

# ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 681.545

## АВТОМАТИЧЕСКИЙ ТРАНСФУЗИОННЫЙ АНАЛИЗАТОР КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Л.В. ИЛЯСОВ, д-р техн. наук

Тверской государственной технической университет,  
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22, e-mail: lvi450714@mail.ru

© Илясов Л.В., 2021

Приводятся результаты разработки автоматического трансфузионного анализатора концентрации водорода в многокомпонентных газовых средах. Излагается сущность работы анализатора, в котором впервые использован метод трансфузионного дифференциального измерения объемной концентрации водорода в водородсодержащих газах путем нахождения суммарной объемной концентрации неопределяемых компонентов. Описывается схема автоматического анализатора, реализованного на базе промышленного потокового хроматографа. Схема включает в себя измерительную и сравнительную трансфузионные ячейки, снабженные фторопластовыми мембранами, которые обладают селективной проницаемостью для молекул водорода, и термокондуктометрический детектор, входящий в состав названного хроматографа. Приводятся зависимости, описывающие сигнал анализатора, и технические характеристики реализованного макета анализатора. Обосновывается целесообразность использования импульсного метода ввода пробы анализируемого газа и циклического режима работы анализатора. Делается вывод о том, что дифференциальное трансфузионное измерение суммарной объемной концентрации неопределяемых компонентов при использовании термокондуктометрического детектора обеспечивает низкое значение погрешности измерения концентрации водорода.

*Ключевые слова:* автоматический трансфузионный анализатор, водород, объемная концентрация, дифференциальный метод измерений, неопределяемые компоненты.

**DOI: 10.46573/2658-5030-2021-70-76**

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений совершенствования производства нефтепродуктов в настоящее время является применение процессов гидрогенизации, в которых используются потоки водородсодержащих газов с концентрацией водорода 80...95 %. Для измерений концентрации водорода в этих потоках в основном используют хроматографические анализаторы. Время хроматографического анализа водородсодержащих газов составляет 15...20 мин [1], что затрудняет применение полученной измерительной информации для управления технологическими процессами, использующими водородсодержащие газы. Наиболее удобны для управления названными процессами трансфузионные автоматические анализаторы [2–4], обеспе-

*Вестник Тверского государственного технического университета.  
Серия «Технические науки». № 2 (10), 2021*

чивающие селективное измерение концентрации водорода в многокомпонентных газовых средах за 2...3 мин. Их недостатком является то, что они имеют относительно высокую погрешность измерений ( $\pm 2...3\%$ ), так как их работа основана на использовании прямого трансфузионного метода измерений концентрации водорода в многокомпонентных газовых средах.

В статье описывается автоматический трансфузионный анализатор концентрации водорода в водородсодержащих газовых средах, в котором используется трансфузионный дифференциальный метод измерений [5], обеспечивающий измерение концентрации водорода с погрешностью, в 3...10 раз меньшей, чем у известных трансфузионных и хроматографических анализаторов. С его помощью измеряется суммарная объемная концентрация неопределяемых компонентов в этих газах, что может быть выполнено трансфузионным термокондуктометрическим детектором [6, 7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Схема, поясняющая принцип действия трансфузионного дифференциального анализатора концентрации водорода, показана на рис. 1.

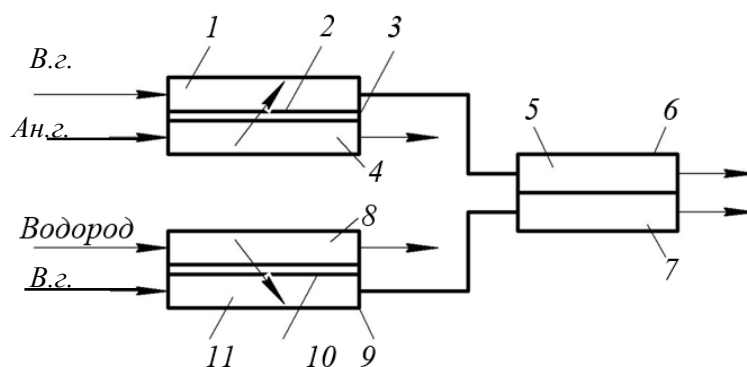


Рис. 1. К пояснению принципа действия дифференциального трансфузионного анализатора концентрации водорода: 1 и 11 – проточные камеры вспомогательного газа; 2 и 10 – фторопластовые мембраны; 3 и 9 – измерительная и сравнительная трансфузионные ячейки; 4 – проточная камера анализируемого газа; 5 и 7 – измерительная и сравнительная камеры термокондуктометрического детектора; 6 – термокондуктометрический детектор; 8 – проточная камера водорода

В работе устройства используется явление трансфузии, заключающееся в проникновении молекул газа через мембрану, которая обладает селективной проницаемостью для молекул некоторых газов, например водорода или гелия. Такие мембраны представляют собой тонкие пластины из фторопласта или сплава серебра с палладием. Анализатор содержит две идентичные по характеристикам трансфузионные ячейки: измерительную и сравнительную. Через камеры измерительной ячейки непрерывно с постоянным объемным расходом прокачиваются потоки вспомогательного газа *В.г.* и анализируемого водородсодержащего газа *Ан.г.*, а через камеры сравнительной трансфузионной ячейки с постоянными объемными расходами прокачиваются потоки вспомогательного газа (азота или воздуха) и водорода. Молекулы водорода из камер анализируемого газа и водорода через селективно проницаемые мембраны проникают в соответствующие камеры вспомогательного газа, а затем транспортируются соответственно в измерительную и сравнительную камеры термокондуктометрического детектора. В камерах трансфузионных ячеек к потокам вспомогательного газа примешиваются молекулы водорода, проникшие через

мембраны. Причем в потоке вспомогательного газа в сравнительной трансфузионной ячейке к потоку этого газа постоянно примешивается одно и то же количество водорода, поэтому сигнал сравнительной ячейки термокондуктометрического детектора будет всегда постоянен. Количество водорода, проникающего через мембрану измерительной трансфузионной ячейки, будет изменяться в зависимости от концентрации примесей в потоке водородсодержащего анализируемого газа, в связи с чем в потоке вспомогательного газа в измерительной трансфузионной ячейке будет изменяться концентрация водорода, что вызовет изменение сигнала измерительной ячейки термокондуктометрического детектора и, как следствие, сигнала самого детектора, которое может быть описано следующим образом: в соответствии с математическим описанием трансфузионного газоанализатора [3] для сигналов сравнительного  $U_1$  и измерительного  $U_2$  каналов анализатора водорода можно записать:

$$U_1 = K_\lambda \cdot \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B} \right) \cdot \frac{D_M \cdot S_1}{\delta_1 \cdot Q_{B1}} \cdot C_1; \quad (1)$$

$$U_2 = K_\lambda \cdot \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B} \right) \cdot \frac{D_M \cdot S_2}{\delta_2 \cdot Q_{B2}} \cdot C_2, \quad (2)$$

где  $K_\lambda$  – коэффициент преобразования термокондуктометрического детектора;  $\lambda$  и  $\lambda_B$  – теплопроводность водорода и вспомогательного газа соответственно;  $D_M$  – коэффициент проницаемости водорода через мембраны;  $S_1$  и  $S_2$  – площади мембран;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – толщины мембран;  $C_1$  и  $C_2$  – объемные концентрации водорода в потоках газов, протекающих соответственно через сравнительную и измерительную трансфузионные ячейки.

Если сравнительная и измерительная трансфузионные ячейки изготовлены идентичными, то есть справедливо:  $S_1 = S_2 = S$ ;  $\delta_1 = \delta_2 = \delta$  и объемные расходы вспомогательного газа равны  $Q_{B1} = Q_{B2} = Q_B$ , то выражения (1) и (2) можно преобразовать к виду:

$$U_1 = K \cdot C_1; \quad (3)$$

$$U_2 = K \cdot C_2, \quad (4)$$

где  $K = K_\lambda \cdot \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B} \right) \cdot \frac{D_M \cdot S}{\delta \cdot Q_B}$  – коэффициент преобразования по концентрации сравнительного и измерительного каналов газоанализатора.

Поскольку через камеру водорода сравнительной трансфузионной ячейки всегда протекает чистый водород, то  $C_1 = 1$ . Концентрация водорода в камере измерительного канала может быть описана выражением

$$C_2 = 1 - C_{\Pi}, \quad (5)$$

где  $C_{\Pi}$  – суммарная объемная концентрация неопределяемых компонентов в потоке анализируемого водородсодержащего газа.

Выражение (5) справедливо только в том случае, если мембраны трансфузионных ячеек обладают селективной проницаемостью для молекул водорода. При соблюдении названных условий сигнал термокондуктометрического детектора, являющийся сигналом всего газоанализатора, с учетом выражений (3), (4) описывается формулой

$$\Delta U = U_1 - U_2 = K \cdot C_{\Pi}. \quad (6)$$

Таким образом, рассмотренный газоанализатор способен измерять суммарную концентрацию примесей в водородсодержащем газе с относительной погрешностью  $\pm 2 \dots 3 \%$ , которой обладает термокондуктометрический детектор, поэтому концентрация водорода в водородсодержащем газе, определяемая выражением (5), будет измеряться с погрешностью, существенно меньшей по сравнению с той, с которой она может быть измерена трансфузионным анализатором, обуславливающим полное значение объемной концентрации водорода [2, 4]. Причем, чем меньше значение  $C_{\text{п}}$ , тем с меньшей погрешностью может быть измерена концентрация водорода трансфузионным дифференциальным газоанализатором.

Автоматический трансфузионный анализатор конструктивно был реализован на базе потокового промышленного хроматографа типа «Интерхром». В устройстве используется импульсный ввод пробы анализируемого газа [8], который позволяет периодически корректировать начальный уровень сигнала в процессе анализа и подводить пробу в детектор постоянной объемной скорости, не зависящей от состава анализируемого газа, благодаря чему точность измерений повышается.

Схема автоматического анализатора концентрации водорода показана на рис. 2.

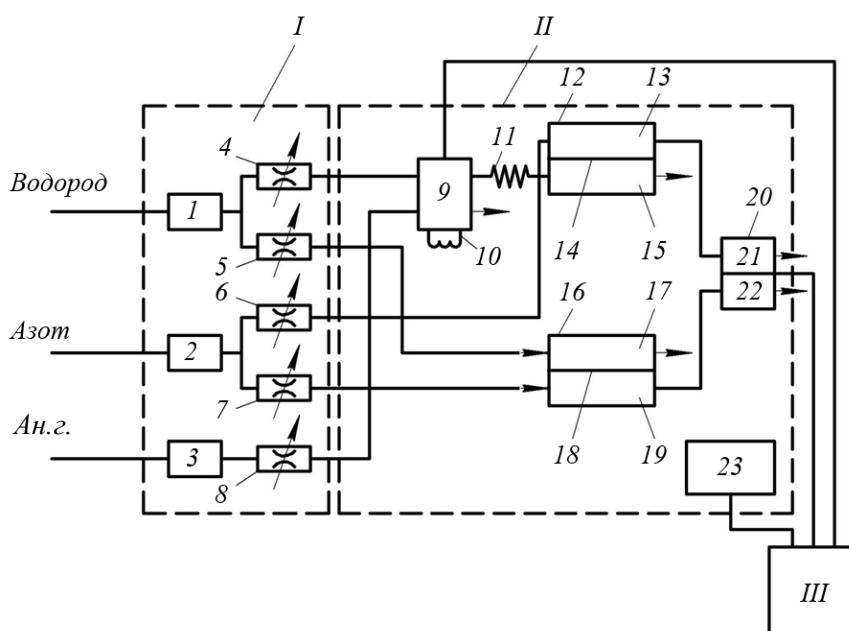


Рис. 2. Схема автоматического трансфузионного анализатора концентрации водорода в многокомпонентных газовых средах: 1 и 2 – стабилизаторы давления и расхода газов; 3 – стабилизатор давления анализируемого газа; 4–8 – переменные дроссели; 9 – автоматический дозатор газовых проб; 10 – дозируемый объем анализируемого газа; 11 – колонка; 12 и 16 – измерительная и сравнительная трансфузионные ячейки; 13 и 19 – проточные камеры вспомогательного газа; 14 и 18 – фторопластовые мембраны; 15 – проточная камера анализируемого газа; 17 – проточная камера водорода; 20 – термокондуктометрический детектор; 21 и 22 – измерительная и сравнительная камеры детектора; 23 – тепловыделяющий элемент

В блоке подготовки газов I расположены стабилизаторы давления и расхода водорода и вспомогательного газа, а также стабилизатор давления анализируемого газа. В этом блоке также размещены переменные дроссели, служащие для настройки значений расхода водорода, азота и анализируемого газа. В аналитическом блоке II

расположен автоматический дозатор газовых проб с постоянным дозируемым объемом, колонка, представляющая собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 мм и длиной 1 м, измерительная и сравнительная трансфузионные ячейки, термокондуктометрический детектор, содержащий измерительную и сравнительную камеры, в которых расположены терморезисторы, и тепловыделяющий элемент, используемый в системе автоматического регулирования температуры во внутренней полости аналитического блока. Блок обработки, отображения информации и управления III представляет собой промышленный компьютер, который выполняет следующие функции: контролирует условия проведения анализа, управляет клапанами, служащими для переключения дозатора, регулирует температуру в аналитическом блоке, обрабатывает импульсный сигнал детектора, хранит результаты проведенных анализов и ведет отчетную документацию о результатах анализа.

Автоматический анализатор концентрации водорода имеет два режима работы: подготовки и анализа. В процессе работы в аналитическом блоке поддерживается температура, равная 50 °С, и из блока подготовки газов непрерывно поступают с постоянными объемными расходами водород и азот, а также при постоянном давлении анализируемый газ. В режиме «Подготовка» (длится 15...20 с) в сравнительные камеры трансфузионных ячеек с постоянным объемным расходом подаются потоки азота с расходом, равным 2 л/ч, которые из этих камер поступают в соответствующие камеры термокондуктометрического детектора. Один из потоков водорода с постоянным объемным расходом 2 л/ч через автоматический дозатор поступает в колонку, а затем – в проточную камеру анализируемого газа измерительной трансфузионной ячейки. Второй поток водорода с постоянным объемным расходом 2 л/ч поступает в проточную камеру водорода сравнительной трансфузионной ячейки. Анализируемый газ при стабильном давлении через дроссель поступает в дозатор, каналы которого соединены таким образом, что анализируемый газ промывает дозируемый объем. Поскольку через соответствующие проточные камеры трансфузионных ячеек в этом режиме протекает чистый водород, его молекулы проникают через фторопластовые мембраны и примешиваются к потокам азота, а образовавшиеся смеси газов поступают в измерительную и сравнительную камеры термокондуктометрического детектора. Возникающий при этом сигнал детектора принимается за начальный уровень.

В режиме «Анализ» по команде компьютера каналы автоматического дозатора переключаются так, что через дозируемый объем начинают протекать поток водорода, который выталкивает отобранный объем (пробу) анализируемого газа из дозатора и через колонку транспортирует ее в измерительную трансфузионную ячейку. Когда проба анализируемого газа протекает через измерительную камеру трансфузионной ячейки, количество водорода, проникающего из нее через мембрану в поток азота, уменьшается и объемная концентрация водорода снижается по сравнению с той, какой она была ранее, при протекании потока чистого водорода. Концентрация водорода в потоке азота, протекающего через измерительную камеру трансфузионной ячейки, сокращается. Поэтому в измерительную камеру детектора поступает азот с меньшей концентрацией водорода, в то время как в сравнительную ячейку детектора поступает азот с постоянной концентрацией водорода. При таких условиях терморезистор измерительной камеры детектора будет нагреваться, так как теплопроводность азота меньше, чем теплопроводность водорода, а температура терморезистора сравнительной камеры детектора будет оставаться постоянной. В результате формируется сигнал детектора, который при протекании пробы анализируемого водородсодержащего газа имеет вид импульса, близкого по форме к кривой Гаусса, площадь под которой зависит от объемной суммарной концентрации неопределяемых компонентов (примесей) в водородсодержащем газе. При этом объемная концентрация водорода определяется из

выражения (6). Наличие колонки в составе аналитического блока обеспечивает создание небольшого (10...20 с) интервала времени между отбором пробы и ее поступлением в измерительную трансфузионную ячейку, что необходимо для исключения наложения флуктуаций начального уровня сигнала, появляющихся при переключении каналов дозатора, на полезный сигнал детектора. В последующих циклах работы анализатора все описанные выше операции повторяются.

В реализованном макете анализатора использовались трансфузионные ячейки с площадью фторопластовых мембран, равной 170 мм<sup>2</sup>, толщиной 25 мкм и с объемами проточных камер 0,25 см<sup>3</sup>. В процессе работы применялись следующие значения режимных параметров: объемный расход водорода 4 л/ч; объемный расход азота 4 л/ч; объем пробы анализируемого газа 1,5...5,0 мл (в зависимости от суммарной концентрации неопределяемых компонентов); температура аналитического блока 50 °С; расход анализируемого газа 15...20 л/ч; длительность одного цикла анализа 2...3 мин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный автоматический анализатор объемной концентрации водорода, реализованный на базе измерительной и сравнительной трансфузионных ячеек с фторопластовыми мембранами, с использованием дифференциального метода измерений и импульсного ввода пробы анализируемого газа позволяет измерять суммарную объемную концентрацию неопределяемых компонентов в водородсодержащем газе с погрешностью, в 5...10 раз меньшей, чем существующие аналоги.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Липавский В.Н., Березкин В.Г. Автоматические газовые потоковые хроматографы. М.: Химия, 1982. 264 с.
2. Тхоржевский В.Н. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия, 1976. 272 с.
3. Фарзане Н.Г., Илясов Л.В., Азим-заде А.Ю. Технологические измерения и приборы. М.: Высшая школа, 1989. 456 с.
4. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей / пер. с чеш. О.С. Арутюнова М.: Энергия, 1970. 552 с.
5. Патент РФ 56633 *Анализатор концентрации водорода в газовых средах* / Илясов Л.В., Давыденков А.К. Заявл. 05.05.2005. Оpubл. 10.09.2006, Бюл. № 25.
6. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
7. Руководство по газовой хроматографии: в 2 т. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1981. Т. 1. 480 с.
8. Фарзане Н.Г., Илясов Л.В. Импульсный ввод анализируемого газа в автоматических газоанализаторах // *Измерительная техника*. 1971. № 4. С. 34–38.

**Для цитирования:** Илясов Л.В. Автоматический трансфузионный анализатор концентрации водорода в многокомпонентных газовых средах // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки». 2021. № 2 (10). С. 70–76.

# AUTOMATIC TRANSFUSION ANALYZER OF HYDROGEN CONCENTRATION IN MULTICOMPONENT GAS MEDIAS

L.V. ILYASOV, Dr. Sc.

Tver State Technical University, 22, Af. Nikitin emb.,  
170026, Tver, Russian Federation, e-mail: lvi450714@mail.ru

The results of automatic transfusion hydrogen concentration analyzer development of in multicomponent gas media are presented. The essence of the analyzer operation is stated, which for the first time uses the method of hydrogen volume differential concentration measurement in hydrogen-containing gases transfused by determining the total volume concentration of undetectable components. The scheme of an automatic analyzer, implemented on the basis of an industrial flow chromatograph, is described, which includes a measuring and comparative transfusion cells equipped with fluoroplastic membranes with selective permeability for hydrogen molecules, and a thermoconductometric detector included in chromatograph. Dependencies describing the analyzer signal and technical characteristics of the implemented analyzer are given. The expediency of using the pulsed method of introducing a sample of the analyzed gas and the cyclic operation of the analyzer is discussed. It is concluded that the differential transfusion measurement of the total volumetric concentration of undetectable components when using a thermoconductometric detector provides a 5...10 times decrease in the measurement error of the hydrogen concentration.

*Keywords:* automatic transfusion analyzer, hydrogen, volume concentration, differential measurement method, undetectable components.

## REFERENCES

1. Lipavsky V.N., Berezkin V.G. Avtomaticheskiye gazovye potokovye khromatografy [Automatic gas flow chromatographs]. Moscow: Khimiya, 1982. 264 p.
2. Tkhorczhevskij V.P. Avtomaticheskij analiz gazov i zhidkostej na khimicheskikh predpriyatiyakh [Automated analysis of gases and liquids in chemical plants]. Moscow: Khimiya, 1976. 272 p.
3. Farzane N.G., Ilyasov L.V., Azim-zade A.Yu. Tekhnologicheskiye izmereniya i pribory [Technological measurements and devices]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989. 456 p.
4. Vanya Ya. Analizatori gazov i zhidkostej [Gas and liquid analyzers] / per. s chesh. O.S. Arytunova. Moscow: Energiya, 1970. 552 p.
5. Patent RF 5663 *Analizator kontsentratsii vodoroda v gazovykh sredakh* [Analyzer of hydrogen concentration in gas media]. Ilyasov L.V., Davidenkov A.K. Declared 05.05.2005. Published 10.09.2006, Bulletin No 25.
6. Brazhnikov V.V. Detektory dlya khromatografii [Detectors for chromatography]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1992. 320 p.
7. Rukovodstvo po gazovoy khromatografii: v 2 t. [Manual on gas chromatography: in 2 v., v. 1] / ed. E. Leibniz, H.G. Shtruppe. Moscow: Mir, 1981. V. 1. 480 p.
8. Farzane N.G., Ilyasov L.V. Pulse input of the analyzed gas in automatic gas analyzers. *Izmeritelnaya tekhnika*. 1971. № 4, pp. 34–38. (In Russian).

Поступила в редакцию/received: 01.02.2021; после рецензирования/revise: 05.04.2021;  
принята/accepted: 08.04.2021