

Грабарь В.Я., Мазыра Л.Д., Михеева И.Л., Орлов М.А. Автоматический стационарный пост наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха “АТМОСФЕРА-10” Проанализированы состояние и проблемы экологического мониторинга окружающей среды Украины. Рассмотрены особенности построения и функционирования автоматизированного поста наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха.	Grabar V., Mazyra L., Mikheyeva I., Orlof M. Automatic stationary station of air quality monitoring “ATMOSPHERE-10” The state and problems of the ecological monitoring of environment of Ukraine is analyzed. The features of construction and functioning of the automated station of atmospheric air contamination monitoring are considered.
---	--

Надійшла до редакції
28 лютого 2006 року

УДК 543.271.3

ВИМІРЮВАЛЬНИЙ ГАЗОАНАЛІТИЧНИЙ КОМПЛЕКС ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Безрук З.Д., Порєв В.А., Приміський В.П., Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ, Україна

В статті розглянуті особливості інструментального вимірювання випаровувань паливно-мастильних матеріалів в автомобілях за допомогою високочутливого газоаналізатора. Розглянуто створення вимірювального комплексу з твердополімерним генератором водороду

Вступ. Постановка задачі

Різке збільшення кількості автомобілів призводить до зростаючого техногенного навантаження на довкілля відпрацьованими газами автотранспорту. Ступінь токсичності компонентів відпрацьованого пального не однаковий: одну з найбільш загроз становлять ароматичні вуглеводні — C_nH_m , котрі справляють різноманітний фізіологічний вплив на організм людини і характеризуються мінімальними значеннями гранично допустимих концентрацій в повітрі. Серед них найбільш небезпечними є бензол і бенз-а-пірен, які мають канцерогенну дію і перетворюються в організмі людини в стійкий високотоксичний фенол. Забруднення атмосфери автомобільним транспортом виникає не тільки відпрацьованими газами, а й за рахунок випаровування вуглеводнів з паливного баку, систем подачі пального — карбюратора й картерних газів. Негерметичність елементів паливної системи автомобіля також додає долю випаровувань. Середньорічний викид одного автомобіля з бензиновим двигуном 600-700 кг оксиду вуглецю (CO), 30-40 кг оксидів азоту (NO_x) і більше 200 кг вуглеводнів. В загальній кількості вуглеводнів доля картерних газів становить 25%, доля випаровувань з бака і карбюратора становить 20%, а 50% припадає на гази, що викидаються з вихлопної труби автомобіля. У бензині також є поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), найбільш небезпечним є бенз-а-пірен (БП) — ($C_{20}H_{12}$), який має дуже значні канцерогенні та мутагенні властивості.

Аналіз повітря в дев'яти великих містах України (Київ, Харків, Одеса, Львів, Дніпропетровськ, Донецьк, Запоріжжя, Маріуполь, Кривий Ріг) показав, що

склад вуглеводнів в повітрі (в приземному шарі) значно ближчий до складу бензину, ніж у відпрацьованих газів, що засвідчує значну долю випаровувань в забрудненні атмосфери вуглеводами. Як видно з табл. 1, токсичність БП суттєво перевищує токсичність інших компонентів відпрацьованих газів. Якщо прийняти токсичність оксиду вуглецю за одиницю, то відносна токсичність інших компонентів складає:

Таблиця 1 - Відносна токсичність компонентів відпрацьованих газів

Назва компоненту	Відносна токсичність
Оксид вуглецю	1
Оксид азоту	41
Діоксид азоту	75
Сажа	100
Бенз - а – пірен	$2 \cdot 10^6$

Складові випаровувань пального діють на організм людини не тільки безпосередньо, а і через продукти харчування. Проведені дослідження показали, що саме випаровування бензину з систем автомобіля — одна із пекучих і актуальних проблем автомобілебудування. Тому контроль рівня випаровувань за допомогою чутливого автоматизованого вимірювального комплексу і є однією з актуальних проблем.

Полум'яно-іонізаційний газоаналізатор

Метод вимірювання випаровувань вуглеводнів відомий як міжнародний норматив — Sealed Housing for Evaporative Determination (SHED). SHED - тест визначає кількість випаровувань в газоізолюючій камері [1, 2]. Ця камера складається з матеріалів, які не виділяють і не поглинають вуглеводнів, наприклад, з високоякісної сталі. Концентрація випаровувань вуглеводнів з автомобіля встановленого в камері, вимірюється за допомогою приладу, змонтованого в камері і побудованого на полум'яно-іонізаційному методі газового аналізу (FID- метод) [3]. За допомогою FID- методу можна створити прилад для виміру концентрацій випаровувань на рівні 0,00001 %.

Принцип виміру за цим методом полягає у тому, що аналізований газ направляється у водневе полум'я. При температурі 2000°C відбувається дисоціація молекул вуглеводнів на СН-групи, їх окислення з утворенням вільних електронів та позитивних іонів CHO^+ . Якщо до зони водневого горіння прикласти електричне поле, виникає іонізаційний струм, пропорційний кількості СН-груп в молекулі вуглеводню. Полум'яно-іонізаційний перетворювач має більш рівномірну чутливість до різних видів вуглеводних сполук, тому на цей час він прийнятий як стандартний для виміру сумарної кількості вуглеводнів. Вимірювальна кількість вуглеводнів за методом FID є у 1,8 - 2,5 разів більшою, ніж за інфрачервоним (NDIR) методом. До недоліків методу FID 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 при змінах вмісту кисню в газі, що аналізується [4].

Для реалізації полум'яно-іонізаційного метода був створений полум'яно-іонізаційний перетворювач (детектор) ППІ, який виглядає як металева камера (рис.1), в якій розташовано пальник, закріплений на ізоляторі [5,6].

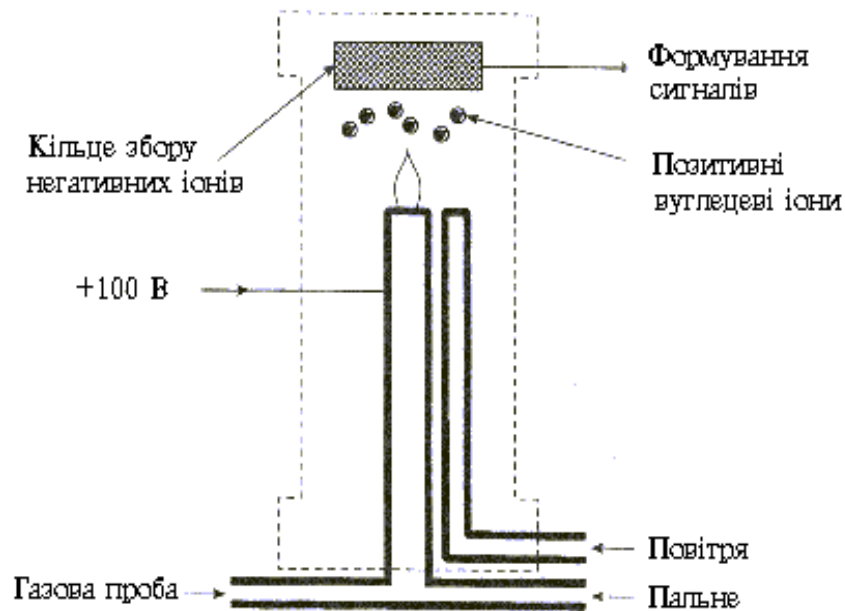
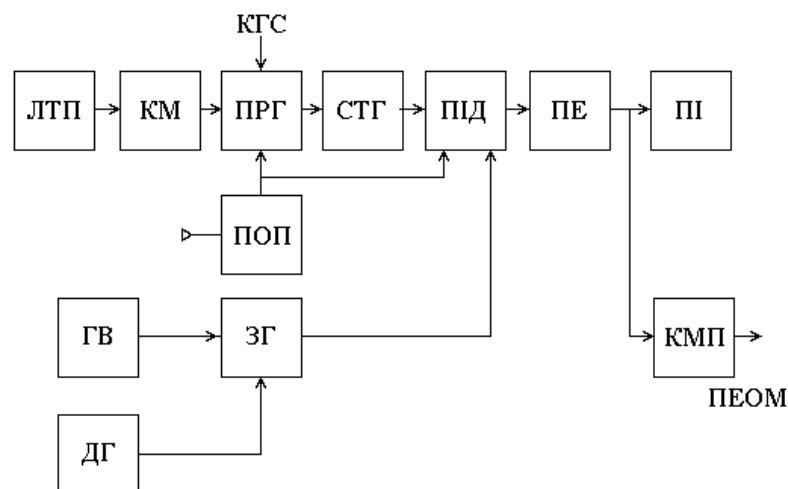


Рисунок 1 – Схема полум'яно-іонізаційного перетворювача

На рис.2 наведена структурна схема типового полум'яно-іонізаційного газоаналізатора [4, 5, 6].



ЛТП – лінія транспортування проби; КМ – компресор; ПРГ – пристрій розподілу газів; СТГ – стабілізатор тиску газів; ПІД – полум'яно-іонізаційний детектор; ПО – пристрій очищення повітря; ГВ – генератор водню; ДГ – джерело гелію; ПЕ – підсилювач; ПІ – пристрій індикації; КМП – контролер мікропроцесора

Рисунок 2 – Структурна схема полум'яно – іонізаційного газоаналізатора

На пальник подається аналізована проба, паливним газом є водень. В камеру 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 мале значення постійної часу 1^{-3} с.

Вольтамперна характеристика ППП дуже подібна до характеристики будь-якого показуючого приладу і робочою зоною є область насичення, це та область, де струм іонізації не залежить від напруги, а залежить тільки від концентрації органічних молекул. Чутливість ППП залежить від режиму газових потоків, які формують полум'я. Полум'я повинно бути стабільним, ламінарним, дифузійним. Важливим параметром є діаметр сопла пальника, який здебільше обирають в межах 0,3-0,8 мм. Експериментально встановлено (рис. 3), що найбільш оптимальний режим з урахуванням високої чутливості й стабільності роботи ППП, встановлюється при витратах водню від 20 до 30 $\text{см}^3/\text{хв}$ (іонізаційний струм знаходиться на площині вершини). Витрачання повітря для горіння треба вибирати більш, ніж $250 \text{ см}^3/\text{хв}$.

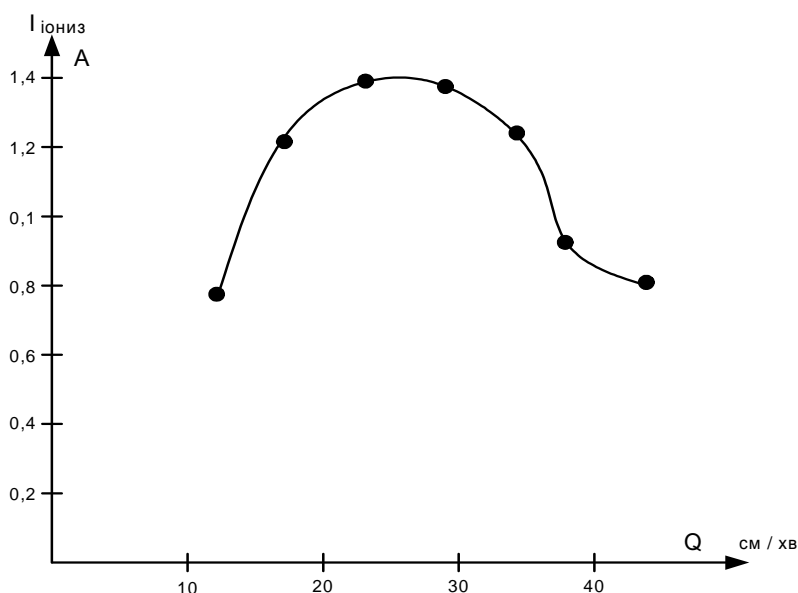


Рисунок 3 – Залежність струму ППП від витрат водню

Відомо, що для зменшення впливу нестабільної кількості концентрації кисню в аналізованому газі на характеристики ППП, треба як паливо використовувати суміш водню з гелієм (азотом) у співвідношенні 40 : 60. Однак, з погляду одержання приблизно однакової чутливості до всіх вуглеводнів, треба використовувати чистий водень. Одночасне задоволення обох суперечливих вимог в рамках ППП неможливо і зазвичай приймають рішення на користь живлення сумішшю водню з гелієм. Ця суперечлива задача вирішується таким чином: при живленні 100% воднем, а це дає рівномірну чутливість до всіх вуглеводнів і залежність від змінної кількості кисню в пробі. Похибку вихідного сигналу ППП, яка виникає, можливо зменшити до мінімуму шляхом введення узгоджувальних

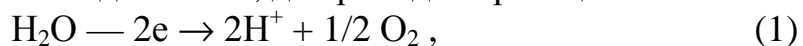
коефіцієнтів у алгоритм обробки й представлення вимірювальної інформації. Такий алгоритм роботи газоаналізатора дозволить підвищити метрологічні характеристики приладу, зменшити габарити й вагу [7, 8].

Твердополімерний генератор водню

Важливою особливістю роботи вимірювального комплексу є використання в якості джерела водню (H_2), вмонтованого в полум'яно-іонізаційний газоаналізатор генератора водню, який побудований на методі електролізу води з застосуванням твердополімерного електроліту.

Генератор водню, побудований на принципі електрохімічного розкладу води з застосуванням твердополімерного електроліту (іонообмінної полімерної мембрани) [9]. Електролізери з твердим полімерним електролітом відрізняються від традиційних воднево-лугових, 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 електроліти використовується мембрана товщиною всього 0,1-0,2 мм з перфорованого полімерного іонообмінного матеріалу, на сторонах якого нанесені високодисперсні електрокаталізатори (ЕК) катодного й анодного процесів. Електрокаталізатори контактують з тонкими колекторами струму, виготовленими з пористого титану. Така цільноупакована конструкція є одне ціле і має назву мембранно-електродного блока (МЕБ), який і є основним елементом електролізного вічка [10].

Як початковий реагент в електролізерах з ТПЕ використовується деіонізована вода, котра подається в анодну камеру електролізера. Далі вода проходить через пори колектора струму і попадає 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 та переміщуються до катоду разом з молекулою води у вигляді іону гідроксонія H_3OH^+ . На катодному ЕК протікає реакція



Утворений водень через пори колектора струму виходить в катодну камеру електролізера. Таким чином кисень утворюється на одній стороні мембрани, а водень — на другій. Схематично процес, який протікає на межі системи: мембрана-електрод, приведено на рис. 4.

У зв'язку з необхідністю вимірювання дуже малих концентрацій парів бензину FID-прилад повинен реагувати на концентрації C_nH_m на рівні 0,5 – 1,0 ppm (0,00005 – 0,0001) %. Тому постійне корегування нуля шкалами FID-приладу вкрай важливе. Для вирішення цього питання у FID приладі буде вмонтований генератор нуля шкали приладу.

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

Висока механічна стійкість та низька газопроникність ТПЕ разом з каталіти-

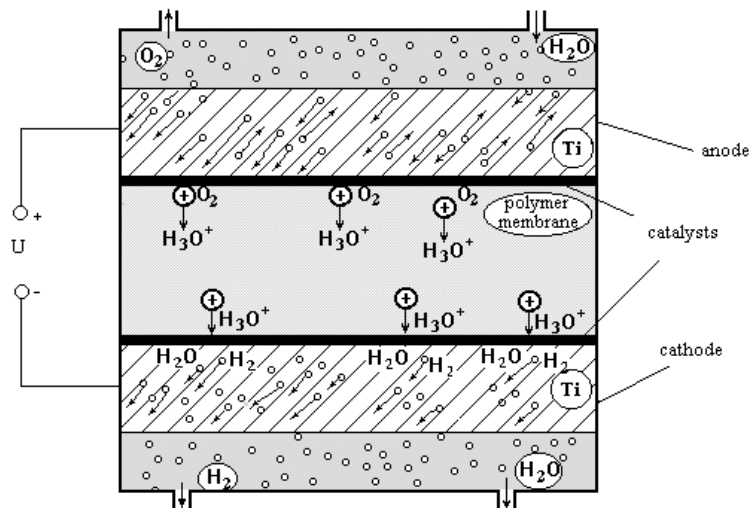


Рисунок 4 – Мембранно-електродний блок генерування водню

чними якостями електродів забезпечує повне подавлення взаємної дифузії отриманих газоподібних продуктів (H_2 і O_2), безпеку роботи електролізера. Слід нагадати, що в водно-лугових 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 наступні основні переваги електролізерів ТПЕ:

- малу відстань між електродами 0,1-0,2 мм;
- низький опір електроліту $\approx 10-20$ Ом/см;
- високу енергетичну ефективність, що дозволяє вести процес при щільностях струму 1-2 А/см² (в водно-лугових - 0,2-0,3 А/см²);
- питомі затрати становлять 4,3-4,5 кВт год. на виробництво 1 м³ водню (в водно-лугових — 5-6 кВт год. на 1 м³ водню);
- можливість одержати водень на виході під тиском 0-4 кгс/м² безпосередньо, без додаткових енергетичних затрат;
- відносно малі габарити і маса в перерахуванні на об'єм генерованого H_2 .

В генераторі нуля оточуюче повітря з домішками парів бензину прокачується через металевий стакан наповнений паладієвим каталізатором. Стакан нагрівається до t^0 від 250 до 300⁰С (за рахунок електрообігріву). Пари бензину з повітря знищуються на каталізаторі та 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 виміру концентрації парів вуглеводнів, дозволить проводити виміри концентрацій парів на рівні 0,5 – 1,0 ppm.

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 дослідження та застосування

комплексу при виробництві та сертифікації автомобілів на відповідність міжнародним екологічним стандартам Євро-3 и Евро-4.

Література

1. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. – М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2002. – 376с.
2. Павлова Е.И. Экология транспорта. – М: Транспорт, 2000. – 248с.
3. Барыкина В.А., Ларченко В.И., Медяновский Ю.Н., Франко Р.Т. Современные приборы контроля атмосферных загрязнений углеводородами. – М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1977. – 60с.
4. Примиский В.Ф. Автоматический газоанализатор углеводородов 334 КПИ03 // Приборы и системы управления. – М.: 1991. - № 8. – С. 29–30.
5. А.с. СССР № 1075141. Пламенно-ионизационный газоанализатор. Примиский В.Ф., Рыжков В.Ф., Шаталов М.Г. Павловская Л.В. Оpubл. 1984, Бюл. № 7.
6. Патент России № 2146048. Пламенно-ионизационный газоанализатор. Примиский В.Ф. Оpubл. 2000, Бюл. № 4.
7. Патент України № 27682. Пристрій для калібровки полум'яно-іонізаційного газоаналізатора. Приміський В.П., Ровенський А.Я., Цукатова Л.А. Оpubл. 2000, Бюл. № 4.
8. Патент України № 49063. Полум'яно-іонізаційний газоаналізатор для поста екологічного контролю автомобілів. Приміський В.П., Румбешта В.О. Оpubл. 2002, Бюл. № 9.
9. Патент України 62544А. Автоматична система виробництва чистого водню. Шаталов М.Г., Коссонович Ф.Ю., Приміський В.П., Цуканова Л.А. Оpubл. 2003, Бюл. № 12.
10. Патент України 62545А. Пристрій для одержання водню. Шаталов М.Г., Коссонович Ф.Ю., Приміський В.П., Цуканова Л.А. Оpubл. 2003, Бюл. № 12.

Безрук З.Д., Порев В.А., Примиский В.П. **Измерительный газоаналитический комплекс топливно-смазочных материалов**

В статье рассмотрены особенности инструментального измерения испарений топливно-смазочных материалов в автомобилях с помощью высокочувствительного газоанализатора. Обосновано создание измерительного комплекса с твердополимерным генератором водорода

Bezruk Z.D., Porev V.A., Primisky V.P. **The measuring gas analyses complex of the oil and fuel materials**

In the article are described peculiarities of instrumental measuring of oil and fuel vapor in automobiles, with the help of high sensitive gas analyzer. Proved the creation of measuring complex with solid polymeric hydrogen generator

Надійшла до редакції
22 грудня 2005 року

УДК 543.27.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Максименко Ю.Н., ЗАО «Всеукраинский НИИ аналитического приборостроения»
(ЗАО «Укрналит»), г. Киев, Украина

В работе приведен расчет абсолютной и относительной погрешностей измерения для реальной многокомпонентной газовой среды. Оценены допустимые значения изменения напряжений с фотоприемника многокомпонентного газоанализатора МАРС-5, при которых погрешность прибора не превышает определенного, заранее заданного, значения

Введение

Разработанные и выпускаемые сегодня на Украине многокомпонентные ин-