систем (НАЭПС),

Л. Мошковская, кандидат химических наук, доцент кафедры НАЭПС,

Е. Кряж, магистрант кафедры НАЭПС,

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев

FLAME-IONIZATION METHOD AND GAS ANALYZER FOR MEASURING THE HYDROCARBONS IN THE CARS EXHAUST GASES

V. Prymskiy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Scientific, Analytical, Environmental Equipment and Systems (SAEES),

L. Moshkovskaia, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of SAEES,

E. Kriazh, Graduate Student, Department of SAEES,

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv

Вступ і постановка задачі

Різка збільшення кількості автомобілів призводить до техногенного навантаження, що постійно зростає, на довкілля відпрацьованими газами автотранспорту. Ступінь токсичності компонентів відпрацьованого пального неоднаковий: одну з найбільших загроз становлять ароматичні вуглеводні — C_nH_m , які справляють різноманітний фізіологічний вплив на організм людини і характеризуються мінімальними значеннями гранично допустимих концентрацій у повітрі. Серед них найбільш небезпечними є бензол і бенз-а-пірен, які мають канцерогенну дію і перетворюються в організмі людини у стійкий високотоксичний фенол.

У статті розглянуто особливості полум'яно-іонізаційного методу газового аналізу для вимірювання концентрації вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів. Наведено функціональну схему будови газоаналізатора та описання його дії. Обґрунтовано створення у комплекті вимірювального комплексу із твердополімерним генератором водню.



В. Приміський



Л. Мошковська



Є. Кряж

Забруднення атмосфери автомобільним транспортом відбувається не лише відпрацьованими газами, а й за рахунок випаровування вуглеводнів із паливного баку, систем подавання пального — карбюратора і картерних газів. Негерметичність елементів паливної системи автомобіля також додає частку випаровувань. Середньорічний викид одного автомобіля з бензиновим двигуном 600—700 кг оксиду вуглецю (CO), 30—40 кг оксидів азоту (NO_x) і понад 200 кг вуглеводнів. При цьому в загальній кількості вуглеводнів частка картерних газів становить 25 %, частка випаровувань з бака і карбюратора — 20 %, а 50 % припадає на гази, що викидаються із вихлопної труби автомобіля. У бензині також є поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), найбільш небезпечним є бенз-а-пірен (БП) — (C₂₀H₁₂), який має дуже значні канцерогенні та мутагенні властивості. Аналіз повітря у дев'яти великих містах України (Київ, Харків, Одеса, Львів, Дніпропетровськ, Донецьк, Запоріжжя, Маріуполь, Кривий Ріг) показав, що склад вуглеводнів у повітрі (у приземному шарі) значно ближчий до складу бензину, ніж у відпрацьованих газах, що засвідчує значну частку випаровувань у забрудненні атмосфери вуглеводами. Складові випаровувань пального діють на організм людини не лише безпосередньо, а й через продукти харчування. Проведені дослідження показали, що саме випаровування бензину із систем автомобіля — одна з найактуальніших проблем автомобілебудування. Тому контроль рівня випаровувань за допомогою чутливого автоматизованого вимірювального комплексу і є однією з найактуальніших проблем [1, 2].

Полум'яно-іонізаційний метод газового аналізу

За нормативами Правил ЄЕК ООН № 49 і № 83 [3, 4] для вимірювання вуглеводнів C_nH_m у складі відпрацьованих газів рекомендується застосовувати полум'яно-іонізаційний метод газового аналізу (FID-метод). За допомогою FID-методу можна створити високочутливий автоматичний газоаналізатор для вимірювання концентрацій сумарних вуглеводнів на рівні 0,00001 % [5].

Принцип вимірювання за цим методом полягає у тому, що аналізований газ скеровується у водневе полум'я. За температури 2000 °C відбувається дисоціація молекул вуглеводнів на СН-групи, їхнє окислення з утворенням вільних електронів та позитивних іонів СНО*. Якщо до зони водневого горіння прикласти електричне поле, виникає іонізаційний струм, пропорційний кількості СН-груп у молекулі вуглеводню. Полум'яно-іонізаційний перетворювач має більш рівномірну чутливість до різних видів вуглеводних сполук, тому на сьогодні його вибрано у складі стандартного для вимірювання сумарної кількості вуглеводнів. Вимірювальна кількість вуг-

леводнів за FID-методом є у 1,8—2,5 разів більшою, ніж за інфрачервоним (NDIR) методом. До недоліків методу FID-методу можна віднести відносну складність конструкції первинного перетворювача та необхідність створення трьох газових потоків: аналізованого газу, водневого палива і повітря для горіння, а також коливання вихідного сигналу перетворювача під час змін вмісту кисню в аналізованому газі [6].

Для реалізації полум'яно-іонізаційного методу було створено полум'яно-іонізаційний перетворювач (ППП) (детектор), що виглядає як металева камера (рис. 1), в якій розташовано пальник, закріплений на ізоляторі [7].

На пальник подається аналізована проба, паливним газом є чистий водень. До камери подається повітря для горіння. Для накопичення іонів і вимірювання іонізаційного струму над полум'ям пальника розташовано колектор, а до металевого сопла пальника подається напруга 50—300 В. Для запалення водню є спіраль, яка нагрівається до червоного кольору електричним струмом. Полум'яно-іонізаційний детектор має високу чутливість і значення постійної часу 1⁻³ с.

Вольт-амперна характеристика ППП (рис. 2) дуже подібна до характеристики будь-якого показового

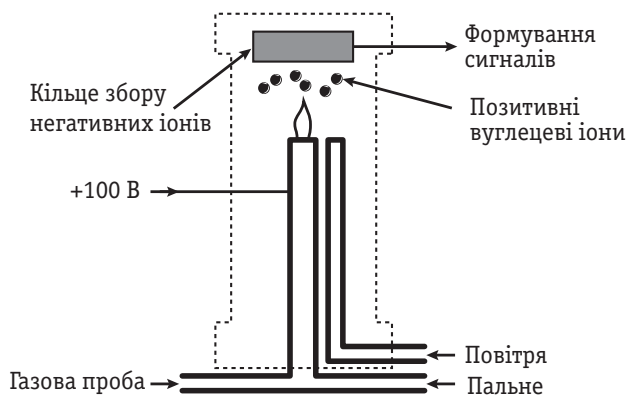


Рис. 1. Схема ППП

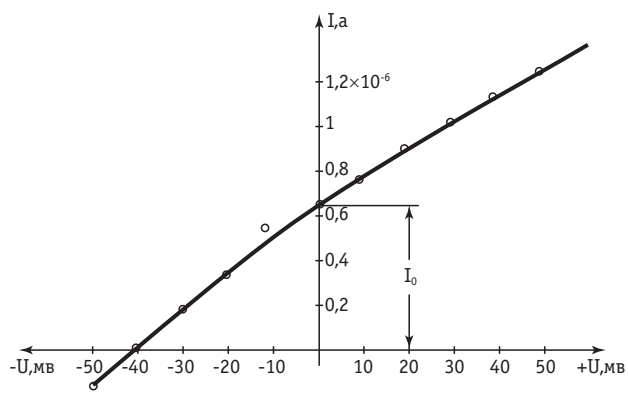


Рис. 2. Вольт-амперна характеристика ППП під час вимірювання за витрат: повітря — 30 л/год; водню — 3 л/год; за відстані між електродами 6 мм

приладу і робочою зоною є область насичення — це та область, де струм іонізації не залежить від напруги, а залежить лише від концентрації органічних молекул. Чутливість ПІП залежить від режиму газових потоків, які формують полум'я. Полум'я має бути стабільним, ламінарним, дифузійним. Важливим параметром є діаметр сопла пальника, який здебільшого обирають у межах 0,3—0,8 мм.

Експериментально встановлено (рис. 3), що найбільш оптимальний режим з точки зору високої чутливості і стабільності роботи ПІП встановлюється за витрат водню від 20 до 30 см³/хв (іонізаційний струм знаходиться на площині вершини). Витрачання повітря для горіння слід вибирати більше ніж 250 см³/хв.

Відомо, що для зменшення впливу нестабільної кількості концентрації кисню в аналізованому газі на характеристики ПІП слід як паливо використовувати суміш водню з гелієм (азотом) у співвідношенні 40 : 60. Однак з точки зору отримання приблизно однакової чутливості до всіх вуглеводнів слід використовувати чистий водень. Одночасне задоволення обох суперечливих вимог у рамках ПІП є неможливим, і, як правило, ухвалюють рішення на користь живлення сумішшю водню з гелієм. Ця суперечлива задача вирішується у такий спосіб: за умови живлення 100 % воднем, а це дасть рівномірну чутливість до всіх вуглеводнів і залежність від змінної кількості кисню у пробі, похибку вихідного сигналу ПІП, яка виникає, можна зменшити до мінімуму шляхом уведення узгоджувальних коефіцієнтів в алгоритм оброблення і представлення вимірювальної інформації. Такий алгоритм роботи газоаналізатора дозволить підвищити метрологічні характеристики (МХ) приладу, зменшити габарити і вагу [8, 9].

Функціональна схема

полум'яно-іонізаційного газоаналізатора

У структурно-схемній побудові більшість розроблених [8, 10] *полум'яно-іонізаційних газоана-*

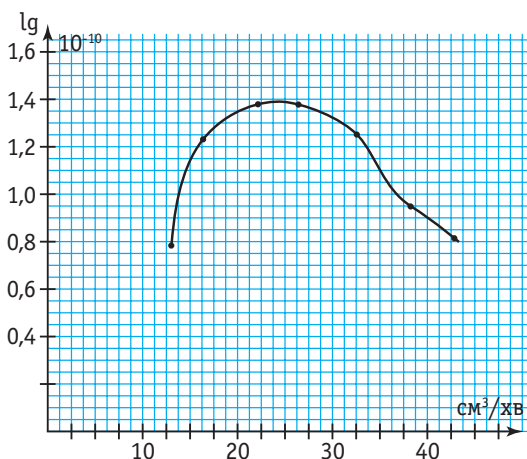


Рис. 3. Залежність струму ПІП від витрат водню

лізаторів будується за класичною одноканальною структурною схемою (рис. 4).

Газоаналізатор працює у такий спосіб.

Відпрацьований високотемпературний газ (проба) з вихлопної труби автомобіля відбирається за допомогою компресора 4. Проба очищається від механічних домішок фільтром 1 і через дросель 6 по термостатованому газопроводу 13 надходить до реакційної камери 10. Дросель 6 редукує тиск проби і забезпечує попередню стабілізацію тиску потоку проби на вході реакційної камери 10. Для підвищення швидкодії газоаналізатора по газопроводу 13 подається більша кількість проби, ніж необхідно для роботи полум'яно-іонізаційного детектора. Кількість необхідної проби регулюється пневматичним опором дроселя 7. Надлишки проби скидаються по газопроводу байпаса 21, через дросель 9 у вихідний газопровід. Стабілізація тиску проби на вході дроселя 7 забезпечує постійну витрату проби, виконується потоком стиснутого повітря, що надходить через фільтр 2 і регулятор тиску «після себе» 11 від газопроводу стиснутого повітря 14. Потік високотемпературного газу по газопроводу байпаса 21 стикається із протипотоком стиснутого повітря стабілізованого тиску. Зміна номінального тиску проби на вході дроселя 7 і відповідно у газопроводі байпаса 21 викликає зміна тиску стиснутого повітря у газопроводі протипотоку 14. Регулятор тиску 11 відпрацьовує, створюючи підпір розрідження у точці дотику потоків проби і стиснутого повітря в газопроводі байпаса 21 перед входом п'ятого дроселя 9 доти, поки не зрівняються тиском на вході третього дроселя 7 і в газопроводі протипотоку стиснутого повітря 14. У газоаналізаторі фактично розширилися функціональні можливості газопроводу стиснутого повітря 14. Повітря використовується не лише для процесу горіння у полум'яно-іонізаційній реакції, але й як орган регулювання тиску потоку високотемпературної (агресивної) аналізованої проби. При цьому відпадає необхідність у встановленні стабілізатора

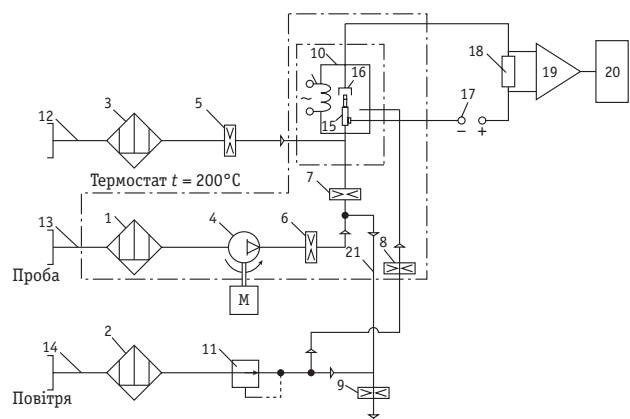


Рис. 4. Одноканальна структурна схема полум'яно-іонізаційних газоаналізаторів

тиску на газопроводі проби. Достатньо установити його на газопроводі стиснутого повітря, де він працює в нормальних умовах експлуатації. Регулювання тиску аналізованої проби замінюється на регулювання тиску протипотоку стиснутого повітря регуляторів тиску «після себе». Таким чином, оскільки регулятор тиску «після себе» стикається тільки зі стисненим повітрям, а не з високотемпературним і агресивним газовим середовищем, то до нього не висувуються вимоги щодо корозійності до агресивних домішок і високих температур. Випробування показали надійну роботу пристрою за температури проби вище 200 °С.

Для забезпечення роботи полум'яно-іонізаційного детектора потрібен чистий (99,99 %) водень, що подається від генератора водню по газопроводу водню 12, через фільтр 3 і дросель 5. Водень змішується з пробою і надходить на пальник 15 детектора. На детектор також подається стабілізований регулятором тиску «після себе» 11 і дроселем 8 потік стиснутого повітря. За допомогою спіралі підпалу 22 здійснюється підпал суміші. Іонізаційний струм, пропорційний концентрації вуглеводнів, через навантажувальний опір 18 фіксується схемою електронного оброблення інформації 19 і передається на вихідний прилад 20.

Технічні характеристики серійно розроблених полум'яно-іонізаційних газоаналізаторів наведено у табл. 1.

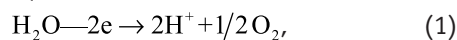
Твердополімерний генератор водню

Важливою особливістю роботи приладу є використання як джерела водню (H₂), вмонтованого у полум'яно-іонізаційний газоаналізатор генератора водню, який побудований на методі електролізу води із застосуванням твердополімерного електроліту.

Генератор водню побудований на принципі електрохімічного розкладу води із застосуванням твердополімерного електроліту (ТПЕ) (іонообмінної полімерної мембрани) [9]. Електролізери з ТПЕ відрізняються

від традиційних воднево-лужних низькими електровитратами (до 3,8—4,2 кВт·год на 1 м³ водню), високою частотою генерування водню до 99,999%. Особливістю електролізерів з ТПЕ є те, що в них між електродами (колекторами) як електроліт використовується мембрана завтовшки лише 0,1—0,2 мм з перфорованого полімерного іонообмінного матеріалу, на сторонах якого нанесено високодисперсні електрокаталізатори (ЕК) катодного й анодного процесів. ЕК контактують із тонкими колекторами струму, виготовленими з пористого титану. Така цільноупакована конструкція — одне ціле і називається мембранно-електродним блоком (МЕБ), який і є основним елементом електролізної комірки.

Як початковий реагент в електролізерах з ТПЕ використовується деіонізована вода, яка подається до анодної камери електролізера. Далі вода проходить через пори колектора струму і потрапляє на ЕК, де проходить реакція



де e — заряд електрона.

Іони водню H⁺ переносяться через ТПЕ на катодний ЕК під впливом електричного поля міжелектродного потенціалу, але іони водню гідратовані і переміщуються до катоду разом із молекулою води у вигляді іону гідроксонія H₃OH⁺. На катодному ЕК протікає реакція



Утворений водень через пори колектора струму виходить до катодної камери електролізера. Таким чином, кисень утворюється на одній стороні мембрани, а водень — на другій. Схематично процес, який протікає на межі системи мембрана — електрод, наведено на рис. 5.

У зв'язку із необхідністю вимірювання дуже малих концентрацій парів бензину FID-прилад має реагувати на концентрації C_nH_m на рівні 0,5—1,0 ррт (0,00005—0,0001) %. Тому постійне корегування нуля шкалами FID-приладу є вкрай важливим. Для вирі-

Таблиця 1

| Тип ГА | Вимірювані компоненти | Діапазон ррт | Структурна схема | Завод-виготовлювач | Основна зведена похибка, % | СКВ, % |
|-----------|-----------------------|--|------------------|-------------------------|----------------------------|--------|
| 334 КПИ03 | S | 0-100 0-500 0-5000 0-10000 0-20000 | Одноканальна | АТ «Украналіт», м. Київ | 10 | 1 |
| 334 КПИ14 | S | 0-100 0-500 0-5000 0-10000 0-20000 | Двоканальна | АТ «Украналіт», м. Київ | 5 | 1 |

шення цього питання у FID-прилад вмонтовано генератор нуля шкали приладу.

Застосування генератора H_2 в єдиній конструкції із FID-приладом забезпечить автономність функціонування FID-приладу, підвищить його МХ і зменшить вартість експлуатації.

Висока механічна стійкість та низька газопроникливість ТПЕ разом із каталітичними якостями електродів забезпечує повну компенсацію взаємної дифузії отриманих газоподібних продуктів (H_2 і O_2), безпеку роботи електролізера. Слід нагадати, що у водно-лужних електролізерах розподільча діафрагма між катодною й анодною камерами виконана із матеріалу, який має високу газопроникність, що і є джерелом підвищеної вибухонебезпечності цих електролізерів. Загалом можна відмітити такі основні переваги електролізерів ТПЕ:

- малу відстань між електродами 0,1—0,2 мм;
- низький опір електроліту ≈ 10 —20 ом/см;
- високу енергетичну ефективність, що дозволяє вести процес за щільностей струму 1—2 А/см² (у водно-лужних — 0,2—0,3 А/см²);
- питомі затрати становлять 4,3—4,5 кВт·год на виробництво 1 м³ водню (у водно-лужних — 5—6 кВт·год на 1 м³ водню);
- можливість отримати водень на виході під тиском 0—4 кПа/м² безпосередньо, без додаткових енергетичних затрат;
- відносно малі габарити і маса у перерахуванні на об'єм генерованого H_2 .

У генераторі нуля навколишнє повітря з домішками парів бензину прокачується через металевий стакан, наповнений паладієвим каталізатором. Стакан нагрівається до $t^\circ = 250$ —300 °С (за рахунок електрообігріву). Пари бензину з повітря знищуються на каталізаторі і на виході отримуємо «чисте» нульове повітря без домішок парів вуглеводнів. Це «чисте» повітря використовується для періодичної перевірки нуля шкалами FID-приладу, що дає змогу знизити похибку вимірювань, підвищити точність вимірювання концентрації парів вуглеводнів, дозволить проводити вимірювання концентрацій парів на рівні 0,5—1,0 ppm.

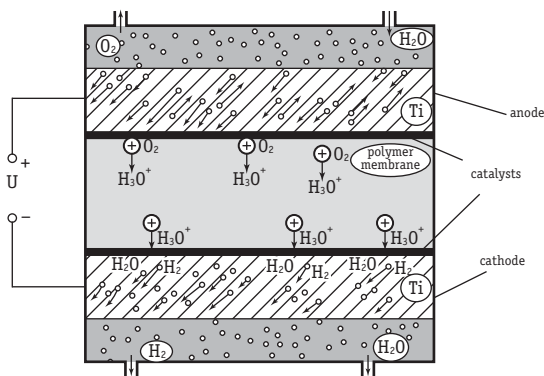


Рис. 5. Схема мембранно-електродного блока генерування водню

ВИСНОВКИ

Запропонований вимірювальний комплекс, що об'єднує полум'яно-іонізаційний газоаналізатор, генератор водню, генератор чистого повітря (нульового газу), дозволяє створювати високочутливі вимірювальні комплекси для контролю концентрації випаровувань паливно-мастильних матеріалів в автомобілях на рівні 0,0001—0,0004 %. Перспективним є застосування комплексу під час виробництва і сертифікації автомобілів на відповідність міжнародним екологічним стандартам Євро-2 і Євро-3. На сьогодні ряд українських компаній — «Аналітика» (м. Харків), «Автокоприлад» (м. Київ), «Спецприлад» (м. Луганськ) ведуть роботи в напрямку створення нових конструкцій і схем, метрології FID-детекторів і генераторів водню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Марков В. А., Баширов Р. М., Габитов И. И. Токсичность отработавших газов дизелей. — М.: Изд-во МГУ им. Н. Э. Баумана, 2002. — 376 с.
2. Павлова Е. И. Экология транспорта. — М.: Транспорт, 2000. — 248 с.
3. Правила ЄЕК ООН № 49. Єдині технічні приписи, що підлягають прийняттю заходів з обмеження викидів забруднюючих газоподібних речовин і твердих частинок з двигунів із запалюванням від стиснення, призначених для використання на транспортних засобах, а також викидів забруднюючих газоподібних речовин з двигунів із примусовим запалюванням, що працюють на природному газі або зрідженому нафтовому газі і призначених для використання на транспортних засобах.
4. Правила ЄЕК ООН № 83. Єдині технічні приписи щодо офіційного затвердження дорожніх транспортних засобів стосовно викиду забруднюючих речовин залежно від палива, необхідного для двигунів.
5. Барыкина В. А., Ларченко В. И., Медяновский Ю. Н., Франко Р. Т. Современные приборы контроля атмосферных загрязнений углеводородами. — М.: ЦНИИТЭприбостроения, 1977. — 60 с.
6. Примиский В. Ф. Автоматический газоанализатор углеводородов 334 КПИ03 // Приборы и системы управления. — М.: 1991. — № 8. — С. 29—30.
7. Примиский В. Ф., Рыжков В. Ф., Шаталов М. Г. Павловская Л. В. — А. с. СССР № 1075141, Пламенно-ионизационный газоанализатор; Опубл. 1984, Бюл. № 7.
8. Примиский В. П., Румбешта В. О. — Патент України № 49063, Полум'яно-іонізаційний газоаналізатор для поста екологічного контролю автомобілів; Опубл. 2002, Бюл. № 9.
9. Примиский В. Ф. Генератор водню // Тези доповіді VII Міжнародної конференції «Водневе матеріалознавство і хімія гідридів металів», Алушта, 2001.
10. Примиский В. Ф. — Патент Росії № 2146048, Пламенно-ионизационный газоанализатор; Опубл. 2000, Бюл. № 4. ■