

Анализаторы H2scan для измерения концентрации водорода в технологических процессах

Измерение концентрации водорода в газовых потоках необходимо для управления различными процессами нефтехимии и нефтепереработки. Этот важный параметр измеряется обычно с помощью термокондуктометрических детекторов, так как теплопроводность водорода заметно отличается от теплопроводности других компонентов газового потока. Такой метод отлично подходит для анализа двухкомпонентных смесей. Для многокомпонентных смесей, особенно в тех случаях, когда их состав переменный, использование этого метода не столь очевидно. Если знание истинной концентрации водорода критически важно для управления установкой, например, в процессах риформинга, зачастую используются хроматографы. Современный поточный хроматограф легко справляется с этой задачей, однако, его использование для измерения только содержания водорода не всегда экономически оправдано.

В связи с этим на протяжении многих лет ведется разработка альтернативных датчиков водорода, работающих на других принципах измерения. Наиболее простое решение – применение разнообразных электрохимических ячеек. В силу известных причин, такие датчики не очень подходят для измерений на потоке, особенно при наличии в нем разных примесей. Поэтому решение должно быть основано на других уникальных свойствах молекул водорода.

Одним из таких свойств является способность водорода растворяться в металлах и проникать через металлические мембраны, что связано с аномально быстрой диффузией атомов водорода в кристаллической решетке. Это свойство известно давно, и в свое время были сделаны успешные попытки использовать его для создания датчиков водорода. В той или иной степени растворение водорода присуще разным металлам, но наиболее ярко оно проявляется для палладия и его сплавов. Если поместить вакуумированную тонкостенную колбу из палладия в газ, содержащий водород, то через некоторое время водород из газа (и только он!) проникнет внутрь колбы, и давление в ней будет равно парциальному давлению водорода в газовой смеси. Тем самым, измеряя давление в колбе можно измерить и концентрацию водорода в смеси. Такие датчики иногда используются для этого измерения, однако, очевидная инерционность приводит к невозможности их применения для управления процессами.

Изучение электронных свойств растворенного в палладии водорода было предметом многочисленных исследований, связанных, в том числе, и с выяснением природы возникающей при этом сверхпроводимости. Ясно, что внедрение атомов водорода между узлами кристаллической решетки металла должно приводить к изменению электромагнитных свойств металла, в частности, его проводимости. Если точно измерить изменение проводимости, то можно связать его с концентрацией растворенных в палладии атомов водорода, а, следовательно, и с концентрацией водорода в окружающей палладий газовой среде.

Этот принцип реализован в Pd – Ni датчиках водорода H2scan. По используемому физическому принципу измерения такой датчик гораздо более селективен по отношению к водороду в разнообразных газовых средах, чем датчик на основе измерения теплопроводности. Кроме того, в датчиках H2Scan намного проще преодолеть некоторые технические проблемы измерения на потоке в реальных технологических газах.

При переходе из газовой фазы в металл молекула водорода проходит стадии физической адсорбции на поверхности, диссоциации на атомы, хемосорбции отдельных атомов и дальнейшего их проникновения в объем. Эти процессы обратимы, поэтому датчик H2Scan является, по сути, равновесным.

В условиях равновесия, когда потоки водорода через поверхность металла из газовой фазы в объем и обратно равны, концентрацию абсорбированных, растворенных в металле атомов водорода, n_a , можно связать с концентрацией хемосорбированных на поверхности атомов и, следовательно, с парциальным давлением P молекул водорода в газовой фазе. Такая связь называется законом Сивертса:

$$n_a = K\sqrt{P}$$

где коэффициент пропорциональности K - это растворимость водорода в металле. Растворимость экспоненциально зависит от теплоты растворения и температуры. Изменение проводимости Pd-Ni определяется концентрацией растворенных в металле атомов водорода.

Это простейшее уравнение позволяет понять поведение таких датчиков, а также некоторые особенности их применения.

Избыточное сопротивление Pd-Ni с растворенным в нем водородом по сравнению с чистым металлом должно быть, в соответствии с законом Сиверта, пропорциональным $\sqrt{[H_2]}$, рис. 1, что наблюдается в широком диапазоне концентраций водорода при атмосферном давлении.

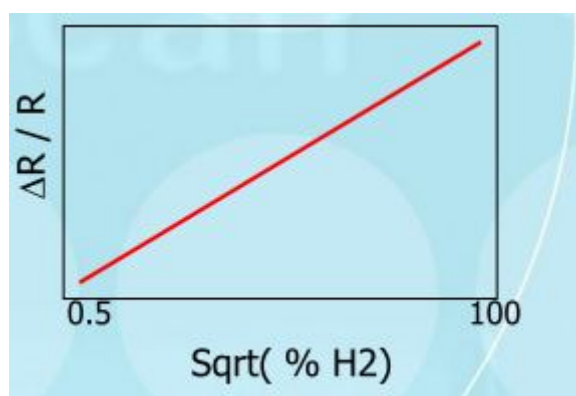


Рис. 1. Избыточное сопротивление датчика Pd-Ni в зависимости от концентрации водорода в газовой фазе.

Если концентрация водорода становится меньше 1%, изменение сопротивления оказывается малозаметным. Вместо измерения сопротивления можно измерять емкость МОП (металл – оксид – полупроводник) конденсатора, в котором металлом является Pd – Ni с растворенным водородом. Наличие водорода в металле меняет емкость такого конденсатора, что позволяет измерять концентрацию водорода в диапазоне от 15 ppm до 1% при атмосферном давлении. В миниатюрных тонкопленочных Pd - Ni датчиках H2Scan, выполненных в виде микросхемы, реализованы оба этих принципа измерения: резистивный HRES и емкостной HCAP, рис. 2.

Рассмотрим особенности таких датчиков в части, основанной на изменении сопротивления. "Рабочий" диапазон концентраций водорода в процессах нефтепереработки обычно составляет от 0,5% до 100%, поэтому для таких приложений измерения сопротивления вполне достаточно.

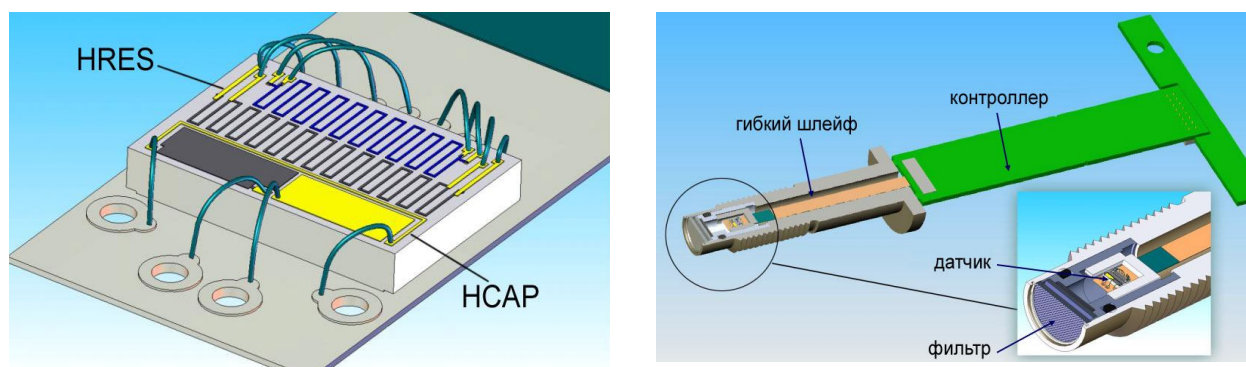


Рис. 2. Схема тонкопленочного датчика H2scan (HCAP и HRES - емкостная и резистивная часть соответственно) и измерительной ячейки на его основе.

Тот факт, что растворимость водорода в металле экспоненциально зависит от температуры, требует контроля температуры датчика в диапазоне десятых долей градуса, что реализуется непосредственно в микросхеме датчика. Уставка по температуре контроля выше температуры окружающей среды обеспечивает надежное регулирование и исключает образование конденсата на поверхности датчика. Вместе с тем, существование температурной зависимости ограничивает температуру анализируемого газа уровнем 60°C.

Поскольку изменение сопротивления напрямую связано с парциальным давлением водорода, показания датчика будут зависеть от давления измеряемого газа. Выполнить коррекцию показаний по давлению несложно, в том числе и вручную (закон Сиверта для рассматриваемой системы выполняется для парциальных давлений от 0,005 атм до 35 атм). Обычно в систему пробоподготовки включается электронный датчик давления, сигнал которого заводится в микроконтроллер датчика и используется для автоматической коррекции. В общем случае для уменьшения погрешности измерения рекомендуется снизить давления анализируемого газа в пробоотборной системе до атмосферного.

Датчики, основанные на растворении водорода в Pd-Ni, практически не чувствительны к составу газовой смеси. В этом вопросе также существуют определенные тонкости, которые необходимо принимать во внимание.

Концентрация атомов водорода в объеме определяется их концентрацией на поверхности. Если часть поверхности металла будет занята другими компонентами газовой смеси, то концентрация растворенного водорода также изменится. Большинство компонентов технологических газов, такие как углеводороды, азот, инертные, очень слабо адсорбируются на поверхности. Однако кислород, по сравнению с ними, адсорбируется сильнее, и его влияние необходимо учитывать. Если кислород и водород (последний даже в малом количестве, при концентрации менее 1%) присутствуют в газе одновременно, наличие кислорода не окажет существенного влияния: поверхность металла в основном все равно будет заполнена водородом. Однако, если водород в анализируемом газе отсутствует, то часть поверхности заполнится кислородом. Поэтому при появлении в газе водорода необходимо выждать некоторое время, чтобы водород вытеснил адсорбированный кислород и показания датчика стали правильными.

Если датчики хранятся в воздушной атмосфере длительное время, пусть даже в выключенном состоянии, их поверхность частично заполняется кислородом. Перед применением датчика его необходимо кондиционировать некоторое время с помощью пропускания газа, содержащего водород, для вытеснения кислорода. Чем больше концентрация водорода в газе, тем быстрее датчик приходит в рабочее состояние. После хранения датчика в течение полугода в воздушной атмосфере для приведения его в рабочее состояние достаточно 48 часов продувки газом, содержащим 1% H₂. Такое поведение не является чем-то особенным для анализа на потоке: примерно такое же время, хотя и по другим причинам, требуется и для получения правильного измерения анализаторами влажности в диапазоне ppm.

Влияние кислорода приводит к тому, что датчики H2scan имеют два типа калибровки. Датчики с первым типом калибровки используются для измерения концентрации водорода в углеводородах и других инертных газах, в которых водород даже в малых количествах присутствует всегда. Датчики с калибровкой в воздухе применяются для измерения всплесков, или утечек водорода в атмосферу в газах, в которых отсутствует постоянная концентрация водорода.

Сплав Pd – Ni обладает хорошей коррозионной стойкостью, но применение датчиков имеет определенные ограничения на содержание в газах коррозионных компонентов, таких как CO и H₂S. Предварительное кондиционирование этих датчиков дает возможность использовать их в газах, содержащих до 25% CO и 10% H₂S. Обычное исполнение подразумевает ограничение постоянного содержания этих соединений в анализируемом газе ниже 100 ppm.

Миниатюрность датчиков позволяет без проблем интегрировать их во взрывонепроницаемую оболочку, реализовать искробезопасные токовые выходы. Эти датчики при использовании различных элементов системы пробоподготовки позволяют создавать разнообразные системы для разных приложений, рис.3.

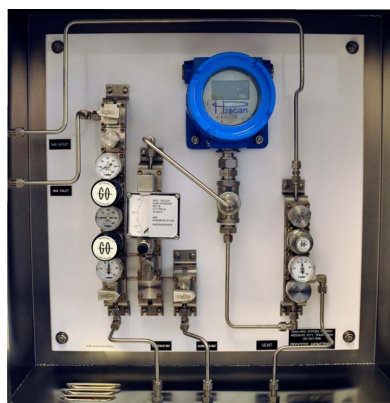


Рис. 3. Анализатор H2scan во взрывозащищенном корпусе, система пробоподготовки с интегрированным анализатором.

Датчики H2scan и газоанализаторы на их основе успешно применяются в процессах, где необходимо постоянно контролировать концентрацию водорода в системах АСУТП. К таким процессам относятся гидрокрекинг, гидроочистка, каталитический риформинг и изомеризация – основные процессы нефтепереработки, существующие в том или ином виде на всех НПЗ. Технологические потоки в этих процессах - в основном многокомпонентные, что затрудняет или делает невозможным применение простых датчиков, использующих измерение теплопроводности.

В то же время, газ в таких потоках состоит из углеводородов и инертных, а также, как правило, содержит небольшое количество водорода, что исключает влияние кислорода и других потенциально адсорбирующихся компонентов. Обычно в этих процессах, в качестве вспомогательной, используется установка получения водорода. При этом датчики H2scan успешно контролируют чистоту водорода, поступающего в процесс.

Другим важным приложением является измерение избытка водорода в инертном газе в диапазоне от 2 до 5%. Такие задачи распространены, в частности, на установках Клауса с доочисткой хвостовых газов. Анализируемые газы в этих процессах содержат небольшое количество H₂S, поэтому должны применяться датчики, устойчивые к этому соединению.

И, наконец, анализаторы H2scan, прокалиброванные в воздухе, находят применение для поиска утечек водорода в атомных реакторах, системах контроля охлаждаемых водородом генераторов и хранилищах аккумуляторных батарей.

Анализаторы H2scan успешно сертифицированы в России и эксклюзивно распространяются компанией Artvik.

©Artvik, 2016

Нефтегазохимические предприятия – заказчики компании Artvik

Акрилат	СИБУР-Нефтехим, г. Пермь
Антипинский НПЗ	СИБУР-Нефтехим, г. Кстово
Ачинский НПЗ	СИБУР-Химпром, г. Пермь
Башнефть-Новоил	Томскнефтехим
Башнефть-УНПЗ	Уфанефтехим
Волжский оргсинтез	Химпром, г. Новочебоксарск
Газпромнефть – Московский НПЗ	Астраханский ГПЗ
Газпромнефть – Омский НПЗ	Оренбургский ГПЗ
Газпром нефтехим Салават	Азот, г. Березники
Казаньоргсинтез	Аммоний
Киришинефтеоргсинтез	Балаковские минеральные удобрения
Комсомольский НПЗ	КуйбышевАзот
Куйбышевский НПЗ	Минеральные удобрения, г. Пермь
ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка	Сильвинит
ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез	Тольяттиазот
ЛУКОЙЛ-Пермнефтегазпереработка	Уралкалий
ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез	Газпром трансгаз Екатеринбург
Марийский НПЗ	Газпром трансгаз Казань
Новокуйбышевский НПЗ	Газпром трансгаз Самара
Орнефтеоргсинтез	Новоуренгойский газохимический комплекс
Саратовский НПЗ	СибурТюменьГаз, г. Нижневартовск
Саратоворгсинтез	Башкирская содовая компания
Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез	Корунд
Сызранский НПЗ	Метафракс
ТАИФ-НК	РусВинил
ТАНЕКО	Синтезкаучук, Стерлитамак
Уралоргсинтез	Завод «Технохимсинтез»
Хабаровский НПЗ	Тобольск-Полимер
Яйский НПЗ	Тольяттикаучук
Нижнекамскнефтехим	

и многие другие