

М.А. Булдаков, С.М. Вовк, И.И. Ипполитов, Б.В. Королев, В.Е. Лобецкий, И.И. Матросов
ОПТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ УФ-ДИАПАЗОНА
ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Приведены описания разработанных газоанализаторов для диагностики кислорода и паров воды в технологических газах высокой чистоты и окиси азота в дымовых газах топливосжигающих установок. Работа газоанализаторов основана на методе дифференциального поглощения в УФ-области спектра без применения лазерных источников. Показана высокая эффективность разработанных газоанализаторов для непрерывной диагностики технологических газов в условиях производства.

Диагностика технологических газов является одной из важнейших задач для ряда промышленных производств. В данном случае к технологическим газам отнесены газы, необходимые как для процесса производства, так и образующиеся в процессе производства. Газы первого типа, как правило, – это газы высокой чистоты, поскольку она оказывает существенное влияние на качество выпускаемой продукции. Газы второго типа обычно имеют более сложный состав. Диагностика отдельных компонентов таких газов позволяет следить за самим технологическим процессом и необходима для экологического контроля за выбросами токсичных и взрывоопасных газов в атмосферу. Эти причины обуславливают возрастающий интерес к разработкам автоматических газоанализаторов для непрерывной диагностики технологических газов в условиях промышленных производств.

Среди всего многообразия существующих физико-химических методов газоанализа одними из наиболее перспективных для данной цели являются спектроскопические методы, из которых можно выделить метод поглощения в УФ-области спектра, обладающий достаточно высокой чувствительностью [1, 2] при относительной простоте реализации.

В этой статье описаны конструкции двух разработанных автоматических газоанализаторов для технологических газов, использующих метод УФ-поглощения.

При производстве полупроводниковых изделий используются газы высокой чистоты, такие как инертные газы, азот и водород. Основными примесями в этих газах являются компоненты атмосферного воздуха, из которых наибольшую важность представляют микропримеси кислорода и паров воды, обладающие высокой реакционной способностью. В соответствии с требованиями производства содержание кислорода и паров воды в технологических газах не должно превышать $10^{-4}\%$. По этой причине газоанализ технологических газов должен проводиться с соответствующей чувствительностью.

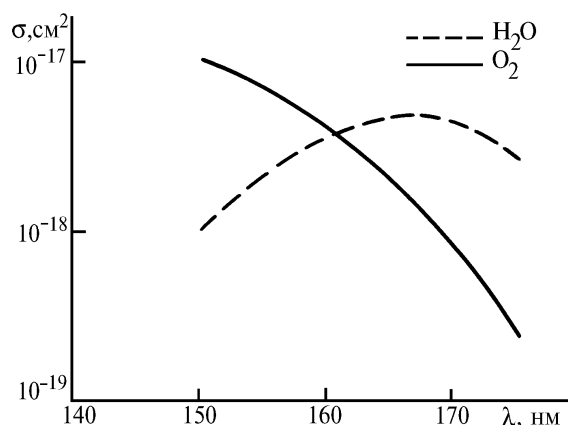


Рис. 1

Для решения этой задачи был разработан и изготовлен газоанализатор, работа которого основана на методе дифференциального поглощения в УФ-диапазоне. Рабочей областью прибора является спектральный диапазон 150–175 нм, где отсутствует поглощение самих технологических газов, но имеется интенсивное поглощение кислорода и паров воды. Сечения поглощения молекул O_2 и H_2O в данной области спектра [3] приведены на рис. 1, из которого видно, что кислород и пары воды обладают континуальным поглощением, причем их спектры существенно различны. Это позволяет по измеренным величинам поглощения технологического газа в нескольких точках указанного спектрального интервала вычислить концентрации примесных молекул O_2 и H_2O .

Схема газоанализатора приведена на рис. 2, где цифрами обозначены: 1 – источник УФ-излучения с перестраиваемой длиной волны; 2 – газовая кювета; 3 – приемник УФ-излучения; 4 – блок управления. Источник УФ-излучения представляет собой специально изготовленный вакуумный монохроматор, внутри которого размещена газоразрядная водородная лампа ЛГВ (L). Такая лампа дает в области 150–175 нм одновременно непрерывный и линейчатый спектр [4], соотношение интенсивностей которых задается составом газовой смеси в лампе. Диспергирующим элементом в монохроматоре является вогнутая дифракционная решетка R с переменным шагом, жестко закрепленная на оси шагового двигателя. Внутри монохроматора установлены диафрагмы с закрепленными на них щелями постоянной ширины ~ 1 мм. Сферическое зеркало M направляет излучение с выделенной длиной волны на выходное окно монохроматора, изготовленное из фтористого магния. Вакуумизация монохроматора осуществляется через специальный штуцер на его корпусе. Газовая кювета представляет собой цилиндрическую камеру (оптическая длина 30 см), герметично присоединенную к выходному окну монохроматора. Кювета снабжена патрубками для смены газа.

В качестве приемника УФ-излучения использован ФЭУ-170, непосредственно присоединенный к другому торцу газовой кюветы. Блок управления содержит модульную микропроцессорную систему, в которую входят процессорный модуль на основе К 1801 ВМ2, модуль управления шаговым двигателем монохроматора, модуль счета фотонов и модуль сопряжения с цифровым табло и встроенным клавишным пультом. В модуле управления шаговым двигателем применен метод электронного дробления шага на цифроаналоговых преобразователях, благодаря чему был обеспечен спектральный шаг монохроматора, равный примерно 0,4 нм. В блоке управления также размещены вакуумный пост и источники питания лампы и ФЭУ.

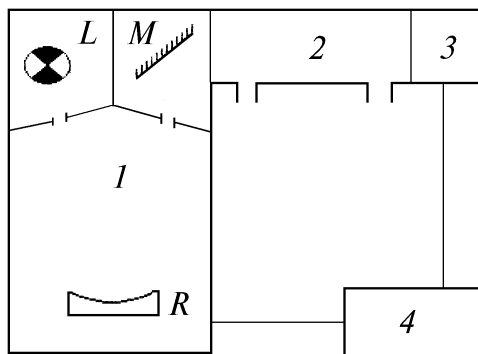


Рис. 2. Блок-схема газоанализатора на кислород и пары воды в инертных газах, водороде и азоте

Газоанализатор работает следующим образом. При его включении зажигается лампа ЛГВ, подается питание на ФЭУ, и управляющая программа начинает спектральную привязку предварительно вакуумизированного (остаточное давление не более $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) монохроматора. При этом программно включается размещенная в монохроматоре малогабаритная лампа накаливания, спектр нулевого порядка которой служит для контроля пространственного положения решетки. Затем шаговый двигатель начинает поворачивать решетку до тех пор, пока изображение лампы не попадет на фотодиод, установленный также внутри монохроматора. На этом спектральная привязка монохроматора завершается и лампа накаливания выключается. После этого начинает отработываться циклический алгоритм управляющей программы. Прежде всего производится вакуумизация газовой кюветы. Далее производится измере-

ния интенсивности прошедшего через кювету излучения лампы I_j^0 в различных спектральных участках. Индекс j показывает номер спектрального участка, положение которого программно задано в числе шагов шагового двигателя от положения спектральной привязки. Затем газовая кювета заполняется технологическим газом, и снова производятся измерения интенсивности прошедшего через кювету излучения лампы I_j в тех же спектральных участках. Расчет концентрации молекул кислорода $N(O_2)$ и паров воды $N(H_2O)$ в технологическом газе проводится методом наименьших квадратов из системы j линейных уравнений вида

$$\ln \frac{I_j^0}{I_j} = l \sigma_j(O_2) N(O_2) + l \sigma_j(H_2O) N(H_2O),$$

где l – длина кюветы; $\sigma_j(O_2)$ и $\sigma_j(H_2O)$ – сечения поглощения в j -м спектральном интервале соответственно молекул O_2 и H_2O . Полученные значения концентраций молекул O_2 и H_2O выводятся на цифровое табло. При штатном режиме работы газоанализатора ($j = 6$) цикл измерений выполняется приблизительно за 1 мин. Циклический алгоритм работы газоанализатора повторяется до тех пор, пока на него подано питание. Изменения в режиме работы (замена спектральных участков, изменение их числа или изменение времени накопления фотоотсчетов) производятся с помощью встроенного клавишного пульта.

Испытания газоанализатора были проведены в лабораторных условиях на модельных газовых смесях с концентрациями молекул O_2 и H_2O в них от $3 \cdot 10^{14}$ до $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер смеси	Концентрация молекул O_2 и H_2O , 10^{15} см^{-3}	Показания газоанализатора, 10^{15} см^{-3}	Относительная ошибка, %
1	$O_2-0,3$	$O_2-0,4$	33
	$H_2O-4,9$	$H_2O-4,4$	10
2	$O_2-0,9$	$O_2-1,1$	22
	$H_2O-0,4$	$H_2O-0,5$	25
3	$O_2-1,5$	$O_2-1,3$	13
	$H_2O-3,0$	$H_2O-3,6$	20
4	$O_2-2,3$	$O_2-2,1$	9
	$H_2O-1,6$	$H_2O-1,9$	19
5	$O_2-2,9$	$O_2-3,2$	10
	$H_2O-6,2$	$H_2O-5,8$	6
6	$O_2-5,6$	$O_2-5,4$	4
	$H_2O-0,7$	$H_2O-0,9$	29

Во втором столбце таблицы показаны значения концентраций молекул O_2 и H_2O в модельных газовых смесях, измеренные КРС-спектрометром при давлении смеси в кювете КРС-спектрометра примерно 100 атм. Точность измерения указанных величин около 10%. В третьем столбце таблицы представлены показания газоанализатора, работавшего в штатном режиме ($j = 6$). В качестве рабочих точек были выбраны спектральные участки с центрами: $\lambda_1 = 151,4 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 154,7 \text{ нм}$, $\lambda_3 = 159,2 \text{ нм}$, $\lambda_4 = 162,9 \text{ нм}$, $\lambda_5 = 165,7 \text{ нм}$ и $\lambda_6 = 169,8 \text{ нм}$. При расчетах использовались следующие значения сечений поглощения: $\sigma_1(O_2) = 1,0 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma_2(O_2) = 8,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_3(O_2) = 4,0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_4(O_2) = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_5(O_2) = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_6(O_2) = 0,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ и $\sigma_1(H_2O) = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_2(H_2O) = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_3(H_2O) = 2,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_4(H_2O) = 3,0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_5(H_2O) = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_6(H_2O) = 3,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [3]. Относительные ошибки определения концентраций молекул O_2 и H_2O , приведенные в последнем столбце таблицы, несколько завышены, так как включают в себя погрешности в определении концентраций молекул O_2 и H_2O на КРС-спектрометре и неточности в использованных значениях $\sigma_j(O_2)$ и $\sigma_j(H_2O)$. Приведенные данные показывают, что газоанализатор адекватно реагирует на из-

менения концентрации кислорода и паров воды в модельных газовых средах. При многократном измерении концентрации молекул O_2 и H_2O в неизменной газовой смеси флуктуаций показаний газоанализатора, вызванные кратковременной нестабильностью измерительного тракта, не превышали 10^{14} см^{-3} . Эта величина, показывающая предельно регистрируемые концентрации молекул O_2 и H_2O , является оценкой чувствительности данного газоанализатора. В условиях производства при номинально используемом давлении технологического газа в 10 атм это составляет $\sim 3 \cdot 10^{-5} \%$.

Для оптимизации параметров горения и для экологического контроля за выбросами в атмосферу оксидов азота необходима диагностика дымовых газов топливосжигающих установок. Однако выпускаемые нашей промышленностью газоанализаторы типа 344 ХЛ-01 и 344 ХЛ-04 не обеспечивают продолжительной эксплуатации в условиях производства.

Для измерения концентрации окиси азота в дымовых газах топливо-сжигающих установок на природном газе был разработан и изготовлен автоматический газоанализатор [5, 6]. Работа газоанализатора основана на методе дифференциального поглощения – на сравнении оптических потоков, прошедших через кювету с дымовым газом, в двух спектральных участках, причем один спектральный участок попадает на полосу поглощения окиси азота, а другой нет. В качестве рабочей области спектра в данном газоанализаторе выбран спектральный диапазон 225–230 нм, где располагается полоса электронно-колебательного перехода ${}^2\Pi(v=0) \rightarrow {}^2\Sigma^+(v=0)$ с полушириной $\sim 1,5$ нм [3]. Такой выбор обусловлен тем, что из других компонентов дымового газа, возникающих при сгорании природного газа, в указанной области спектра поглощает только двуокись азота. Спектры поглощения окиси азота и двуокиси азота в рабочей области спектра 220–240 нм [3] приведены на рис. 3. Однако из-за малой концентрации двуокиси азота в дымовом газе (соотношение концентраций окиси азота и двуокиси азота порядка 20:1, измеренное переносным газоанализатором <TESTO-33> производства Германии) погрешность в показаниях газоанализатора, вносимая присутствием двуокиси азота, не превышает 2%.

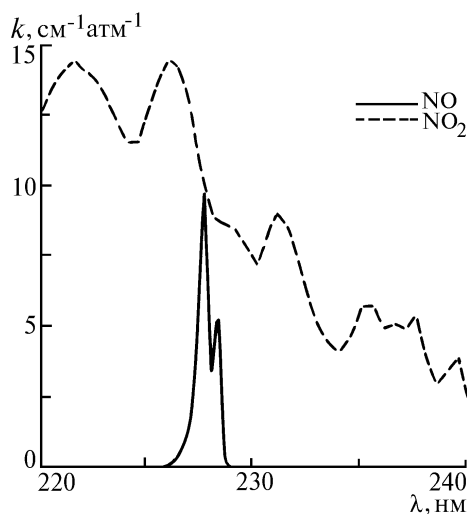


Рис. 3

Блок-схема данного газоанализатора приведена на рис. 4, где цифрами обозначены: 1 – источник широкополосного УФ-излучения (газоразрядная дейтериевая лампа ЛД2(Д)); 2 – термостатированная кювета (оптическая длина – 50 см) с патрубками для ввода и вывода дымового газа; 3 – перестраиваемый интерференционный светофильтр (полуширина полосы пропускания – 2 нм, пропускание в максимуме – 7 – 10%); 4 – приемник УФ-излучения (фотоэлемент Ф-29); 5 – блок управления; 6 – клавишный пульт, подключаемый к блоку управления только при проведении калибровки и тестирования газоанализатора.

Конструктивно источник излучения, кювета, светофильтр и фотоприемник объединены в одном блоке. Блок управления содержит модульную микропроцессорную систему, в которую входят: процессорный модуль на основе 1821ВМ85 с энергонезависимым ОЗУ, модуль анало-

гового ввода с разрешающей способностью 16 бит, модуль управления полосой пропускания светофильтра, модуль аналогового выхода с гальванической развязкой на стандартный самописец для круглосуточного протокола и модуль сопряжения с цифровым табло и клавишным пультом. В блоке управления также размещены источники питания лампы и фотоэлемента.

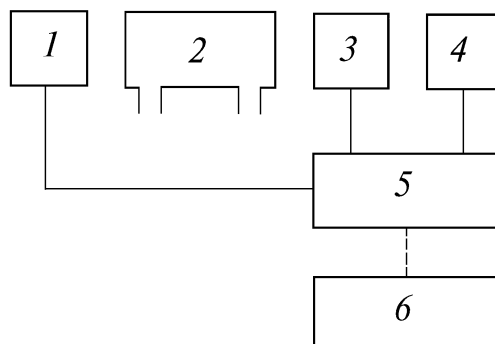


Рис. 4. Блок-схема газоанализатора на окись азота в дымовых газах топливосжигающих установок

Газоанализатор работает следующим образом. При его включении зажигается лампа ЛД2(Д) и пучок УФ-излучения направляется в кювету с дымовым газом. Одновременно управляющая программа начинает обрабатывать алгоритм спектральной привязки светофильтра. Для этого шаговый двигатель с закрепленным на его оси светофильтром начинает поворачивать светофильтр до тех пор, пока он не займет заданного положения. После этого начинает обрабатываться циклический алгоритм управляющей программы. Прежде всего светофильтр настраивается на пропускание участка спектра с центром на $\lambda = 227$ нм, где располагается электронно-колебательная полоса поглощения окиси азота (см. рис. 3). Излучение лампы проходит через кювету с дымовым газом, светофильтр и попадает на фотоэлемент. Электрический сигнал фотоэлемента модулем аналогового ввода преобразуется в цифровой код. Этот сигнал I_1 соответствует интенсивности излучения, когда полоса пропускания фильтра совпадает с полосой поглощения окиси азота. Затем светофильтр настраивается на пропускание участка спектра с центром на $\lambda = 230$ нм и регистрируется сигнал I_2 , соответствующий интенсивности излучения, когда полоса пропускания фильтра не совпадает с полосой поглощения окиси азота.

На основе полученных значений I_1 и I_2 процессор выполняет расчет концентрации окиси азота по формуле

$$N(\text{NO}) = A + B I_1 / I_2 + C (I_1 / I_2)^2 + D (I_1 / I_2)^3,$$

где коэффициенты A , B , C и D находятся при калибровке газоанализатора, которая заключается в измерении значений I_1 и I_2 при различных эталонных концентрациях окиси азота в кювете и последующем определении указанных коэффициентов методом наименьших квадратов. Полученное значение концентрации окиси азота выводится на цифровое табло блока управления и выдается на самописец. Каждое измерение концентрации окиси азота выполняется за 4 с. Циклический алгоритм работы газоанализатора повторяется до тех пор, пока на него подано питание.

Производственные испытания данного газоанализатора проводились на Тюменской ТЭЦ-1 в условиях круглосуточной эксплуатации. Для этого газоанализатор был установлен на площадке дымососов так, что часть дымового газа с помощью системы пробоподготовки непрерывно прокачивалась через кювету газоанализатора. Система пробоподготовки состояла из пористого фильтра для защиты от механических частиц, водяного холодильника типа ХН-1 с гидрозатвором для стока конденсата и побудителя расхода МПР-1.

Во время испытаний проверялась достоверность показаний газоанализатора при различных режимах работы котла. Для этого были проведены измерения концентрации окиси азота в дымовом газе одновременно данным и переносным (<TESTO-33>) газоанализаторами. В табл. 2 приведены результаты измерений концентрации окиси азота в дымовом газе при изменении паропроизводительности котла БКЗ-210-140 и изменении избытка воздуха в его топке,

которое контролировалось штатным кислородомером <УКАРСК-1>. Из таблицы видно, что полученные значения концентрации молекул NO в пределах 10% согласуются между собой. Однако следует отметить, что газоанализатор <TESTO-33> во всех случаях показал более высокие значения. Проверка обоих газоанализаторов по эталонной газовой смеси окиси азота с азотом, приготовленной и аттестованной на Балашихинском кислородном заводе, выявила, что показания газоанализатора <TESTO-33> несколько завышены.

Таблица 2

Паропроизводительность, т / ч	Концентрация молекул O ₂ , %	Концентрация молекул NO	
		<TESTO-33>, ppm	данный прибор, ppm
208	2,5	342	310
208	1,1	256	242
188	2,6	313	302
188	1,9	227	209
188	1,4	210	202
188	1,2	207	199
Эталонная смесь, ppm	260 ± 10	280	261

В ходе испытаний также было оценено время установления показаний газоанализатора при изменении режима работы котла. На рис. 5 показано зарегистрированное изменение концентрации молекул окиси азота в дымовом газе при изменении режимов работы котла. На графике хорошо видны пять режимов, причем разброс значений концентрации окиси азота в установившихся режимах не превышает 5%, а время перехода с режима на режим (по показаниям газоанализатора) не превышает 1 мин, что обусловлено, в основном, транспортным запаздыванием дымового газа.

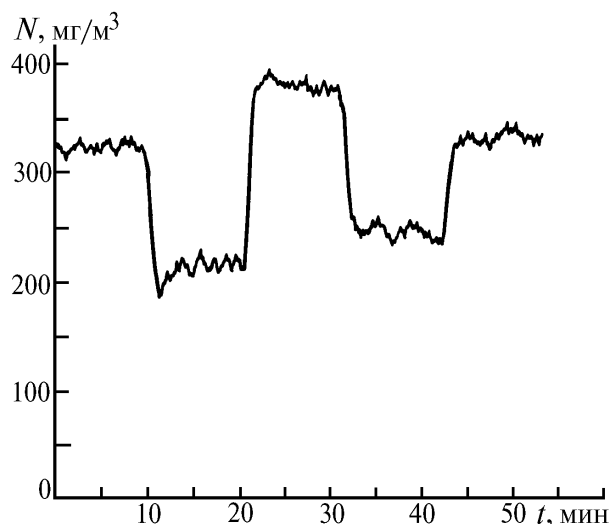


Рис. 5

Производственные испытания газоанализатора проводились в течение восьми месяцев непрерывной работы и показали его высокую надежность и простоту эксплуатации. В ходе испытаний подтвердилось высокое быстродействие газоанализатора и адекватность его реакции на изменение режимов работы котла, что позволяет использовать его в устройствах управления процессами горения.

Таким образом, в данной статье показано, что на основе метода УФ-поглощения могут быть созданы автоматические газоанализаторы, обладающие помимо высоких чувствительности, селективности и быстродействия и такими свойствами, как надежность, долговечность, простота эксплуатации и относительно невысокая стоимость. Это позволяет использовать такие газоанализаторы для круглосуточной диагностики газов с целью управления или контроля за технологическими процессами в производственных условиях.

1. Немец В.М., Петров А.А., Соловьев А.А. Спектральный анализ неорганических газов. Л.:Химия, 1988. 270 с.
2. Гогохия В.В. // Зарубежная радиоэлектроника. 1980. N8.С. 84 – 107.
3. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.:Мир, 1981. 500 с.
4. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: МГУ, 1986. 352 с.
5. Газоанализатор. Положительное решение от 12. 11. 1993г. по заявке на патент N5060908 / 25 от 30. 06.1992 г.
6. Булдаков М.А., Жилицкий В.Ф., Ипполитов И.И. и др. //Теплофизика и аэромеханика. 1994. Т.1. N1. С. 83 – 86.

Сибирский физико-технический
институт им. В.Д. Кузнецова, Томск

Поступила в редакцию
3 июля 1994 г.

M.A. Buldakov, S.M. Vovk, I.I. Ippolitov, B.V. Korolev, V.E. Lobetskii,
I.I. Matrosov. **Optical UV-Gas-Analyzers of Process Gases.**

Designs of gas – analyzers for monitoring the oxygen and water vapours in process gases of high purity as well as nitrogen oxide in fume gases are described in the paper. The gas – analyzers operation is based on use of laserless UV sources and DIAL technique. High efficiency of the instruments for continuous monitoring the gases under shop conditions is shown.