

Измерение довзрывоопасных концентраций углеводородов в воздухе рабочей зоны технологических установок нефтеперерабатывающих предприятий

А. П. БЕЛОШИЦКИЙ, Л. А. ГАВРИЛОВ

Ангарская нефтехимическая компания, Ангарск, Россия, e-mail: GavrilovLA@anhk.rosneft.ru

Рассмотрены вопросы метрологического обеспечения термохимических сигнализаторов довзрывоопасных концентраций углеводородов в воздухе на примере СТМ-30-50. Проанализированы причины возникновения дополнительной погрешности этих средств измерений и пути ее исключения (уменьшения).

Ключевые слова: поверочная газовая смесь, измеряемый компонент, объемная доля компонента, нижний концентрационный предел распространения пламени, градуировка.

The problems of metrological assurance of thermo-chemical indicators of pre-explosive concentrations of hydrocarbons in the air on the example of STM-30-50 are considered. The causes of additional error and the ways of its elimination (reduction) are analyzed.

Key words: control gas mixture, measured component, volume fraction of component, lower concentration limit of flame propagation, calibration.

Мониторинг воздуха рабочей зоны технологических установок проводится для предупреждения взрывоопасных ситуаций. С этой целью широкое распространение получили термохимические сигнализаторы, например, СТМ-30-50 и другие этой же серии, выпускаемые Смоленским ПО «Аналитприбор». Эти средства измерений (СИ) просты в эксплуатации и обладают сравнительно высокой надежностью. Тем не менее, у них имеются некоторые недостатки, в том числе касающиеся метрологического обеспечения.

В соответствии с эксплуатационной документацией градуировку и настройку сигнализаторов на второй порог аварийной сигнализации — 11 % нижнего концентрационного предела распространения (НКПР) пламени — проводят по поверочной газовой смеси (ПГС) метана (градуировочный компонент). При измерении такими СИ воздушных смесей с другими компонентами возникает дополнительная погрешность, а аварийная сигнализация включается, например для паров бензина, при достижении 20 % НКПР. Такое положение не соответствует требованиям нормативных документов [1, п. 3.2, 3.10; 2, п. 2.7.3.2, 2.7.3.9], где установлено, что пределы допускаемой абсолютной погрешности применяемого СИ должны быть $\pm 5\%$, а аварийная сигнализация должна включаться при достижении 50 % НКПР. Остановка технологического процесса из-за преждевременного (менее 50 % НКПР) срабатывания аварийной сигнализации о превышении допустимого уровня концентрации горючих газов и паров в воздухе влечет за собой неизбежные убытки.

В руководстве по эксплуатации [3] приведены номинальные статические характеристики преобразования сигнализатора по токовому выходному сигналу с указанием коэффициентов пропорциональности (коэффициентов пересчета) для метана, гексана и метилакрилата. Коэффициенты пересчета позволяют найти (с определенной погрешностью) кон-

центрацию любого компонента с помощью сигнализатора, проградуированного по ПГС метана, и определить ее значение, при котором сработает аварийная сигнализация. Каким образом измерять концентрацию других компонентов, определять уровни срабатывания сигнализации по установленным порогам и какова при этом погрешность сигнализатора, в [3] не указано.

Принцип действия термохимических сигнализаторов основан на преобразовании теплового эффекта от окисления горючих газов и паров на каталитически активном элементе датчика в выходной сигнал. Чувствительность сигнализатора пропорциональна коэффициенту диффузии измеряемого компонента и обратно пропорциональна его НКПР, выраженному в процентах объемной доли компонента (ОДК). Чем выше коэффициент диффузии измеряемого компонента, тем большая его масса переносится из анализируемой среды на поверхность чувствительного элемента датчика в единицу времени и тем больше тепловой эффект и сила выходного тока. В то же время, чем выше ОДК, тем меньше сила выходного тока, приходящаяся на единицу ОДК, определяющей НКПР, при постоянном диапазоне выходного тока, например, 4—20 мА.

Чувствительность сигнализатора определяется как

$$C = bD/(\alpha \text{ОДК}_{\text{НКПР}}), \quad (1)$$

где b — коэффициент, обусловленный конструктивными параметрами датчика сигнализатора; D — коэффициент диффузии градуировочного или измеряемого компонента; α — коэффициент, равный доле молекулярной массы органического соединения, обусловленной атомными массами окисляемых (горючих) компонентов. Например, для кислородсодержащих органических соединений

$$\alpha = (m_{\text{CnHrO}} - A_{\text{O}}) / m_{\text{CnHrO}};$$

m_{CnHrO} — молекулярная масса измеряемого компонента; коэффициенты m , n , r обозначают количество атомов углерода, водорода и кислорода, соответственно; A_{O} — суммарная атомная масса кислорода.

Для алканов, олефинов, аминов, ароматических углеводородов $\alpha = 1$. Выражение (1) удобно использовать для вычисления коэффициентов пересчета сигнализатора, т. е. определения его относительной чувствительности при измерении разных компонентов. Индексом «г» будем обозначать величины, относящиеся к градуировочному компоненту, а индексом «и» — к измеряемому. Тогда с учетом (1) выражение для вычисления коэффициента пересчета имеет вид

$$K_{\text{п}} = D_{\text{г}} \alpha_{\text{и}} \text{ОДК}_{\text{НКПР и}} / (D_{\text{и}} \alpha_{\text{г}} \text{ОДК}_{\text{НКПР г}}). \quad (2)$$

Для проверки правильности (2) экспериментально определены средние коэффициенты пересчета $\bar{K}_{\text{п.з}}$ для воздушных смесей некоторых наиболее распространенных веществ относительно метана и гексана. Результаты приведе-

ны в табл. 1; значения коэффициентов диффузии компонентов в (2) взяты из [4], значения НКПР — из [5].

Проверку проводили на сигнализаторах СТМ-30-50, градуированных по государственным стандартным образцам ПГС метана или гексана из баллона. Кроме того, коэффициенты пересчета определены с применением системы 9010/9020 (преобразователи типа 7600; 14 шт.), произведенной в Германии.

При анализе результатов измерений разными сигнализаторами установлен значительный разброс данных до $\pm 30\%$ и более. Этот факт можно объяснить тем, что при переходе от измерения ПГС метана к другим газовым смесям имеется разброс характеристик СИ, связанный с качеством изготовления и условиями эксплуатации первичных преобразователей сигнализаторов — количеством нанесенного катализатора, его чистотой и активностью, степенью отравления катализатора и др. Разброс характеристик чувствительных элементов (ЧЭ) обуславливает дополнительную относительную погрешность термохимических сигнализаторов при измерении газовой смеси компонентов [3, приложение 2], равную $\pm 30\%$. Дополнительная абсолютная погрешность является переменной, зависящей от значения измеряемой величины. Для диапазона измерений сигнализатора 0—50 % НКПР дополнительная погрешность изменяется от 0 до $\pm 15\%$ НКПР, нормируемая погрешность составляет 5 % НКПР.

Таблица 1

Результаты экспериментального определения $K_{\text{п.з}}$

Компонент	Тип СИ	Выборка СИ, шт.	$\bar{K}_{\text{п.з}}$	Диапазон разброса $\bar{K}_{\text{п.з}}$, %	Отклонение $\bar{K}_{\text{п.з}}$ от $K_{\text{п}}$, %
Метан→гексан	СТМ-30-50	6	0,587	+30 ... -23	-3,8 (0,61)
Метан→бензол		2	0,5905	+2,26...-2,0	+0,1 (0,59)
Метан→диметиламин		3	0,880	+41 ... -33	-11,1 (0,99)
Метан→СО		5	1,055	+24 ... -36	+11,9 (0,943)
Метан→аммиак		2	2,6446	+1,35 ... -1,35	-4,87 (2,78)
Метан→водород		4	1,064	+12,3 ... -21,4	+460 (0,19)
Гексан→пропан		1	1,350	—	-3,41 (1,398)
Гексан→н-гептан		1	0,906	—	+3,1 (0,879)
Гексан→ц-гексан		1	1,060	—	+8,38 (0,978)
Гексан→бензол		1	0,930	—	-3,73 (0,966)
Гексан→метан	Система 9010/9020, датчик 7600	13	1,677	+26 ... -30	+2,3 (1,64)
Метан→гексан		13	0,596	+39,5 ... -22	-2,2 (0,61)
Метан→водород		14	1,25	+7 ... -7	+558 (0,19)
Гексан→водород		14	2,015	+7 ... -7	+550 (0,31)

Результаты экспериментального определения $\bar{K}_{\text{п.з}}$ в значительной степени зависят от количества СИ в выборке и состояния ЧЭ в них. Экспериментально полученное значение этого коэффициента для водорода в 5,6 — 6,6 раза больше рассчитанного (см. табл. 1). Столь значительные отклонения можно объяснить тем, что платиновый катализатор является избирательным к водороду (его каталитическая активность наивысшая именно для водорода), а также высокой теплотворной способностью последнего.

Еще сложнее обстоит дело с экспериментальным определением коэффициентов пересчета для многокомпонентных смесей, в частности, паров бензина. Результаты хроматографического анализа проб бензина показывают, что в его состав входят до 200 компонентов в жидком состоянии и 2—3 газообразных компонента (пропан, бутан, иногда этан), абсорбированных жидкой фазой. Из результатов хроматографического анализа пробы паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью в закрытом сосуде при температуре 22 °С,

следует, что суммарная ОДК газообразных углеводородов составляет до 4,2 % для C_3 и 7,06 % для всех C_4H_x . Столь высокое содержание газообразных (C_3 , C_4) углеводородов в паровой фазе обусловлено «легкой» десорбцией абсорбированных газов из жидкости. По сути, десорбция и улетучивание газовой составляющей и легких жидких компонентов бензина определяют его нестабильность по составу во времени. Из-за нестабильности бензина и трудоемкости методики экспериментальное определение K_n не имеет смысла. Проще и надежнее подобрать оптимальную ПГС для градуировки сигнализаторов, используемых при контроле паров бензина в воздухе.

В табл. 2 приведены физические свойства некоторых основных компонентов бензина (в том числе коэффициенты D диффузии и давления p_n насыщенного пара [3]) и для сравнения метана, а также расчетные данные, подтверждающие, что оптимальной градуировочной ПГС для СТМ-30-50 при контроле паров бензина в воздухе является гексан. Кроме того, в табл. 2 показано, при каком значении НКПР срабатывает аварийная сигнализация при измерении компонентов, входящих в состав бензина в случае настройки второго порога на 11 % НКПР (заводская установка) по метану. Значения не превышают 20 % НКПР, это преждевременное срабатывание. Также указаны значения этой величины во время включения аварийной сигнализации при настройке СИ по ПГС гексана на 40 % НКПР (второй порог). Сигнальные значения попадают в диапазон 28,6 — 42,1 % НКПР; максимальные отклонения от заданного значения составляют 2,1 и 11,4 % НКПР. В относительных единицах разброс для гексана находится в пределах от -28,5 до +5,25 %, для метана — от 17,3 до 72,7 %.

Термохимические сигнализаторы не обладают свойством селективности к заданному компоненту и относятся к СИ совокупности компонентов. Выходной ток сигнализатора обусловлен преобразованием теплового эффекта от сгорания суммарной массы компонентов, перенесенных на ЧЭ преобразователя. Аварийный сигнал прибора включается в тот момент, когда суммарная ОДК компонентов достигнет уровня, эквивалентного заданному значению в процентах НКПР градуировочного компонента (в данном случае — 40 % НКПР гексана или другого заданного значения). Причем независимо от того, сигнальная концентрация обусловлена каким-то одним компонентом (например, метаном, этаном, пропаном и др.) или их совокупностью для бензина.

При градуировке сигнализаторов и установке значения второго порога сигнализации по ПГС гексана не может возникнуть ситуация, когда аварийный сигнал включится при значении НКПР более 50 % для любой воздушной смеси. Прибор имеет самую высокую чувствительность при измерении воздушных смесей метана и водорода. Чем выше чувствительность, тем ниже значение НКПР, при котором включается аварийный сигнал, для метана это 24,4 % НКПР (см. табл. 2).

Заключение. При измерении газовых смесей сигнализатором, проградуированным по ПГС неизмеряемого компонента, возникает дополнительная абсолютная погрешность СИ, обусловленная разбросом чувствительности ЧЭ. Она может принимать значения от 0 до ± 15 % НКПР (при диапазоне измерений СИ 0—50 % НКПР).

Для повышения надежности результатов измерений и уменьшения дополнительной погрешности сигнализаторов, вызванной заменой градуировочного компонента на измеряемый, градуировку сигнализаторов следует проводить по ПГС с измеряемым компонентом согласно соответствующим методикам.

При контроле воздуха рабочей зоны технологических установок по производству бензина термохимическими сигнализаторами, проградуированными по метану, с настройкой второго порога на 11 % НКПР аварийный сигнал по расчетным данным (см. табл. 2) включается при достижении 20 % НКПР для паров бензина. Отклонение от нормируемого предела при этом составит 30 % НКПР, что не соответствует требованиям нормативной документации [1, 2, 5].

В качестве градуировочной ПГС для термохимических сигнализаторов при контроле паров бензина в воздухе рабочей зоны предложено использовать ПГС гексана. При этом практически исключается дополнительная погрешность сигнализаторов, вызванная заменой градуировочного компонен-

Таблица 2

Физические свойства компонентов бензина и метана

Компонент	НКПР, % ОДК	D , см ² /с	p_n , кПа	K_n компонента относительно		НКПР, %, при включении сигнализации и настройке второго порога по	
				метана	гексана	метану	гексану
Метан	5,28	0,196	—	1,000	1,638	11,0	24,4
Этан	3,070	0,148	3677,647	0,770	1,261	14,3	31,7
Пропан	2,300	0,1	810,063	0,854	1,398	12,9	28,6
Бутан	1,800	0,096	205,948	0,696	1,140	15,8	35,1
Изобутан	1,810	0,0908	294,212	0,740	1,212	14,9	33,0
Бутилен	1,810	0,095	247,138	0,707	1,158	15,6	34,5
Пентан	1,470	0,0782	56,529	0,698	1,143	15,8	35,0
Изопентан	1,350	0,0782	76,660	0,641	1,049	17,2	38,1
Гексан	1,242	0,0755	16,165	0,611	1,000	18,0	40,0
Ц-гексан	1,200	0,0745	10,332	0,597	0,978	18,4	40,9
Гептан	1,070	0,0740	6,053	0,537	0,879	18,2	40,5
Октан	0,945	0,0602	1,395	0,583	0,954	18,9	41,9
Изооктан	0,950	0,06	5,146	0,588	0,962	18,7	41,6
Бензол	1,430	0,0900	10,026	0,590	0,966	18,7	41,4
Толуол	1,250	0,080	2,912	0,580	0,950	19,0	42,1
Ксилол	1,000	0,06	0,887	0,619	1,013	17,8	39,5

та на измеряемый. Аварийный сигнал прибора включается в момент, когда суммарная ОДК компонентов достигает уровня, эквивалентного заданному значению НКПР гексана.

Предложена формула (2) для вычисления коэффициента пересчета, позволяющего определять концентрацию любого компонента (из приведенного перечня) сигнализатором, проградуированным по ПГС градуировочного компонента. Относительное отклонение средних значений коэффициентов пересчета, найденных экспериментально, от полученных из расчета по (2) для приведенных компонентов (кроме водорода) не выходит за пределы $\pm 12\%$ (см. табл. 1). Причем его среднее зависит от количества приборов в выборке и качества ЧЭ в них.

Разброс характеристик ЧЭ для отечественных первичных преобразователей практически совпадает с разбросом для ЧЭ первичных преобразователей, произведенных в Германии (см. табл. 1).

Результаты экспериментальных исследований подтверждают некорректность выбранного метрологического обеспечения сигнализаторов. Использование так называемой градуировочной ПГС метана обуславливает превышение реальной абсолютной погрешности сигнализатора относи-

тельно нормируемой и приводит к преждевременному включению аварийной сигнализации (до 20 % НКПР).

Л и т е р а т у р а

1. **РД БТ 39-0147171-003—88.** Требования к установке датчиков стационарных газосигнализаторов в производственных помещениях и на наружных площадках предприятий нефтяной и газовой промышленности.
2. **Постановление** Госгортехнадзора РФ от 05.06.03 № 54. Правила безопасности для газоперерабатывающих заводов и производств [электрон. версия]. <http://www.zaki.ru> (дата обращения 08.06.2012).
3. **Сигнализатор** СТМ-30-50 [электрон. ресурс]. <http://www.technoline.ru>catalog/product/1472> (дата обращения 08.06.2012).
4. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
5. **ТУ-ГАЗ—86.** Требования к установке сигнализаторов и газоанализаторов.

Дата принятия 14.05.2012 г.

