

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření složení plyných směsí (část 1.)

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
COMPOSITION MEASUREMENT OF GASEOUS MIXTURES (PART 1)

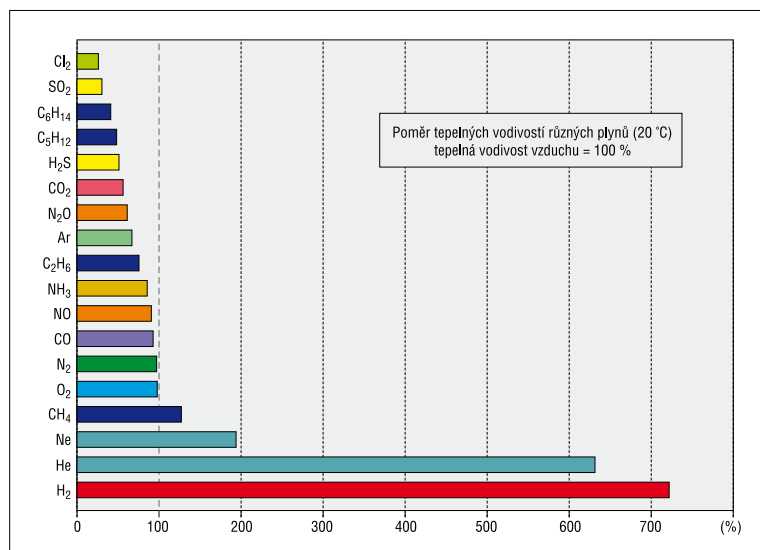
Karel Kadlec, Tomáš Bartovský, Pavel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

V příspěvku jsou popsány funkční principy automatických analyzátorů využívaných pro měření koncentrace plyných směsí, které přicházejí v úvahu v cukrovarnictví. Spolehlivé řízení technologických procesů se neobejde bez měřících přístrojů vhodných pro zjišťování informací o složení plyných směsí. V některých případech je významná též oblast kontroly složení ovzduší v pracovních prostorech, měření a signalizace nebezpečné koncentrace výbušných plynů nebo zjišťování výskytu toxických látek. V cukrovarnictví se jedná zejména o měření koncentrace CO_2 , CO , některých hořlavých plynů a par ve vzduchu, měření koncentrace kyslíku v plyných směsích a měření složení kouřových plynů.

Vzhledem k nebezpečnosti CO_2 a CO pro obsluhu zařízení, je důležité měření koncentrace těchto složek v saturačním plynu a v kouřových plynech, především v objektu vápenky a na epurační stanici, v místech rozvodu a dopravy saturačního plynu. Nebezpečí účinku CO_2 hrozí i při údržbových pracích mimo kampaň v zařízeních a zásobnících, kde zůstaly po ukončení kampaň v uzavřeném prostoru zbytky cukerných roztoků, které podléhají kvašení. Dalším místem, kde je nutno pravidelně sledovat a kontrolovat obsah CO_2 a CO ve vzduchu, je kotelna. U kotelen vytápěných zemním plynem a bioplynem z biologické čistírny odpadních vod pak je to ještě měření koncentrace metanu a dalších hořlavých plynů a par. V objektu lihovaru je významné sledování koncentrace par ethanolu ve vzduchu. K měření zmíněných plyných směsí se využívají různé měřicí metody a automaticky pracující přístroje – **samočinné analyzáto**ry plynů.

Analyzáto

Obr. 1. Poměr tepelných vodivostí různých plynů



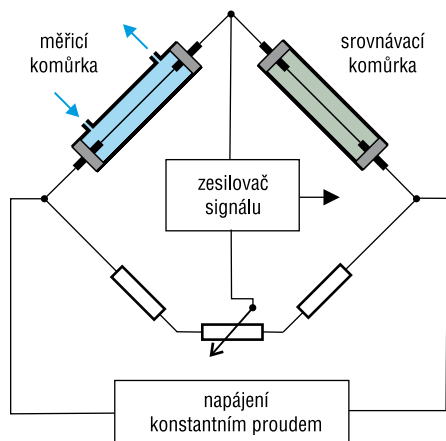
Tepelně-vodivostní analyzáto

Tepelně-vodivostní analyzáto

Tepelná vodivost prostředí vyjadřuje množství tepla, které za jednotku času projde jednotkovou plochou homogenní desky jednotkové tloušťky, jejíž stěny mají po celé ploše stejnou teplotu a teplotní rozdíl mezi nimi je jednotkový. Jednotkou koeficientu tepelné vodivosti λ v SI je $\text{J}\cdot(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})^{-1}$.

Obr. 1. ukazuje poměr tepelných vodivostí různých plynů. Základní hodnotou v diagramu je tepelná vodivost vzduchu, která představuje 100 %, k níž jsou vztaheny hodnoty tepelné vodivosti ostatních plynů. Důležitým kritériem pro posouzení využitelnosti

Obr. 2. Wheatstoneův můstek s měřicí a srovnávací komůrkou



metody tepelné vodivosti k analýze plyných směsí je dostatečný rozdíl tepelných vodivostí měřených složek.

Pro měření tepelné vodivosti plynů se nejčastěji využívá metoda „s topným drátem“. Základním uspořádáním měřicího zařízení je komůrka válcového tvaru, v jejíž ose je napjat drátek, obvykle platinový, vytápěný elektrickým proudem. Stěna komůrky má definovanou teplotu. Ustálený stav, kterého je dosaženo v několika sekundách, je dán rovnováhou mezi elektrickým výkonem a tepelným tokem přecházejícím na stěny komůrky.

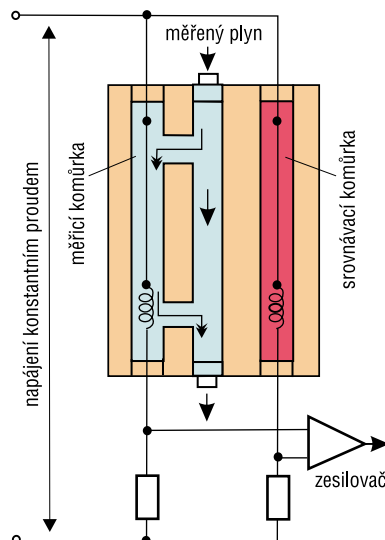
Většinou se využívá srovnávacího měření, kdy se používá dvojice identických komůrek, z nichž jedna je naplněna měřeným a druhá srovnávacím plynem. Výsledkem měření jsou pak pouze relativní hodnoty tepelné vodivosti, zcela postačující pro sledovaný cíl. Dvojice komůrek se běžně zapojuje do Wheatstoneova můstku (obr. 2.), který umožňuje jak přivádění stejné energie oběma drátkům, tak měření poměru jejich vlastních odporů.

Nejsou-li rozdíly tepelných vodivostí plynů v komůrkách velké, je výstupní napětí Wheatstoneova můstku úměrné rozdílu tepelných vodivostí plynu v měřicí a srovnávací komůrce. Např. při rozsahu 0–20 % CO₂ v dusíku činí odchylka uprostřed rozsahu asi 3–4 % plně výchyly. Pro zvýšení citlivosti na dvojnásobek je možno použít zapojení dvou párů komůrek. Jako příklady tepelně-vodivostních analyzátorů je uvedeno několik komerčně dostupných přístrojů.

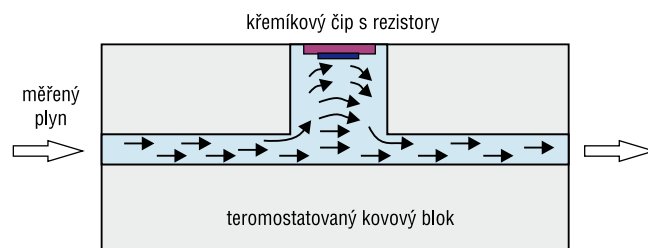
Řez měřicím blokem s měřicí a srovnávací komůrkou analyzátoru ZAF-4 firmy Fuji Electric Co. (2) je zobrazen na obr. 3. Pružinky udržují topné drátky v napnutém stavu, vzorek měřeného plynu neproudí přímo do měřicí komůrky, aby nedocházelo k ovlivňování odvodu tepla prouděním plynu. Měřicí rozsahy pro CO₂ ve vzduchu nebo v dusíku jsou 0 až 10, 20, 50, 100 % obj. Přístroj je vybaven automatickou kalibrací, při níž se v pravidelných intervalech provádí seřízení nuly a rozsahu. Opakovatelnost činí ±1 % z rozsahu, čas odezvy T_{90} je 60 s při průtoku vzorku 0,4 l·min⁻¹.

Analyzátor CALOMAT od firmy Siemens (3) je vybaven mikromechanicky vyrobeným křemíkovým čipem, na jehož membráně jsou umístěny tenkovrstvé rezistory, jejichž teplota je udržována na konstantní hodnotě. Při změně tepelné vodivosti měřeného plynu se mění elektrický proud, který napájí měřicí rezistory. Údaj o hodnotě proudu se dále zpracovává v elektronických obvodech na výstupní signál odpovídající koncentraci

Obr. 3. Měřicí blok analyzátoru ZAF-4 – upraveno podle (2)



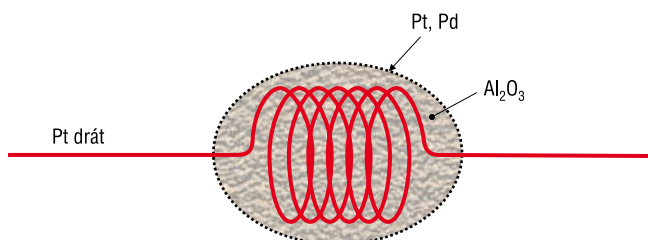
Obr. 4. Měřicí blok analyzátoru CALOMAT – upraveno podle (3)



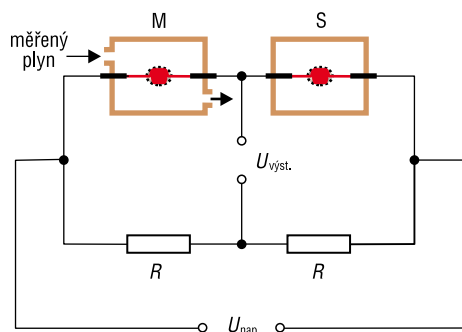
měřené složky. Sensor je umístěn v termostátovaném bloku, aby se zabránilo vlivu změn okolní teploty. Aby se zabránilo i vlivu změn průtoku plynu, je sensor umístěn ve vývrtu kovového bloku a výměna plynu se děje difúzí (obr. 4). Přístroj vykazuje velmi příznivé dynamické vlastnosti, doba odezvy $T_{90} < 5$ s. Opakovatelnost < 1 % z měřicího rozsahu, detekční limit je 1 % z měřicího rozsahu.

Tepelně-vodivostní analyzátorů *Caldos 25* a *Caldos 27* tvoří samostatné moduly systému *EasyLine EL3060 Series* od firmy ABB (4). *Caldos 25* je určen pro aplikace v korozivním prostředí; měřicí elementy jsou pokryty vrstvičkou skla. *Caldos 27* je vybaven mikromechanicky vyrobeným senzorem ve formě křemíkového čipu s polovodičovými senzory teploty. Díky miniaturizovanému senzoru poskytuje analyzátor rychlou odezvu, která činí $T_{90} \leq 2$ s při průtoku vzorku 60 l·h⁻¹. Měřicí rozsahy pro CO₂ ve vzduchu jsou v 0–10, 0–50, 0–100 % obj., případně 90–100 % obj.

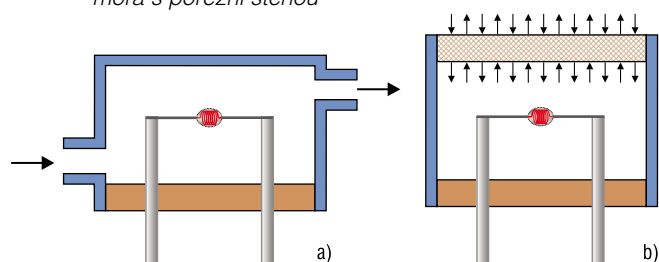
Obr. 5. Pelistor



Obr. 6. Zapojení měřicího a srovnávacího pelistoru do Wheatstoneova můstku



Obr. 7. Měřicí komora s pelistorem: a) průtočná komora, b) komora s porézni stěnou



Analyzátoři s katalytickými senzory

Pro měření koncentrace hořlavých plynů a par ve vzduchu se s výhodou využívají analyzátoři s katalytickými senzory. Tyto senzory využívají chemickou reakci, která probíhá na povrchu katalyzátoru. Vhodné jsou takové reakce, které jsou spojeny s vývojem tepla. Aby mohlo být dosaženo dostatečné citlivosti, využívají se reakce silně exotermické a ve valné většině případů jde o reakce spalovací.

Obr. 8. Analyzátor Dräger X-am 5000: a) přenosný přístroj, b) senzor CatEx



Obr. 9. Snímače s pelistorovými senzory od společnosti Manag



Současné systémy používají jako senzor malou katalyzátorovou perličku s vnitřním vyhříváním. V měřicí komoře analyzátoru je umístěno elektricky žhavené tělíčko s katalytickým účinným povrchem, na kterém probíhá spalovací reakce určované hořlavé látky. Teplem uvolněným při spalování se zvyšuje teplota měřicího tělíčka, která se obvykle vyhodnocuje jako změna elektrického odporu. Perlička se v odborné a firemní literatuře označuje jako **pelistor** nebo **pelistorový senzor** (obr. 5.). Pracovní teplota se pohybuje okolo 500 °C. Pomocí přívodních drátů je pelistor uchycen k nosníkům pájením nebo přivařením.

Pelistor má nejčastěji tvar koule, elipsoidu nebo válce o průměru 1 až 2 mm. Odporové vinutí je vyrobeno z platinového drátu o průměru 0,03–0,1 mm. Žárovzdorná keramická perlička je vytvořena obvykle na bázi oxidu hlinitého. Katalyzátorem nejběžněji bývá platina nebo směs platiny a palladia.

Pro vyhodnocení signálu se měřicí pelistor M s katalytickým aktivním povrchem zapojuje do Wheatstoneova můstku spolu s dalším, srovnávacím pelistorem S (obr. 6.).

Úkolem srovnávacího pelistoru je kompenzovat rušivé vlivy na výstupní signál, způsobené např. změnami teploty. Srovnávací pelistor může vyrovnávat i rušivé vlivy průtoku měřeného vzorku nebo změny tepelné vodivosti plynné směsi. V takovém případě musí být srovnávací pelistor umístěn ve stejné komoře s měřicím pelistorem a jeho povrch musí být katalytický neaktivní. Materiálové vlastnosti měřicího i srovnávacího prvku by měly být pokud možno totožné, aby chyby měření byly potlačeny na minimum. Často se povrch srovnávacího pelistoru pokrývá vrstvičkou skla.

Protože se měřená látka při měření spotřebovává, je důležité přivádět k pelistoru stále nový vzorek. Průtok měřicí komorou musí být dostatečně velký, aby se spotřebovaná reakční směs obnovovala, ale zase ne příliš velký, aby se pelistor zbytečně neochlazoval proudícím plynem. Výměna vzorku v komoře může být buď nuceným průtokem, nebo difuzí přes porézni stěnu (obr. 7.). Porézni stěna chrání pelistor před nekontrolovaným prouděním ve vnějším prostoru a současně brání přenesení plamene do okolního prostoru v případě, že by koncentrace hořlavé složky překročila dolní mez výbušnosti a došlo k zapálení směsi od žhavého pelistoru.

Výstupní signál měřicího můstku snímače je v rozsahu do dolní meze výbušnosti (DMV) přibližně lineárně závislý na koncentraci určované látky. V principu není možné měřit vyšší koncentrace než DMV, protože nad touto je směs schopna reagovat v prostoru ještě dříve, než se dostane k pelistoru. Přehled DMV a HMV (horní mez výbušnosti) některých látek je v tab. I.

Pelistorovým senzorem není možné selektivně rozlišit jednotlivé hořlavé látky u vícesložkových směsí. To však není na

závadu, jestliže se analyzátor využívá k zabezpečovacím účelům. Analyzátor tak reaguje na přítomnost všech hořlavých plynů a par v daném prostředí.

Pelistorové senzory se vyznačují dlouhou životností a provozní spolehlivostí při nepřetržitém provozu. K závažnější limitaci katalytických senzorů, která je dána ztrátou citlivosti, dochází při působení určitých plynů a par obsažených ve zkoumané atmosféře. Hlavní kontaminanty, které narušují výkonnost katalytického senzoru, mohou být rozděleny na inhibitory a katalytické jedy. Rozdíl v chování těchto dvou skupin je způsoben mechanismem adsorpce na katalyzátoru a vznikajícími produkty degradace těchto látek. Mezi inhibitory patří halogeny, organické halogenderiváty a SO₂. Jako katalytické jedy působí silikony, alkyl-olovnaté sloučeniny a fosfáty.

Příkladem analyzátorů, které využívají katalytické senzory spolu s dalšími typy senzorů, je přístroj *Dräger X-am 5000* (obr. 8.a). Jedná se o univerzální přístroj pro simultánní a kontinuální detekci až pěti plynů. Firma Dräger používá modulární uspořádání s unifikovanými rozměry jednotlivých senzorů. Na obr. 8.b je katalytický senzor *DrägerSensor CatEx* vhodný pro měření všech uhlovodíků od methanu po nonan (5).

Pelistorové senzory se osvědčují pro měření hořlavých plynů a par o koncentracích okolo dolní meze výbušnosti. Uplatňují se zejména v detektorech, analyzátoch a monitorovacích zabezpečovacích systémech pro sledování koncentrace hořlavých plynů a par v prostorech, kde existuje nebezpečí tvorby výbušných směsí. Pelistorové senzory je možné použít pro stanovení přítomnosti vodíku, methanu (zemního plynu), těkavých uhlovodíků, alkoholů, ketonů a mnoha dalších látek, jak čistých, tak směsí. Typickým příkladem je **zabezpečovací měření v prostorech s nebezpečím výbuchu**, kontrola koncentrace par rozpouštědel používaných v průmyslu a při povrchové úpravě výrobků, měření ve výrobních a skladových prostorech, **signalizace úniku topných plynů** z potrubních rozvodů, armatur i přístrojů v průmyslových provozech, v kotelnách apod. Výhodou pelistorových senzorů je jednoduchost funkčního principu při dostatečné citlivosti pro požadovaný účel, selektivita k hořlavým látkám jako celku a značná provozní spolehlivost snímačů. Na obr. 9. jsou různé typy snímačů s pelistorovými senzory vhodné pro měření v prostředí s nebezpečím výbuchu od společnosti Manag, a. s. (www.manag.com).

Tab. 1. Dolní a horní mez výbušnosti hořlavých plynů a par

Látka	DMV (% obj.)	HMV (% obj.)
Acetylen	2,5	100,0
Butan	1,8	8,4
Benzin	1,4	7,6
Dietyléter	1,9	36,0
Ethanol	3,0	19,0
Hexan	1,1	7,5
Heptan	1,05	6,7
Methan	5,0	15,0
Motorová nafta	0,6	7,5
Oktan	1,0	7,0
Pentan	1,5	7,8
Propan	2,1	9,5
Toluen	1,2	7,1
Vodík	4,1	74,8
Xylen	1,0	7,0

Analyzátoy s polovodičovými senzory

Pro měření **koncentrace hořlavých plynů a par** se používají rovněž polovodičové senzory, které vykazují vyšší citlivost než pelistorové senzory a lze je využít i pro **stanovení toxických koncentrací plynů a par**.

Polovodičové senzory využívají vlastnosti polovodičů vyměřovat přímo nebo zprostředkovaně elektrony s molekulami detekovaných plynů, přičemž se samy chemicky nemění. Měří se pak změna odporu, případně impedance (6). Polovodičový senzor obecně obsahuje substrát, aktivní vrstvu, měřicí elektrody a topení. Aktivní vrstva je tvořena základním materiálem, který může být anorganický i organický, doplněným katalyzátory a dopanty. (Pozn.: Dopnaty jsou prvky přidávané ve velmi malé koncentraci do základního materiálu k ovlivnění jeho vlastností.)

ROZHLEDY

Světová výroba cukru klesne v kampani 2018/2019 o 15,5 mil. t (*World sugar production to fall 15,5 mln t in 2018/19*)

Ve zprávě F. O. Licht jsou komentovány údaje o předpokládané výrobě cukru, jak řepného, tak třtinového v jednotlivých regionech a zemích. Ve srovnání s odhadem ze září 2018, kdy se očekával pokles světové výroby pouze o 8,2 mil. t, publikovaná zpráva uvádí pokles o 15,5 mil. t na 185,3 mil. t (rekordní výroba v roce 2017/2018 byla 200,8 mil. t). EU vyrobí o 2,8 mil. t cukru méně než v minulé kampani a Rusko o 0,8 mil. t. Největší pokles připadá na producenty třtinového cukru, zejména Brazílii a Indii. Produkce třtinového cukru poklesne o 11,7 mil. t na 143,4 mil. t.

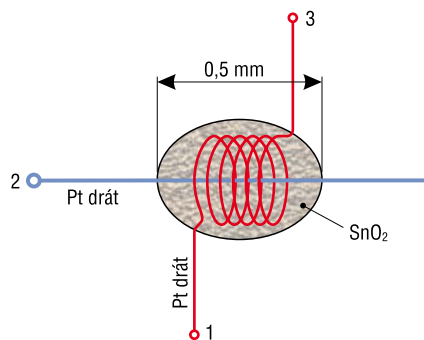
Int. Sugar J., World Sugar Yearbook 2019, s. 4–11. Kadlec

Van Antwerpen R., Cheong R. N., Miloes N., Gilbert R. Strategie pro pěstování cukrové třtiny v marginálních oblastech při pečlivější kontrole životního prostředí (*Strategies for cane production in marginal environments and under more environmental scrutiny*)

Význam rozsáhlé studie spočívá především ve shrnutí základních zkušeností s pěstováním cukrové třtiny při trvalejším nedostatku vláhy. Farmáři z provincie Kwa-Zulu Natal v JAR, kteří uplatňovali při pěstování třtiny zásady řízeného přejezdu zemědělské techniky, mulčování zbytků třtiny na polích, rotaci plodin aj., dosáhli výnosů okolo 90 t·ha⁻¹, zatímco ostatní farmáři ve stejné oblasti měli výnosy pouze 42 t·ha⁻¹.

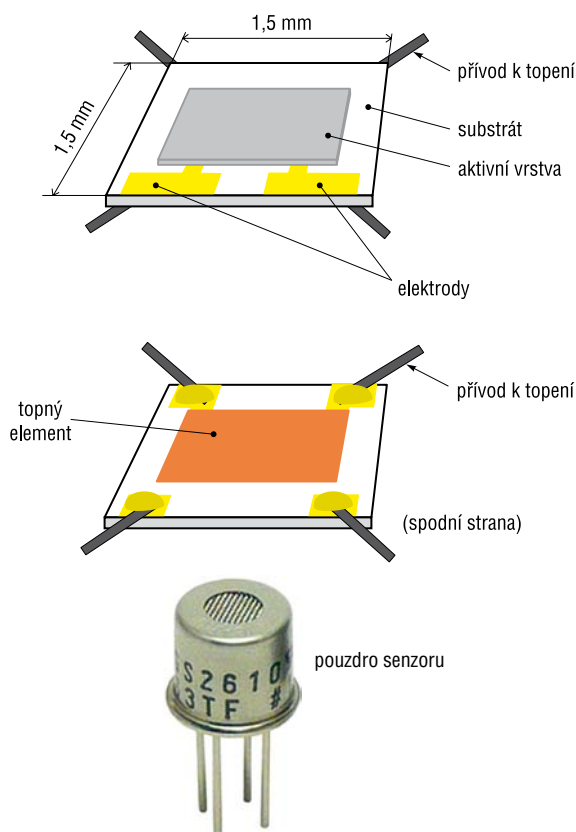
Int. Sugar J., World Sugar Yearbook 2019, s. 72–83. Kadlec

Obr. 10. Perličkové provedení polovodičového senzoru

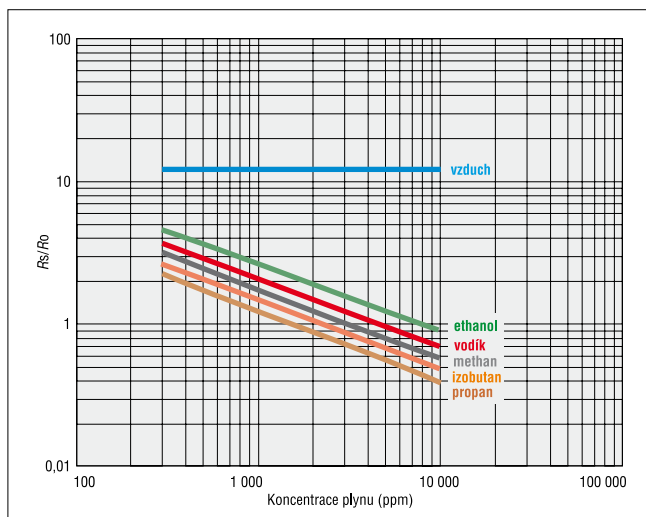


Anorganické materiály aktivní vrstvy bývají oxidy kovů (SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , BaTiO_3), organickými materiály mohou být látky s polarizovatelnými molekulami obsahujícími systém konjugovaných dvojných vazeb (acetylacetonáty, ftalocyaniny, polypyrrol, polyanilin).

U většiny polovodičových plynových senzorů je materiál aktivní vrstvy porézni a polykrytalický. V plynu obsahujícím dostatek kyslíku se kyslík chemisorbuje na povrchu zrn ve formě aniontů O^- , O^{2-} a ty odčerpávají ze základního materiálu o přirozené vodivosti typu n volné elektrony, takže na hranicích zrn vzniknou vyprázdněné oblasti a potenciálové bariéry. Základní hodnota odporu senzoru na vzduchu je tedy vysoká. Objeví-li se v obklopujícím plynu redukující složka, reaguje s povrchově sorbovaným kyslíkem a uvolní tak elektrony původně vázané na kyslík. Elektrický odpor aktivní vrstvy proto klesá.

Obr. 11. Planární senzor TGS2610 firmy Figaro – upraveno podle www.figarosensor.com

Obr. 12. Citlivost senzoru TGS2610 C00 na některé plyny ve vzduchu – upraveno podle (7)



Pro správnou funkci polovodičových senzorů je nutná vhodná pracovní teplota systému. Teplota ovlivňuje rozsah ochuzené vrstvy v polovodiči a zvýšení teploty také zvyšuje rychlost probíhajících reakcí. Pracovní teplota různých systémů se proto pohybuje mezi 50–600 °C.

Základní materiál aktivní vrstvy se často doplňuje přídatnými látkami. Účelem dopantů je zvýšení citlivosti i stability vlastností polovodičového senzoru. V praxi se u SnO_2 používají jako kompenzační dopanty oxidy dvojmocných a trojmocných kovů (NiO , PdO , Fe_2O_3). Kompenzační dotace relativně zvýší vliv detekovaného plynu tím, že sníží koncentraci volných nosičů náboje.

Jedno z možných uspořádání senzoru na bázi SnO_2 je na obr. 10. Perlička oxidu cínitého obsahuje topnou platinovou šroubovici a v její ose druhou elektrodu.

Typickým příkladem polovodičového senzoru v planárním uspořádání je modul TGS2610 firmy Figaro (obr. 11).

Závislost mezi koncentrací některých složek, které je možno měřit polovodičovými senzory, a změnou odporu aktivní vrstvy ukazuje graf na obr. 12. Osa y je označena jako poměr odporů snímače (R_s/R_0), který je definován následovně: R_s je odpor snímače při různých koncentracích, R_0 je odpor senzoru pro 1 800 ppm izobutanu.

Hlavními oblastmi použití jsou **monitorování ovzduší a klimatizační technika**. Polovodičové senzory plynů mohou sloužit pro zabezpečovací účely (upozornění na nebezpečí výbuchu, úniku nebezpečných plynů, požáru, znečištění a otravy), pro měření emisí a zajištění kvality produktů. Mohou detekovat např. oxid uhelnatý (CO), oxidy dusíku (NO_x), amoniak (NH_3), sirné plyny (H_2S , SO_2) a uhlovodíky (C_xH_y), jakož i těkavé organické sloučeniny. Měřicí rozsahy závisí na druhu plynu a pokrývají koncentrační oblast od několika ppb až do několika procent. Detekční limit je závislý na materiálu, kterým je senzor pokryt.

Souhrn

V příspěvku jsou popsány funkční principy automatických analyzátorů využívaných pro měření koncentrace plyných směsí, které přicházejí v úvahu v cukrovarnictví. V úvodu jsou charakterizovány samočinné analyzátoři plynů. Podrobněji jsou popsány funkční

principy tepelně vodivostních analyzátorů, analyzátorů s katalytickými a polovodičovými senzory. Jsou uvedeny příklady vyráběných analyzátorů a jejich funkční vlastnosti.

Klíčová slova: analyzátory plynů, tepelně-vodivostní analyzátory, analyzátory s katalytickými senzory, analyzátory s polovodičovými senzory, měření koncentrace CO₂, měření koncentrace hořlavých plynů a par.

Literatura

1. BARTOVSKÝ, T.; KADLEC, K.; KADLEC, P.: *Měření složení*. In KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.) ET AL.: *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: Key Publishing, 2017, s. 433–446.
2. *THERMAL CONDUCTIVITY GAS ANALYZER – ZAF-4*. Katalog firmy Fuji Electric Co. [on line] www.fujielectric.com/products/instruments/products/anlz_gas/ZAF.html, cit. leden 2019.
3. *Continuous Gas Analyzer, extractive*. Katalog firmy Siemens AG, 2012.
4. *EasyLine EL3060 Series*. Katalog firmy ABB. [on line] <https://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/continuous-gas-analyzers/advance-optima-and-easyline-series/el3060>, cit. leden 2019.
5. *Dräger X-am 5000*. Výrobky firmy Dräger [on line] www.draeger.com/cs_cz/Applications/SearchResults#Dr%C3%A4ger%20X-am%205000, cit. leden 2019.
6. VRŇATA, M.; VYSLOUŽIL, F.: Perspektivy chemických vodivostních senzorů. *Automa*, 2003 (5), s. 25–27.

7. *TGS 2610*. Figaro Product Information. [on line] www.figarosensor.com/products/entry/tgs2610-c00.html, cit. leden 2019.

Kadlec K., Bartovský T., Kadlec P.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Composition Measurement of Gaseous Mixtures (Part 1)

The paper describes the functional principles of automatic analyzers used for measuring the concentration of gaseous mixtures in sugar industry. In the introduction, automatic gas analyzers are characterized. The principles of thermal conductivity analyzers, analyzers with catalytic and semiconductor sensors are described in more detail. Examples of selected commercially available analyzers and their functional properties are provided.

Key words: gas analyzers, thermal conductivity analyzers, analyzers with catalytic sensors, analyzers with semiconductor sensors, CO₂ concentration measurement, concentration measurement of flammable gases and vapors.

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: karel.kadlec@vscht.cz