

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Měření složení plyných směsí (část 3.)

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
COMPOSITION MEASUREMENT OF GASEOUS MIXTURES (PART 3)

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

Magnetické analyzátoři

K charakterizaci magnetických vlastností plynů se používá veličina magnetická susceptibilita (1). Podle chování látek v magnetickém poli je můžeme rozdělit na diamagnetické a paramagnetické. Paramagnetické látky jsou přitahovány do místa s maximální intenzitou magnetického pole, zatímco diamagnetické látky jsou z tohoto místa vypuzovány (obr. 1.).

Téměř všechny plyny jsou slabě diamagnetické. Paramagnetický je jen kyslík a několik málo dalších plynů. Poměr susceptibilit různých plynů ukazuje obr. 2.

Paramagnetismus plynů je vysvětlován přítomností nepárového elektronu v jejich molekule. Paramagnetickými vlastnostmi se proto vyznačují takové plyny jako NO a NO₂. Anomální chování vykazuje kyslík, jehož molekula má sice celkově sudý počet elektronů, ale magnetické vlastnosti kyslíku svědčí o tom, že kyslíková molekula obsahuje dva nespřážené elektrony s paralelním spinem. Magnetické analyzátoři se používají často k měření koncentrace kyslíku v kouřových plynech, které sice obsahují i oxidy dusíku, jejichž koncentrace je však oproti koncentraci kyslíku velmi malá.

Metody využívající pro analýzu plynů měření susceptibilit jsou založeny buď na tom, že se měří síla, která působí na těleso obklopené měřeným plynem, umístěné v nehomogenním magnetickém poli a taková metoda je označována jako *magneto-mechanická (statická)*, nebo se měří tlak mezi pólovými nastavci magnetu způsobený přitahováním paramagnetického plynu do místa s největší intenzitou magnetického pole a metoda je označována jako *magneto-pneumatická*. Některé přístroje využívají

ještě metodu *termomagnetickou (dynamickou)* založenou na vyhodnocování proudění, které vzniká účinkem nehomogenního magnetického pole na nestejně ohřátý plyn (2).

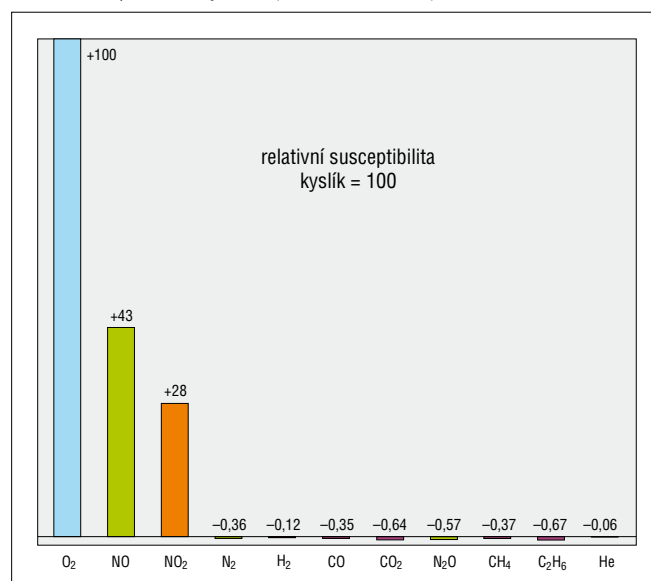
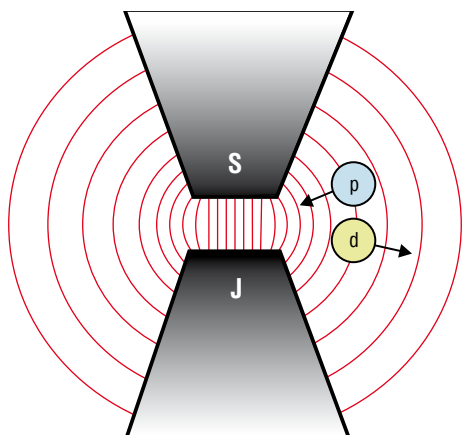
Při statické **magneto-mechanické metodě** se běžně používá dvou skleněných, dutých kuliček spojených vodorovnou skleněnou tyčinkou, která je uprostřed zavěšena na torzním křemenném vlákne. Každá z kuliček se nachází ve vhodně orientovaném nehomogenním magnetickém poli (obr. 3.).

Výchylka způsobená změnou obsahu kyslíku je nezávislá na vlastnostech nosného plynu (na jeho specifickém teple, viskozitě ani tepelné vodivosti). Nulová poloha (údaj při 0 % O₂) je závislá pouze na magnetických vlastnostech nosného plynu. Susceptibility jednotlivých složek ve směsi se sčítají, a tak u směsi paramagnetického a diamagnetického plynu lze vždy nalézt takové složení, při němž je výsledná susceptibilita rovna nule.

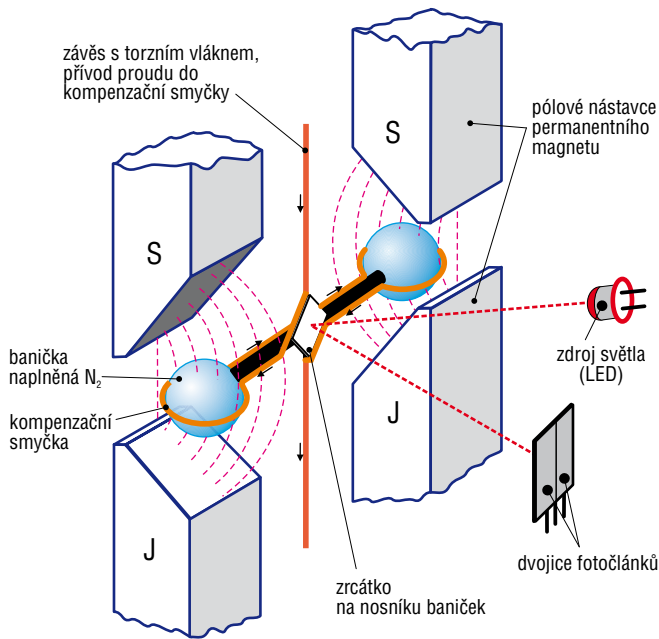
Otáčivý moment bývá při běžných rozměrech zařízení a dosažitelných intenzitách magnetického pole velmi malý. Pro sledování výchylky otáčivého systému se proto zpravidla užívá optických prostředků. Na tyčince spojující kuličky je pak připevněno pouze lehké zrcátko. V současných přístrojích je vesměs využívána zpětnovazební kompenzace síly. Pro vyvození kompenzační síly se nejčastěji používá elektromagnetická síla vytvářená průchodem proudu smyčkou, nacházející se v magnetickém poli. Velikost proudu je ve výsledku úměrná koncentraci O₂ ve směsi obklopující baničky.

Obr. 2. Magnetické susceptibilit některých plynů v poměru k susceptibilitě kyslíku (20 °C, 100 kPa)

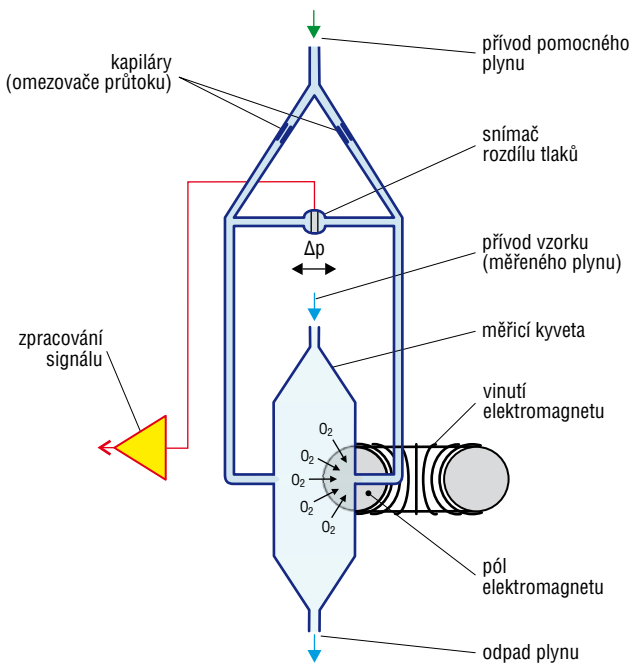
Obr. 1. Chování paramagnetických a diamagnetických látek v magnetickém poli



Obr. 3. Schéma magneto-mechanického analyzátoru



Obr. 4. Magneto-pneumatický analyzátor



Příkladem přístroje, který využívá magneto-mechanického principu je přístroj *Magnos 206*, který je součástí analyzátoru *Advance Optima AO2000* nebo *EasyLine EL3000 Series* firmy ABB (3, 4). Nejmenší měřicí rozsah je udán hodnotou 0–0,5 % obj. O₂, nejvyšší rozsah je 0–100 % obj. O₂. Část rozsahu může být potlačena v poměru až 1:100, což umožňuje měření v rozsahu 99–100 % obj. O₂. Vzhledem ke krátké době odezvy T_{90} může *Magnos 206* měřit i rychlé změny koncentrace kyslíku ve vzorku. Kalibrace se vyžaduje asi jednou za rok. Typickými aplikacemi jsou: měření čistoty kyslíku, monitorování výroby bioplynu, kontrola provozních plynů, kontrola emisí.

U přístrojů využívajících **magneto-pneumatickou metodu** se měří tlak uprostřed mezi póly magnetu, kde je maximální intenzita magnetického pole.

Jednu z možností uspořádání snímací části analyzátoru ukazuje obr. 4. Důležitou součástí analyzátoru je snímač tlakové diference. Je nutno vzít v úvahu, že rozdíly tlaku jsou velmi nízké. K měření tlakového rozdílu je možno použít citlivý membránový snímač. Jinou alternativu představuje citlivý miniaturní průtokoměr, obvykle tepelný. Takový průtokoměr obsahuje dvě paralelní odporové dráhy, orientované kolmo ke směru proudění, které jsou zahřívány průchodem elektrického proudu. Při nulovém průtoku mají obě dráhy stejnou teplotu. Začne-li plyn proudit, ochlazují se odporové dráhy, přičemž se více ochladí ta dráha, která je na straně přitékajícího plynu. Druhá odporová dráha, na kterou přitéká plyn ohřátý první odporovou dráhou, se již tolik neochlazuje. Rozdíl teplot je mírou průtoku plynu. Vyhodnocuje se obvykle zapojením odporových drah do Wheatstoneova můstku. Ke snímači tlakového rozdílu přichází čistý pomocný plyn, takže nehrozí koroze ani jiné škodlivé vlivy a při použití tepelného průtokoměru jsou zajištěny konstantní vlastnosti média (tepelná vodivost a tepelná kapacita plynu).

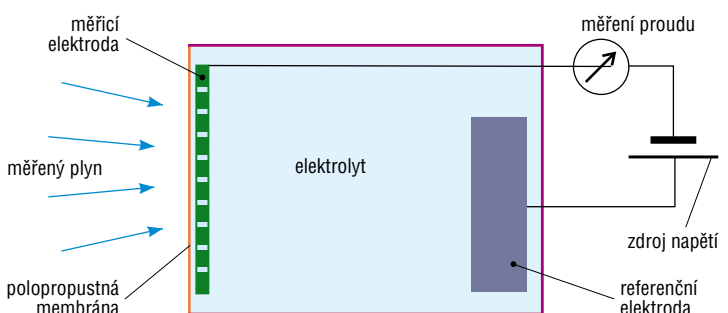
Příkladem magneto-pneumatického analyzátoru je přístroj *Oxymat 6* firmy Siemens (5). U tohoto přístroje se používá magnet napájený pulzujícím proudem, takže výstupní tlak se periodicky mění. Tím je dosaženo vyšší přesnosti a stability měření. Minimální rozsah měření může být 0–0,5 % O₂ (detekční mez 50 ppm), maximální pak 0–100 %. Senzor (tlaku) nepřichází do styku se vzorkem, a proto je možno měřit i korozivní plyny. Je také možno fyzicky potlačit část rozsahu použitím vhodného srovnávacího plynu (vzduchu nebo kyslíku), což umožňuje dostatečně citlivou kontrolu čistoty, např. 98–100 % O₂.

V souhrnu představují magnetické analyzátorů velmi selektivní přístroje ke stanovování koncentrace kyslíku v plynných směsích. Nejmenší závislostí údaje na stavových podmínkách a na složení nosného plynu se vyznačují analyzátorů využívající statické metody. Ty ale špatně odolávají rázům a vibracím. Analyzátorů využívající magneto-pneumatické nebo termomagnetické metody nemají žádné pohyblivé části, a jsou proto odolnější a nenáročné na údržbu. Dává se jim proto přednost při provozních aplikacích, hlavně při kontrole složení kouřových plynů.

Elektrochemické analyzátorů

V elektrochemických senzorech se obecně měří proud nebo napětí mezi dvěma elektrodami, které jsou v kontaktu

Obr. 5. Jednoduchý elektrochemický senzor

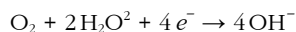


s elektrolytem. Plyn za normálních teplotních a tlakových podmínek nevedou elektrický proud, proto se plyn při měření musí přivést k rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem.

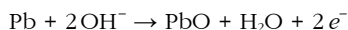
Základní rozdělení elektrochemických senzorů je na ampérometrické a potenciometrické. U *ampérometrických* senzorů se měří procházející proud, u *potenciometrických* pak napětí mezi elektrodami. U obou typů senzorů probíhá na elektrodách elektrochemická reakce, při které se předávají elektrony mezi měřenou složkou a elektrodou. Svým charakterem je to oxidačně redukční reakce, jaké se mohou účastnit prakticky všechny sloučeniny. V principu jsou tedy elektrochemické senzory neselektivní. U ampérometrických senzorů je možno velikostí napětí vkládaného na elektrodu vyloučit z konkurence plyny, které pro reakci na elektrodě potřebují vyšší napětí než měřená složka. U všech elektrochemických senzorů je pak možno selektivitu zlepšit volbou materiálu membrány oddělující plyn od elektrolytu, nebo volbou vhodného elektrolytu, ve kterém se lépe rozpouští měřená složka, případně i materiálem měřící elektrody (1).

U **ampérometrických senzorů** je přívod měřené složky k povrchu elektrody omezen difuzí v mezní vrstvě u elektrody a případně difuzí membránou oddělující plynnou směs od elektrolytu. Těmito mechanismy je řízena i velikost proudu mezi elektrodami. Schéma uspořádání ampérometrického senzoru je na obr. 5.

Při vhodné volbě materiálu referenční elektrody je možno vynechat zdroj napětí, protože rozpouštění referenční elektrody může hradit energii potřebnou pro vznik proudu. Takové senzory bývají označovány jako senzory s palivovým článkem. Příkladem elektrochemického senzoru pro měření koncentrace kyslíku je článek se zlatou měřící elektrodou a olovenou referenční elektrodou. Příslušná katodová reakce, při které se čtyři elektrony kombinují s jednou molekulou kyslíku a spolu s vodou elektrolytu vzniknou čtyři hydroxylové ionty, je

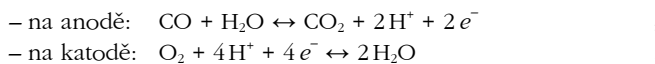


a anodová reakce, při které se olovo oxiduje hydroxylovými ionty, je



Uvolněné elektrony vzniklé na povrchu anody tečou vnějším obvodem a způsobují proud, který je úměrný počtu molekul přivedených k povrchu katody, a tím i koncentraci kyslíku ve vnějším prostoru.

U senzorů pro stanovení CO, probíhají na elektrodách tyto reakce:



Velikost proudu se pohybuje v desítkách nA·ppm⁻¹, nulový proud v jednotkách nanoampérů. Elektrochemické senzory různých výrobců se mohou lišit elektrolytem, který bývá většinou vodný, ale i organický, dále tvarem a přístupem plynu k měřící elektrodě.

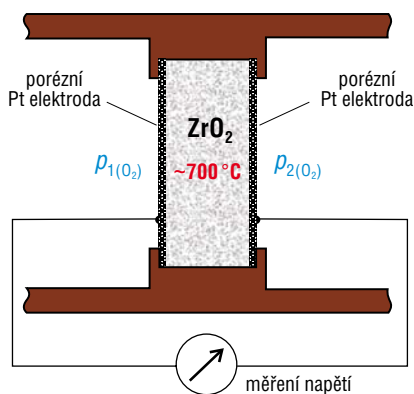
Elektrochemické senzory se uplatňují především při měření koncentrace kyslíku a při měření nízkých koncentrací řady toxických plynů. Jako příklad je na obr. 6. uveden senzor od firmy Ahlborn (www.ahlborn.cz), který je k dispozici pro měření koncentrace 0–1 až 0–100 % obj. O₂, 0–250 ppm NH₃, 0–30 ppm NO₂, 0–50 ppm Cl₂, 0–20 ppm SO₂, 0–50 ppm H₂S aj.

Oblast použití elektrochemických ampérometrických senzorů je velmi široká. Uplatňují se v přenosných i stabilních analyzátoch a v monitorovacích zabezpečovacích systémech, kde slouží k monitorování toxických látek v ovzduší (např. CO v kotelnách a garážích, NH₃ a freony v chladírenských prostorách apod.). Společně s pelistory a polovodičovými senzory se využívají v multifunkčních analyzátoch, které se osazují několika typy senzorů. Například multifunkční přenosný přístroj *PS200 Series* firmy Oldham (www.oldhamgas.com) je vybaven třemi různými senzory pro simultánní měření různých složek ve vzorku plynu. Simultánní a kontinuální detekci až pěti plynů

Obr. 6. Elektrochemický senzor ALMEMO



Obr. 7. Elektrochemický článek s tuhým elektrolytem



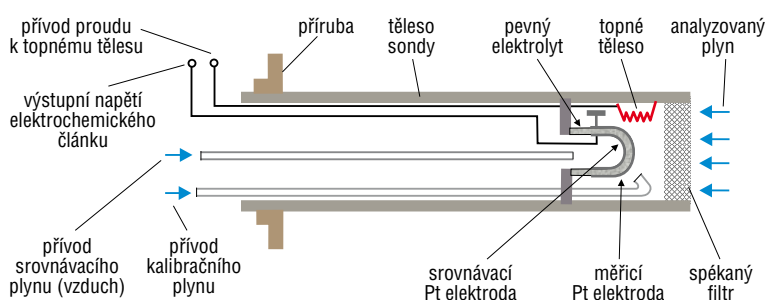
poskytuje přenosný přístroj *Dräger X-am 7000* firmy Dräger (www.draeger.com).

Senzory **potenciometrické** (galvanometrické), využívají princip galvanického článku a tvoří je rovněž dvojice elektrod s elektrolytem, ale systémem neprotéká prakticky žádný proud. Pro potenciál kovové elektrody při aktivitě jejich iontů v roztoku u jejího povrchu platí **Nernstova rovnice** pro elektroodový děj

oxidovaná forma + $n \cdot e^- \leftrightarrow$ redukováná forma

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (1)$$

Obr. 8. Sonda pro měření kyslíku v kouřovodu



kde E je elektrický potenciál elektrody, E^0 standardní elektroodový potenciál, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, z je počet vyměněných elektronů, F Faradayova konstanta, a_{red} aktivita redukováné formy, a_{ox} aktivita oxidované formy.

Pro potenciálový rozdíl mezi dvěma shodnými elektrodami, např. pro kyslík, který na platinových elektrodách podléhá reakci $\text{O}_2 + 4 e^- \leftrightarrow 2 \text{O}^{2-}$, vychází potenciálový rozdíl

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2)$$

kde p_1 je parciální tlak kyslíku u jedné elektrody, p_2 parciální tlak kyslíku u druhé elektrody.

V galvanometrických analyzátozech plynů se s výhodou používají **elektrochemické články s tuhým elektrolytem**. Příkladem často používaného článku je systém s elektrolytem na bázi oxidu zirkoničitého. Principiální uspořádání je na obr. 7. Pohyblivost iontů kyslíku a elektronů v oxidu zirkoničitém je za normální teploty tak nízká, že je obtížné měřit potenciálový rozdíl na elektrodách. Proto se musí elektrolyt zahřát na vyšší teplotu, při které pak dochází také k rychlejšímu ustavení rovnováhy mezi všemi reakčními složkami. Obvykle se udržuje elektrochemický článek na teplotě okolo 700 °C. Z Nernstovy rovnice je zřejmé, že závislost mezi parciálním tlakem kyslíku a napětím mezi elektrodami je logaritmická. To může být výhoda při měření koncentrací v širokém rozsahu, při kterém je pak relativní přesnost měření pro všechny koncentrace přibližně stejná.

Častěji než rovinné uspořádání článku má tuhý elektrolyt tvar dutého prstu, u něhož jsou platinové elektrody na jeho vnitřním a vnějším povrchu. Vnější elektroda je obklopená měřeným plynem, zatímco do vnitřku se přivádí referenční směs, obvykle venkovní vzduch. Schematický řez sondou pro in-line měření kyslíku v kouřovodu je na obr. 8.

Příkladem analyzátoru s oxidem zirkoničtým pro měření kyslíku je přístroj firmy Fuji Electric (v Česku dodává Amtek, spol. s r.o.). Přístroj tvoří snímač *ZFK8* s řídicí jednotkou *ZKM1* nebo *ZKM2* (obr. 9.). Měřicí rozsah je nastavitelný v rozmezí 0–2 až 0–50 % obj. O_2 , opakovatelnost $\leq \pm 0,5$ % z rozsahu, teplota plynu (–10 až 600) °C. Na obr. 10. je patrný elektroodový systém snímače s oxidem zirkoničtým (6).

Okolnost, že sonda s elektrochemickým článkem je zasunuta přímo do kouřovodu, přináší výhodu v tom, že měření probíhá za skutečných provozních podmínek.

Souhrn

V příspěvku jsou popsány magnetické a elektrochemické analyzátoři, které lze využít především pro měření koncentrace kyslíku v plyných směsích, zejména pak pro kontrolu složení kouřových plynů a řízení spalovacích procesů. Jsou popsány funkční principy magnetických analyzátorů (metoda magneto-mechanická a magneto-pneumatická) a jsou porovnány přednosti a nedostatky těchto metod měření. Je vysvětlen princip funkce elektrochemických senzorů plynů, podrobněji jsou popsány elektrochemické články s tuhým elektrolytem, které jsou vhodné pro přímé měření v kouřovodu. Pro jednotlivé typy analyzátorů jsou uvedeny příklady komerčně dostupných přístrojů a jejich funkční vlastnosti.

Klíčová slova: magnetické analyzátoři, paramagnetické plyny, elektrochemické analyzátoři, ampérometrické senzory, galvanometrické senzory, měření koncentrace kyslíku, kyslík ve spalinách.

Literatura

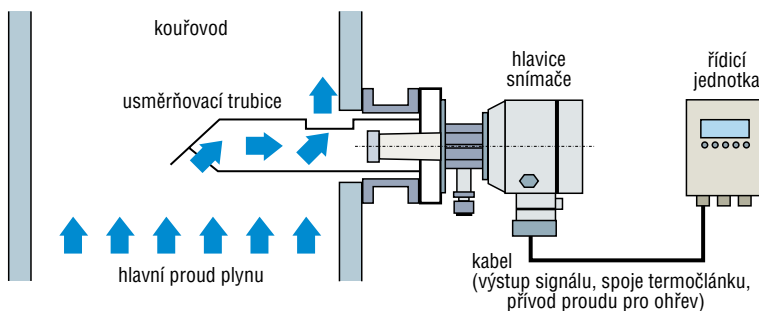
1. BARTOVSKÝ, T.; KADLEC, K.; KADLEC, P.: *Měření složení*. In KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.) ET AL.: *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: Key Publishing, 2017, s. 433–446.
2. BARTOVSKÝ, T.: Analyzátory kouřových plynů (část 3). *Automa*, 2012 (4), s. 42–45.
3. Kontinuální analýza plynů s analyzátory ABB. *Automa*, 2015 (5), s. 40–41.
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. *Continuous Gas Analyzer, extractive*. Katalog firmy Siemens AG, 2011.
6. *The direct insertion type zirconia oxygen analyzer detector type ZFK8*. Instruction manual. Fuji Electric Co. Tokyo, 2008.

Kadlec K., Bartovský T.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Composition Measurement of Gaseous Mixtures (Part 3)

The paper describes magnetic and electrochemical analyzers, which can be used mainly for the measurement of oxygen concentration in gaseous mixtures, especially for control of smoke gas composition and control of combustion processes. The functional principles of magnetic analyzers (magneto-mechanical and magneto-pneumatic methods) are described and the strengths and weaknesses of these measurement methods are compared. The principle of the function of electrochemical gas sensors is explained. Electrochemical cells with solid electrolyte are described in more detail; these sensors are suitable for direct measurement in the flue. For each type of analyzer, examples of commercially available devices and their functional properties are shown.

Key words: magnetic analyzers, paramagnetic gases, electrochemical

Obr. 9. Analyzátor kyslíku firmy Fuji Electric – upraveno podle (6)



Obr. 10. Snímač analyzátoru kyslíku Fuji Electric s vyjmutým elektrodovým systémem se ZrO_2 (foto Fuji Electric)



analyzers, amperometric sensors, potentiometric sensors, measurement of oxygen concentration, oxygen in flue gas.

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

NA ZÁVĚR SERIÁLU Měření provozních veličin v cukrovarnictví

Příspěvkem o měření složení plyných směsí se uzavírá seriál článků, který vycházel v Listech cukrovarnických a řepářských od roku 2016. Seriál byl věnován měření provozních veličin se zaměřením na procesy v cukrovarnictví a příbuzných potravinářských a biotechnologických výrobcích. Tematickou náplň jednotlivých příspěvků tvořilo postupně měření všech technologicky důležitých veličin, počínaje od stavových veličin (měření teploty a tlaku), měření hladiny, průtoku a proteklého množství, měření množství tepla, průmyslové vážení až po měření veličin, které charakterizují složení kapalných a plyných médií (měření hustoty, elektrické vodivosti kapalin, pH, měření optických vlastností, měření barvy, měření vlhkosti plynů a pevných látek, měření viskozity a konečně měření složení vybraných plyných směsí).

V dnešní době je nemyšlitelné, aby moderní technologický proces nebyl vybaven potřebnou automatizační technikou, která zabezpečuje automatické řízení jeho průběhu. Je nutno si uvědomit, že řídit je možno jen ty veličiny, které lze spolehlivě a s dostatečnou přesností měřit. Návrhy a realizace systémů procesního měření řeší obvykle týmy složené z různých odborníků a členem takového týmu by měl být i technolog, který má přehled o výrobním procesu. Hlavním cílem seriálu bylo poskytnout cukrovarnickým technologům poznatky pro účelnou spolupráci s odborníky pro měření a regulaci, poznatky, které jim připomenou principy těch základních metod měření a seznámí je i s novými, moderními a perspektivními měřicími systémy.

Na závěr bych rád poděkoval panu šéfredaktorovi Markovi za výbornou redakční spolupráci při zpracování jednotlivých článků tohoto seriálu.

Karel Kadlec