

Статья
из журнала
"Законодательная и
прикладная метрология"
№1 1997 г.

АНАЛИЗАТОРЫ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОКРИСТАЛЛА

Материалы предоставлены компанией Artvik, Inc., США

Задача измерений влажности - одна из наиболее важных проблем как для чистых, так и для технологических газов. Долгое время считалось, что эти измерения не представляют большой сложности. Однако с развитием технологий газоразделения, нефтехимии и газопереработки для обеспечения качества продукции, когда потребовалось перейти к предельно низким концентрациям и возникла необходимость в быстром отклике анализатора, в том числе и для газов переменного состава, задача измерений влажности сразу усложнилась. Особые трудности ее решение представляет там, где необходимо непрерывное определение влажности: на потоке, в реальных технологических газах нефтехимии и газопереработки [1].

В этих случаях требуется принятие быстрого решения, т.к. неконтролируемый уровень содержания воды может привести к аварийной ситуации, к получению некачественного продукта или необратимой гибели дорогостоящих катализаторов.

Среди важнейших процессов, для которых контроль влажности просто необходим, достаточно упомянуть процессы риформинга и алкилирования в нефтепереработке, получение этилена и других олефинов методом пиролиза, процессы осушки и переработки нефтяных и природных газов.

Важнейшее значение имеют измерения содержания воды в чистых газах, применяемых для получения микросхем и других электронных компонентов. В этих процессах уменьшение ее содержания напрямую связано с уменьшением геометрических размеров и плотности электронных элементов.

Очевидно, что для решения подобных задач необходимо использовать достаточно сложные и дорогие анализаторы или аналитические системы. Ежегодный объем продаж таких анализаторов только в США составляет около 40 млн долларов.

Для анализа влажности газов наиболее широко применяются следующие классы анализаторов: с ячейками на основе Al_2O_3 (емкостные) или P_2O_5 (электролитические), с охлаждаемыми зеркалами для определения температуры точки росы или инея, а также использующие в качестве чувствительного элемента пьезокристалл.

В последнее время появились промышленные анализаторы на основе спектрометров в ИК-области и и приборы, использующие кремниевые элементы.

В представленной статье рассмотрены особенности анализаторов, использующих пьезокристалл со специальным гидрофильным покрытием. Такие анализаторы, будучи уникальными по конструкции и принципу действия, имеют существенные технические преимущества.

История создания этих приборов достаточно поучительна. В ходе развития процессов нефтепереработки

чрезвычайно актуальное значение приобрела задача измерения влажности водородосодержащего рециркуляционного газа. Использование известных к тому времени анализаторов не давало нужных результатов как по достижению требуемой чувствительности и скорости отклика, так и по обеспечению надежных измерений на всех режимах работы установки риформинга.

Для решения этой задачи был создан сначала прототип, а затем и реально действующий анализатор влажности на основе измерений частоты колебаний кварцевого кристалла с гидрофильным покрытием. Конструкция оказалась настолько удачной, что была запатентована, а лицензия продана компании DuPont Instruments, которая усовершенствовала прибор.

С тех пор во всем мире, в том числе и на территории бывшего СССР, были установлены сотни подобных анализаторов. Эта модель включена в спецификации многих лицензионных процессов, включая процесс риформинга UOP, также широко распространенный на предприятиях СНГ.

В конце 80-х годов подразделения DuPont Instruments, занимающиеся промышленными анализаторами, перешли к компании АМТЕК (США), являющейся в настоящее время единственным в мире изготовителем подобного оборудования.

Хотя конструкция анализаторов получила дальнейшее развитие, в основном в части электроники, однако принципы измерений, обусловившие широкие возможности этого прибора, остались неизменными.

Анализаторы обеспечивают:

- высокую чувствительность и точность анализатора вплоть до диапазона единиц ррб;
- быстрый отклик на изменение влажности;
- независимость показаний от изменения состава анализируемого газа;
- возможность включить в конструкцию прибора средства поверки.

Принципиальная схема измерения влажности приведена на рисунке.

Проба разделяется на два потока, один из которых, так называемый опорный, проходит через встроенный в анализатор (или внешний) осушитель на основе молекулярных сит, а другой - измеряемый - поступает непосредственно в термостатируемую при $T = 60^\circ C$ ячейку. Система клапанов периодически переключает потоки, так что опорный и анализируемый газ поочередно подаются в ячейку на время 30 с. Основным чувствительным элементом ячейки является кварцевый кристалл со специальным покрытием, адсорбирующим воду. Частота измерительного кварцевого генератора (собственная частота 8,98 МГц) сравнивается с частотой стандартного генератора 9,00 МГц, также имеющегося в анализаторе.

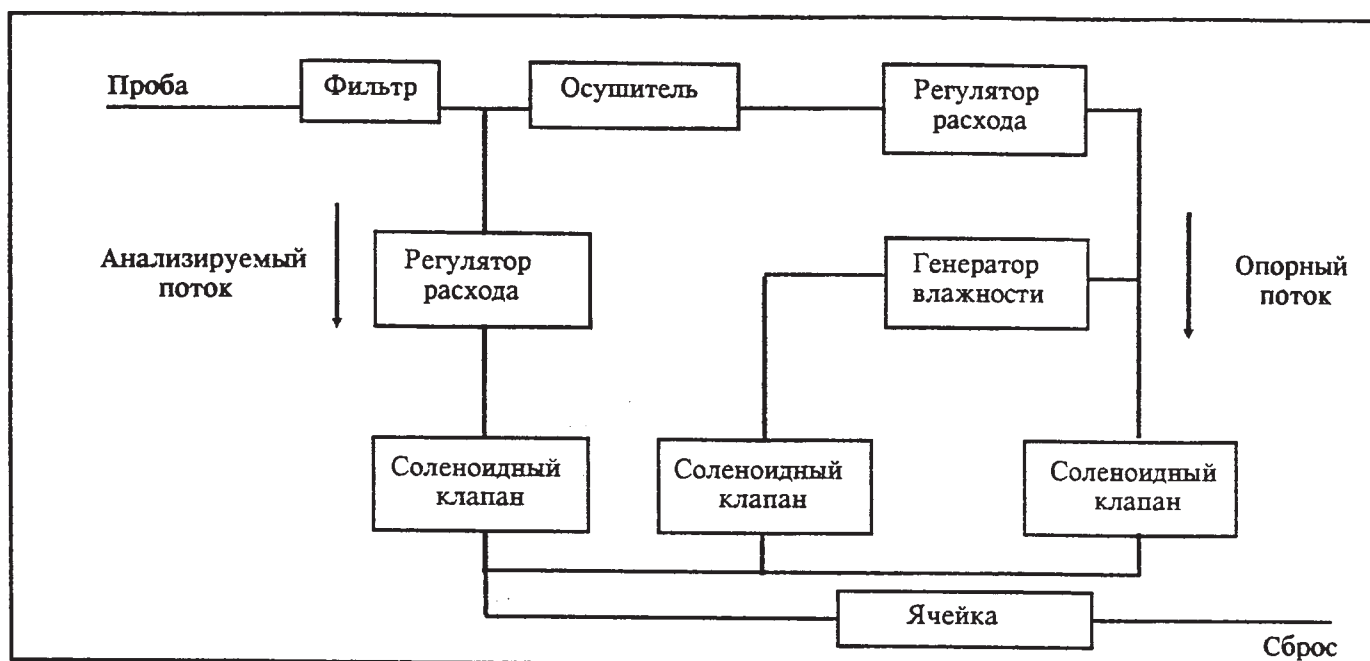


Рис. Принципиальная схема анализатора влажности на основе пьезокристалла

Таким образом, изменение частоты, связанное с адсорбцией воды, точно измеряется.

Изменение частоты генератора Δf пропорционально изменению его массы ΔM за счет адсорбированной воды:

$$\Delta f \sim f_0^2 \Delta M / A \quad (1)$$

где f_0 - собственная частота колебаний, A - площадь поверхности покрытия.

Теоретически изменению массы всего лишь на $\cdot 10^{-10}$ г соответствует изменение частоты на 1 Гц. Отсюда следует, что потенциально метод очень чувствителен. Для сравнения следует сказать, что для анализаторов влажности на основе, например, P_2O_5 , считающихся абсолютными и использующих "первые принципы", из-за токов утечки в ячейке измерения в диапазоне ниже 10 ррр затруднены.

В то же время в анализаторах, использующих описанный выше принцип, удается реализовать измерения в диапазоне до 10 ррр, что доступно лишь сложным приборам, таким, как масс-спектрометры с ионизацией при атмосферном давлении. Тем более не вызывает затруднений измерения в стандартном для нефтехимии и газопереработки диапазоне 1...1000 ррр.

Высокая чувствительность анализатора сочетается с высокой точностью. Даже для диапазона 0...100 ррр погрешность измерения менее, чем $\pm 5\%$ от показания. Измерение влажности газа по температуре точки росы приводит к значительно большей ошибке. Для газа, содержащего при нормальных условиях 100 ррр воды, типичная погрешность такого анализатора $\pm 2^\circ C$ реально означает разброс от 80 до 127 ррр, что соответствует погрешности измерения $\pm 20\%$. В диапазоне ниже 10 ррр погрешность таких датчиков не превышает $\pm 3^\circ C$ и абсолютная погрешность становится сопоставимой с измеренным значением.

Принцип чередования прохождения через ячейку анализируемого и опорного газов также дает дополнительные возможности прибора. Такая схема гаранти-

рует быстрый отклик во всем диапазоне, как при скачкообразном увеличении, так и при скачкообразном уменьшении влажности, поскольку измеритель работает в неравновесном режиме. Для получения точного результата нет необходимости ждать установления равновесия между адсорбированной водой и водой в газовой фазе. Типичное время отклика составляет несколько минут - практически один цикл измерения (или несколько, если в системе задействованы дополнительные средства сглаживания шумов).

В этом состоит одно из основных отличий от других известных принципов измерения влажности, являющихся равновесными. Времена установления равновесия, особенно в диапазоне ниже 20 ррр, могут достигать часов, и потеря точности измерения, естественно, неизбежна. Отметим, что измерения в неравновесном режиме требуют тщательного контроля расходов анализируемого и опорного газов. Это осуществляется с помощью размещенных в термостатируемом блоке прецизионных регуляторов расхода.

Вторым важным преимуществом схемы с чередованием подачи опорного и анализируемого газов является исключение влияния состава газа, который в реальных технологических процессах зачастую изменяется во времени, на результат измерений.

Анализируемый газ постоянно сравнивается с тем же самым по химическому составу, но осушенным опорным газом. Таким образом, вне зависимости от типа газа или от состава смеси постоянно поддерживается нуль анализатора.

При использовании же приборов на основе P_2O_5 , необходимо принимать во внимание реакцию водорода и кислорода с образованием дополнительной воды, а для анализаторов с охлаждаемым зеркалом следует точно разделять значения точек росы воды и углеводов.

Третье преимущество, особенно важное для анализа на потоке, состоит в минимизации влияния примесей в анализируемом потоке, загрязняющих ячейку и де-

лающих невозможным точные измерения. Известно, что такие вещества, как H_2S , высококипящие углеводороды, масло, диэтиленгликоль, кислоты и другие, создают большие сложности для анализа влажности, особенно, когда датчики устанавливаются непосредственно в трубопровод. Например, если в потоке содержатся хотя бы пары компрессорного масла, то датчики на основе Al_2O_3 , установленные в трубопровод, требуют постоянной очистки, что чрезвычайно затрудняет их обслуживание. В анализаторе с разделенными опорным и анализируемым газами пьезокристалл постоянно очищается осушенным газом в цикле сравнения. В особо сложных потоках, таких, как природный газ или водородсодержащий газ риформинга, применяется асимметричный цикл измерения (30 с - измерение и 570 с - продувка опорным газом), что обеспечивает долговременную стабильность измерений.

И, наконец, появляется возможность включить в измерительную схему встроенный генератор влажности для проверки работоспособности анализатора и достоверности показаний. Этот генератор может быть использован и для калибровки анализатора.

По команде опорный газ проходит через генератор влажности и насыщается известным количеством воды. Поток из генератора влажности и опорный поток, так же, как и в цикле измерения, поочередно поступают в ячейку. При этом показания прибора сравниваются с паспортными данными генератора.

Эта процедура не требует демонтажа датчика или отключения анализатора и может быть легко автоматизирована. При этом так же, как и в цикле измерения, исключено влияние химического состава газа на результат сравнения.

Основные технические характеристики анализаторов влажности приведены в таблице.

Несмотря на то, что во всех приборах используется единый принцип измерений, они предназначены для разных приложений.

Базовыми являются модели 5800 и 5900. Основное назначение первой из них - измерения влажности чистых газов, в том числе и технологических, в то время как модель 5900 разработана для анализа ультрачистых газов в основном для электронной промышленности или для сертификации продукции производителей чистых газов и смесей.

Базовая модель 5800 имеет несколько модификаций. Более простая модель 5812 специально разработана для анализа влажности природного газа и использует асимметричный цикл измерения.

Самый простой анализатор - модель 2850 - может быть рекомендован для массовых измерений: от мониторинга качества воздуха КИП до анализа газов на установках разделения воздуха.

Модель 5000 - основной поточный анализатор влажности для промышленных приложений, контроллер которого выполнен в виде отдельного блока.

Таблица

Технические характеристики анализаторов влажности газов АМЕТЕК

Модель	2850	5800	5812	5900	5000
Диапазон	0,1...1000ppm	0,1...100 ppm	1...1000 ppm	5...1000 ppb	1...1000 ppm
Чувствительность	0,02 ppm	0,005 ppm	0,02 ppm	0,002 ppm	0,02 ppm
Допускаемая погрешность	$\pm 0,05$ ppm (0,1...1 ppm) $\pm 5\%$ (1...100 ppm)	$\pm 0,05$ ppm (0,1...0,4 ppm) $\pm 5\%$ (0,4...100 ppm)	± 1 ppm (1...20 ppm) $\pm 5\%$ (20...1000 ppm)	± 10 ppb (5...100 ppb) $\pm 5\%$ (100...1000 ppb)	± 1 ppm (1...20 ppm) $\pm 5\%$ (20...1000 ppm)
Время отклика (63 %)	не более 5 мин	не более 5 мин	не более 5 мин	не более 10 мин в диапазоне 5...10 ppb	не более 5 мин
Встроенный генератор влажности	1 ppm	0,8 ppm	50 ppm	170 ppm	3 ppm, 20 ppm или по заказу
Габариты, мм	432x132x381	432x132x381	432x132x381	432x132x381	370x432x380 (полевой блок) 292x289x184 (контроллер)
Масса, кг	17	17	17	17	34 (полевой блок) 17 (контроллер)
Потребляемая мощность, кВт	0,3	0,3	0,3	0,3	0,34

Наиболее полно возможности этих анализаторов могут быть реализованы при использовании системы отбора и подготовки пробы модели 561. Эта система поставляется в одно- или многоточечном исполнении, конфигурируется в соответствии с конкретным применением и по желанию заказчика может быть смонтирована в пластиковом или металлическом шкафу. В ее состав входят запорная и регулирующая арматура, обычный или суперактивированный осушитель опорного газа, а при необходимости и обогреваемый или необогреваемый редуктор давления, фильтры, ловушки и другие средства.

В рамках краткой статьи невозможно создать полное представление о многообразии анализаторов влажности и различных пробоотборных системах, разработанных для конкретных промышленных приложений. Однако, нельзя не упомянуть об одном обстоятельстве. Конструкция анализаторов оказалась настолько удачной, что, проработав несколько лет в условиях реального производства, в т.ч. на предприятиях стран СНГ, они далеко не полностью исчерпали ресурс.

Для продления времени жизни работающих приборов разработана специальная программа модернизации анализаторов влажности, которая включает замену устаревших узлов: аналогового контроллера, элементов электроники и, в тех случаях, когда это необходимо, измерительной ячейки.

Такая модернизация стоит значительно меньше самого анализатора, и в результате ее заказчик получает практически новый современный прибор.

Эта модернизация, а также другие виды поддержки анализаторов АМЕТЕК на территории СНГ (от инжиниринга до поставки, монтажа и гарантийного обслуживания) осуществляется Московским отделением эксклюзивного дистрибьютера АМЕТЕК - компанией Артвик Лтд.

Профессионально занимаясь поставками систем метрологического обеспечения [2], специалисты Артвик работают в тесном взаимодействии с органами Госстандарта России. Так, все анализаторы влажности имеют сертификаты Госстандарта России, а на модель 5000 и систему пробоотбора модели 561 получены Свидетельства о взрывозащищенности обрудования.

Высокие метрологические характеристики анализаторов АМЕТЕК позволяют использовать их в качестве эталонных средств измерений. На основании этого в настоящее время ведется обсуждение возможности создания эталонной установки в одном из метрологических центров Госстандарта. Цель этого проекта - метрологическое обеспечение широкого класса анализаторов влажности газов.

По всем вопросам обращайтесь в Московское отделение Артвик, Инс. - компанию Артвик Лтд.: Россия, 123060, Москва, ул. Маршала Соколовского, 3.

тел.: (095) 194 81 61

факс: (095) 956 70 78

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сколько стоит измерение? Рынок нефтегазового оборудования СНГ, N 4, 1996.
2. Калибраторы давления, температуры и электрических сигналов. Законодательная и прикладная метрология, N 6, 1995.

ВНИМАНИЮ МЕТРОЛОГОВ!

ИЗДАН
ТЕМАТИЧЕСКИЙ СБОРНИК
ОСНОВОПОЛАГАЮЩИХ
НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ,
регламентирующих различные аспекты
измерительной деятельности
(от общих требований к измерениям до
методов оценивания погрешностей
результатов)

В сборник включены 12 НД, расположенных по тематике следующим образом:

1 МИ 2091 "ГСИ. Измерения физических величин. Общие требования".

2 МИ 2222 "ГСИ. Виды измерений. Классификация".

3 МИ 2365 "ГСИ. Шкалы измерений. Основные положения. Термины и определения".

4 МИ 1951 "ГСИ. Динамические измерения. Термины и определения".

5 МИ 2246 "ГСИ. Погрешности измерений. Обозначения".

6 МИ 1317 "ГСИ. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле параметров".

7 ГОСТ 8.395 "ГСИ. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования".

8 ГОСТ 8.207 "ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения".

9 МИ 2083 "ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей".

10 МИ 1552 "ГСИ. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей результатов измерений".

11 МИ 1967 "ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений".

12 МИ 2177 "ГСИ. Измерения и измерительный контроль. Сведения о погрешностях измерений в конструкторской и технологической документации".

В НД внесены изменения, учитывающие требования Закона РФ "Об обеспечении единства измерений".

Сборник предназначен для любых лиц, производящих или использующих измерительную информацию.

Стоимость - рублевый эквивалент 39 долл. США без учета НДС.

Заявку с копией платежного поручения направлять в ТОО "ТОТ" (адрес и банковские реквизиты на стр. 37).

Контактный телефон (095) 457 56 74.