

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

На правах рукописи  
УДК 519.2:621.391:681

**Аспирант БАНДЕНКО ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА**

**РАЗРАБОТКА ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ  
СРЕДАХ**

Специальность 05.11.13 – «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Ташкент – 2005**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Введение.** В настоящее время потребителями аналитических приборов газового анализа являются практически все отрасли народного хозяйства. Однако выпускаемые приборостроительной промышленностью газоанализаторы далеко не обеспечивают запросы народного хозяйства ни по объему, ни по назначению. Прежде всего, это связано со спецификой газоаналитической техники, имеющей дело с многообразием состава анализируемых газовых смесей в различных промышленных производствах, широким диапазоном колебания концентраций отдельных компонентов, условий проведения анализа по температуре, давлению, влажности и скорости потока газовой смеси.

В соответствии с международной программой глобальной системы мониторинга окружающей среды в настоящее время необходимо обеспечивать контроль 145 веществ и 25 их комбинаций в атмосферном воздухе.

Внедрение новых технологических процессов, необходимость переработки значительного объема информации для принятия управленческих решений в производствах различных отраслей промышленности – все это требует создания новых поколений аналитических приборов и сложных измерительных систем, построенных на современных физико-химических принципах измерения с использованием последних достижений науки и техники.

В этой связи сложная научно-техническая задача разработки новых отечественных автоматических газоанализаторов для определения концентрации меркаптанов в природном газе и системы метрологического обеспечения газового анализа является несомненно злободневной.

Работа выполнена в соответствии с государственными научно-техническими программами Центра по науке и технологиям при Кабинете Министров Республики Узбекиста (Программа ГНТП № П-20.41 «Разработка методов и средств реализации интеллектуализированных технологий контроля и управления сложными химико-технологическими комплексами и установками») и является составной частью госбюджетных НИОКР, выполняемых Ташкентским государственным техническим университетом имени Абу Райхана Беруни.

Тема диссертации соответствует долгосрочной комплексной программе развития приборостроения и тесным образом связана с разработкой семейства первых в СНГ промышленных газоанализаторов для определения концентрации меркаптанов и системы метрологического обеспечения газового контроля.

**Цель исследования.** Цель работы состоит в исследовании кулонометрического метода определения концентрации токсичных веществ в составе газовой смеси, обеспечивающего высокую эффективность непрерывного контроля за содержанием меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств и разработке на этой основе автоматического промышленного газоаналитического прибора, а также системы метрологического обеспече-

ния газоанализаторов для определения концентрации серосодержащих соединений в технологических газовых средах.

Достижение поставленной цели связано с решением следующих конкретных и малоизученных задач исследования:

- анализ современного состояния газоаналитической техники и тенденций дальнейшего развития и совершенствования техники газового анализа;
- изучение основных закономерностей методов прямой и косвенной кулонометрии при определении концентрации меркаптанов;
- сопоставительный анализ измерительных характеристик электрохимических преобразователей и обоснование выбора перспективного метода измерения концентрации серосодержащих соединений в газовой смеси;
- разработка автоматического промышленного газоанализатора с чувствительными элементами на основе газодиффузионных гидрофобизированных электродов (ПТЭ) для систем непрерывного контроля природного газа в технологических средах;
- разработка и исследование технических средств метрологического обеспечения газоанализаторов для определения концентрации меркаптанов в природном газе;
- внедрение разработанных газоанализаторов в практику промышленного и экологического газового контроля.

Объекты исследования. Объектами диссертационного исследования выступают процессы измерительного преобразования, протекающие в электрохимических ячейках с чувствительными элементами – газодиффузионными гидрофобизированными электродами.

Научная новизна выполненной диссертационной работы заключается в комплексном и теоретическом и экспериментальном исследовании положенного в основу аналитических газоанализаторов кулонометрического метода газового анализа и обосновании его перспективности для автоматического определения концентрации меркаптанов в составе природного газа.

Полученные при этом новые научные результаты сводятся к следующему:

- обоснован способ определения концентрации меркаптанов в природной газовой среде (ПГС) в диапазоне  $0 \div 100$  мг/м<sup>3</sup>, основанный на методе потенциостатической амперометрии при фиксированном значении потенциала ( $0.045 \div 0.06$  В) в 25-30 %-ном растворе серной кислоты;
- научно обоснован выбор перспективной конструкции электрохимической ячейки для измерения концентрации меркаптанов в ПГС;
- изучены метрологические характеристики электрохимической ячейки на основе ПТЭ;
- подобран состав эффективного избирательного гидрофобизированного катализатора, наносимого на газодиффузионный электрод;

- предложен способ равномерного нанесения активной массы катализатора на поверхность газопроницаемой основы;
- обоснована функциональная схема и выработаны структурные решения аппаратного оформления газоанализатора, предназначенного для определения концентрации меркаптанов в природном газе в диапазоне  $0-100 \text{ мг/м}^3$  и сероводорода –  $0-50 \text{ мг/м}^3$ .
- предложен генератор поверочных смесей для получения ПГС меркаптанов.

Научная и практическая значимость результатов исследования состоит в следующем:

- разработаны первые отечественные образцы автоматических газоанализаторов для определения концентрации меркаптанов с двумя диапазонами измерения  $0-50 \text{ мг/м}^3$  и  $0-100 \text{ мг/м}^3$ , представляющие собой многоканальные сигнализирующие анализаторы электрохимического типа, которые обеспечивают независимый режим раздельного функционирования каждого канала измерения и которые предназначены для измерения концентрации меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств;
- эффективно использован способ равномерного нанесения активной массы катализатора различного состава на поверхность газопроницаемой основы при изготовлении газодиффузионных гидрофобизированных электродов, изменение состава катализатора которых позволяет избирательно определять концентрации различных токсичных веществ (например,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  др.) в технологических газовых средах;
- создано образцовое средство для получения ПГС меркаптанов и сероводорода, использованное его в системе метрологического обеспечения автоматических газоанализаторов.

Реализация результатов диссертационной работы. На основании данных, полученных в реферируемой диссертационной работе, выполнена опытно-конструкторская работа по разработке автоматических газоанализаторов, которые с положительными результатами прошли приемо-сдаточные испытания и ведомственную метрологическую аттестацию.

Приемочная комиссия рекомендовала проводить ведомственную метрологическую аттестацию газоанализаторов при промышленном выпуске приборов и ведомственную поверку при их эксплуатации и использовать разработанные газоанализаторы для измерения концентрации меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств.

Опытный образец газоанализатора передан предприятию «Мебель» АК «Узнефтьмаксолот» для проведения испытаний в производственных условиях. Разработки диссертации используются в деятельности испытательной лаборатории Сертификационного Центра Агентства «САНОАТКОНТЕХНАЗОРПТ».

Полученные в рамках выполненной диссертационной работы результаты используются в учебном процессе кафедр «Автоматизация производственных про-

цессов» и «Метрология и измерительная техника» Ташкентского государственного технического университета, а также на кафедре «Автоматизация производственных процессов и электротехника» Ташкентского химико-технологического института.

Ожидаемый совокупный экономический эффект от реализации разработок и конкретных рекомендаций диссертационной работы в народном хозяйстве страны составляет более 3,2 млн. сумов в год.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, определяется:

- физическими моделями, отражающими реальный измерительный процесс определения концентрации меркаптанов в природном газе с помощью электрохимического газоанализатора;
- соответствием полученных расчетных данных результатам других авторов;
- качественным и количественным согласованием собственных расчетных и экспериментальных данных по отдельным параметрам и измерительному прибору в целом;
- получением обобщенных экспериментальных характеристик при параметрических исследованиях электрохимических газоанализаторов с различной геометрией чувствительных элементов в широком диапазоне изменения их параметров на разнообразных физических моделях, опытных и промышленных образцах газоанализаторов;
- опытно-промышленными испытаниями макетных образцов разработанных газоанализаторов, подтвердившими их заданные расчетные параметры;
- проведением всех экспериментальных исследований в строгом соответствии с общепринятыми ГОСТовскими методиками;
- использованием измерительной аппаратуры высокого класса точности.

Что касается надежности анализа, то она достигается благодаря оптимальному выбору схем экспериментов и тем самым – заданной точности анализа при минимальном количестве измерений.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации были доложены, обсуждены и одобрены на: Международной научно-практической конференции «Инновация – 2001» (Ташкент, 2001), Международной научно-практической конференции «Инновация – 2002» (Ташкент, 2002), Республиканской научно-технической и практической конференции «Проблемы энерго- и ресурсосбережения» (Ташкент, 2002), VIII Международной научно-практической конференции «Инновации и информационные технологии – 2003» (Ташкент, 2003), Второй международной научно-

технической конференции «Высокие технологии и развитие высшего технического образования в XXI веке» (Ташкент, 2004).

Опубликованность результатов. По результатам выполненных исследований опубликованы 22 научные работы, в том числе 13 статей в журналах и сборниках научных трудов, 9 тезисов докладов на различных международных и республиканских научных конференциях, а также подана заявка в Патентное Ведомство Республики Узбекистан на предполагаемое изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 стр. печатного текста, включает 13 таблиц, 39 рисунков, библиографию из 112 наименований литературных источников, а также приложения, куда вынесены вспомогательные поясняющие материалы и акты внедрения и испытания разработок диссертации.

Основные научные положения и результаты диссертационной работы изложены во введении, четырех главах и в заключении.

Цель работы, объект и принятые методы исследования определили структуру диссертации, которая позволяет представить во взаимосвязи теоретические, методологические и практические аспекты работы и отразить последовательную логику достижения поставленной цели.

Научный консультант: д.т.н., проф. Гулямов Ш.М.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы диссертации, сформулированы в общем виде цель работы и задачи исследований, изложены научные положения, выносимые на публичную защиту, раскрыта научная новизна работы, отражена значимость ее результатов для науки и практики, приведены данные о внедрении выполненных разработок в промышленность и в учебный процесс высших учебных заведений.

В первой главе диссертации, носящей обзорно-постановочный характер, с критических позиций освещено современное состояние теории и практики автоматического определения концентрации токсичных веществ в природном газе. Проведен компаративистский анализ характеристик титриметрических, фотометрических, линейно-колориметрических, хроматографических, люминесцентных и электрохимических методов газового анализа и, в частности, методов определения концентрации меркаптанов в газовой смеси.

Приведенный в этом разделе фактический материал, освещая современное состояние трактуемой научно-технической задачи, служит подтверждением актуальности и целесообразности выполнения диссертационного исследования, содержит обоснованную конкретизацию основной цели и уточненную постановку задач исследования и является отправной методологической и научной предпосылкой реферируемой диссертационной работы.

В работе показано, что для определения концентрации меркаптанов наиболее перспективны средства измерений, основанные на электрохимических методах га-

зового анализа. Среди его разновидностей более предпочтителен кулонометрический метод измерения, относящийся к разряду абсолютных и обеспечивающий требуемую селективность измерительного процесса за счет обоснованного подбора состава катализатора чувствительного элемента. Этот метод выгодно отличается от отсутствием зависимости выходного сигнала от температуры и возможностью абсолютной градуировки приборов. Эти преимущества в совокупности с простотой аппаратного оформления и возможностью длительной работы без обслуживания предопределяют окончательный выбор кулонометрического метода для определения концентрации меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств.

В этой связи в работе ставится и решается задача создания новых высокоточных, быстродействующих и селективных приборов контроля концентраций меркаптанов в природном газе, обладающих высоким уровнем унификации, общей конструкторской базой (применительно к выбранному кулонометрическому методу), использующих современную элементную базу, новые материалы и высокопроизводительные технологические операции.

Во второй главе с единых теоретических и методологических позиций изложены результаты исследования кулонометрического метода анализа для аналитического контроля концентрации меркаптанов в ПГС.

При определении концентрации меркаптанов кулонометрическим титрованием нами были использованы кулонометрические ячейки непроточного типа с внутренней генерацией титранта. При определении же концентрации меркаптанов с использованием метода прямой кулонометрии была применена электрохимическая ячейка прямого окисления.

Принцип измерения заключается в электрохимическом окислении анализируемого вещества при фиксированном значении его потенциала на рабочем электроде, в качестве которого применяется газодиффузионный гидрофобизированный электрод. Выбранный метод обеспечивает селективное измерение концентрации практически любого вещества в газовой смеси за счет изучения и подбора окислительно-восстановительного потенциала определяемого вещества.

Мерой концентрации служит ток окисления (восстановления) определяемого вещества. Для выявления оптимального значения потенциала рабочего электрода были сняты поляризационные кривые в интервале от 0 до 0,1 В. Изменение потенциала поляризации производилось ступенчато через каждые 0,05 В с выдержкой при каждом значении потенциала в течение четырех часов (время, необходимое для установления стационарного состояния электрода).

Одновременно с выбором потенциала осуществлялся подбор состава электролита, для чего кривые поляризации снимались в 5 %-ном растворе едкого натра и в 20÷30 %-ных растворах серной кислоты.

Исходя из анализа экспериментальных данных, потенциал поляризации рабочего электрода выбран в пределах 0,045-0,06 В относительно электрода



сравнения, который по конструкции аналогичен рабочему электроду – с той лишь разницей, что электрод сравнения разделен на две несприкасающиеся между собой части, одна из которых служит электродом сравнения, а другая – вспомогательным электродом.

Найден оптимальный состав электролита – 27.7%-ный раствор серной кислоты. На выделенном участке потенциалов в данном электролите наблюдается устойчивое значение предельного диффузионного тока.

Для селективного определения концентрации меркаптанов были проведены исследования по подбору состава катализатора чувствительного элемента. С этой целью были изготовлены газодиффузионные гидрофобизированные электроды с различным составом катализатора и определялись их технические характеристики. Сопоставление последних позволило выбрать газодиффузионный гидрофобизированный электрод (ГТЭ) на основе высокодисперсного золотого порошка. Электроды изготавливались путем нанесения на газопроницаемую фторопластовую основу гидрофобизированного катализатора, представляющего собой гомогенную смесь высокодисперсного золотого порошка, смешанного с суспензией фторопласта в определенном соотношении.

Введением необходимого количества гидрофобных веществ достигается оптимальное распределение газа и жидкости в пористом электроде. Конструкция газодиффузионного гидрофобизированного электрода изображена на рис. 1.

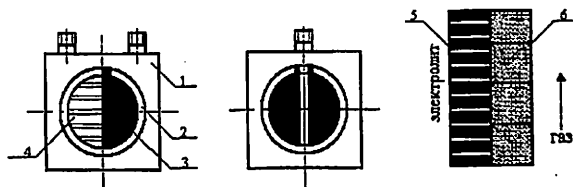


Рис. 1. Конструкция газодиффузионного гидрофобизированного электрода.

Чувствительный элемент состоит из корпуса 1 и пористой фторопластовой мембраны 2 с нанесенным на нее гидрофобизированным катализатором 3. Корпус 1 и мембрана 2 образуют между собой герметичную газовую камеру, имеющую каналы 4 для прохождения анализируемого газа. Гидрофобизированный катализатор 3 представляет собой смесь гидрофильного катализатора и гидрофобного фторопласта и содержит как гидрофильные 5, так и гидрофобные 6 поры.

Анализируемый газ проходит вдоль поверхности мембраны 2 (газовая сторона), а содержащийся в нем меркаптан диффундирует к слою 3 и окисляется до меркаптида. Благодаря введению фторопласта в катализатор, образуются тонкие газовые каналы и достигается высокая эффективность использования внутренней поверхности катализатора.

Теоретически трудно предсказать оптимальную конструкцию электрода с учетом наименьшего влияния внутридиффузионной стадии. Однако путем подбора конструктивных параметров и соответствующей технологии изготовления можно получить такие электроды, в которых влияние лимитирующих стадий будет наименьшим, а предельные токи окисления меркаптанов — наибольшими. Такой подход был реализован при разработке ПТЭ, на которых исследовалось влияние на величину предельного тока окисления меркаптанов следующих факторов: толщины газопроницаемой основы, давления прессования, количества гидрофобизатора в катализаторе и способа нанесения активной массы катализатора.

Для изучения зависимости предельного тока окисления меркаптанов от толщины газопроницаемой основы было изготовлено 12 электродов с толщиной основы 0.25, 0.5, 0.75 и 1.0 мм. Оценка результатов осуществлялась по величине удельной плотности тока (на единицу поверхности активной массы) при пропуске ПГС  $N_2+RSH$ . Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

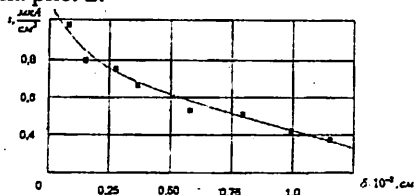


Рис.2. Зависимость предельного тока окисления от толщины газопроницаемой основы.

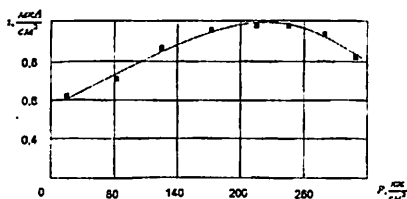


Рис.3. Зависимость предельного тока окисления от величины давления прессования.

Как и следовало ожидать, предельный ток окисления меркаптанов убывал по мере увеличения толщины газопроницаемой основы. Наибольшее значение предельного тока наблюдалось при толщине основы 0.25 мм, но при этом механическая прочность основы была низкой, а пористость неравномерной, т.к. через некоторое время имело место сквозное протекание электролита. Для дальнейших исследований была принята газопроницаемая основа толщиной  $0.5 \pm 0.1$  мм (у данных электродов предельный ток окисления меркаптанов ниже, однако при этом обеспечивается достаточная механическая прочность).

Зависимость предельного тока окисления меркаптанов от давления прессования основы представлена на рис. 3, из которого следует, что наибольшее значение величины предельного тока окисления меркаптанов наблюдается при давлении прессования 220 кгс/см<sup>2</sup>. Необходимо отметить, что давление прессования влияет также на ее пористость. С увеличением давления прессования пористость и толщина основы уменьшаются; при более низких давлениях основа получается рыхлой и непрочной.

Зависимость тока окисления меркаптанов от концентрации гидрофобизатора в активной массе катализатора изображена на рис. 4. Как видим, концентрация гидрофобизатора в пределах 5-13% не влияет на предельный ток окисления меркаптанов, но, начиная с концентрации 15% и выше, предельный ток окисления резко снижается. Это явление объясняется возрастанием омического сопротивления активной массы катализатора – из-за полной изоляции гидрофобизатором активной массы. Поэтому снижается электронная проводимость активной массы.

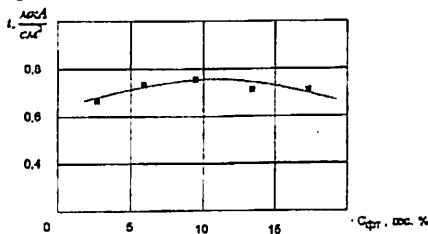


Рис. 4. Зависимость тока окисления меркаптанов от концентрации гидрофобизатора.

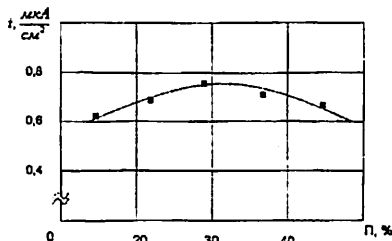


Рис. 5. Зависимость тока окисления меркаптанов от пористости газопроницаемой основы.

Зависимость предельного тока окисления меркаптанов от пористости газопроницаемой основы представлена на рис. 5.

Выбор необходимой пористости осуществляется экспериментальным путем, для чего изготавливались газопроницаемые основы с различной пористостью в пределах 20÷40 %. Последнюю определяли из следующего выражения:

$$П = \left[ 1 - \frac{G}{(G - G_g) \cdot 2,15} \right] \cdot 100, \quad (1)$$

где  $G$  - вес газопроницаемой основы на воздухе, г;  $G_g$  - вес газопроницаемой основы в воде, г; 2,15 - плотность фторопласта Ф-4, г/см<sup>3</sup>.

Исследования показали, что применение газопроницаемой основы пористостью менее 25% приводит к снижению предельного тока окисления – за счет уменьшения контакта контролируемого вещества с поверхностью активной массы, что сопровождается уменьшением каталитической активности электрода. Применение основы пористостью более 35% обуславливает прорыв контролируемого вещества через основу и нарушение герметичности электрода.

На основе обобщения экспериментальных данных в качестве чувствительного элемента выбран электрод со следующими конструктивными параметрами: толщина газопроницаемой основы -  $0,5 \pm 0,1$  мм, концентрация гидрофобизатора в активной массе - 10 вес.%, пористость основы  $30 \pm 5$  %.

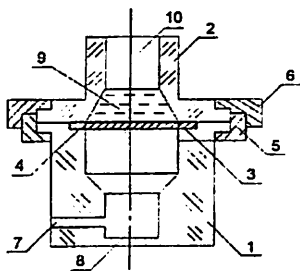


Рис.6. Устройство для равномерного нанесения активной массы на подложку.

Активная масса катализатора наносилась на поверхность газопроницаемой основы (подложки) методом втирания. Такой метод нанесения катализатора обладает высокой трудоемкостью изготовления. При этом имеет место неравномерное нанесение слоя катализатора на поверхность основы, что приводит к уменьшению каталитической активности электрода.

Для равномерного нанесения активной массы на подложку был предложен способ, в соответствии с которым активная масса наносилась на основу фильтрованием золя с помощью устройства, представленного на рис. 6. Устройство имеет разборный корпус, образованный стаканом 1 и крышкой 2, разделенными между собой перфорированной перегородкой 3, на которую помещается газопроницаемая основа 4. Стакан с крышкой соединяются с помощью втулки 5 и накидной гайки 6. Стакан имеет штуцер 7 для создания разрежения и камеру 8 для сбора маточного раствора. Золь активной массы, содержащая необходимое количество катализатора и фторопластовой суспензии, разбавленной в соотношении 1:100, перемешивается и выливается в камеру 9 через отверстие 10 на газопроницаемую основу. В камере 8 через штуцер 7 создают разрежение, благодаря чему золь с активной массой фильтруется. Мелкодисперсные частицы катализатора осаждаются ровным слоем на поверхность основы, а маточный раствор собирается в камере 8.

Степень равномерности распределения активной массы катализатора на поверхности газопроницаемой основы электрода определяют путем измерения сопротивления между двумя любыми точками активной массы, величина которого не должна превышать 20 Ом. В табл. 1 приведены значения омического сопротивления электрода в зависимости от способа нанесения активной массы (навеска катализатора на все электроды бралась равной и составляла 0,2052 г).

Сопоставительный анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что электроды, изготовленные методом фильтрации, обладают высокой чувствительностью, хорошими динамическими характеристиками из-за малого омического сопротивления и равномерного распределения активной массы на поверхности основы, а также отсутствием брака.

Омические сопротивления электродов, изготовленных различными методами

Омические сопротивления электрода, Ом	
изготовленного механическим способом	изготовленного методом фильтрации
4-40	3-6
3-4	2-5
12-24	4-5
71-208	4-5
16-60	4-6
240-940	0-5
4-8	0-2
2-5	2-3
9-20	2-3

С целью определения пригодности электрохимической ячейки (ЭХЯ) с ГТЭ к задачам измерения концентрации меркаптанов были сняты зависимости скорости изменения коэффициента преобразования до определенного нижнего предела от времени работы электродов. Контролируемым параметром являлся коэффициент преобразования, величина которого составляла 1.5-2.0 мкА/мг·м<sup>-3</sup>. Наименьшее допустимое значение коэффициента преобразования  $K(n)$  должно быть не менее 1,0 мкА/мг·м<sup>-3</sup>. Расчет  $K(n)$  производился по формуле:

$$K(n) = \frac{J}{C} \quad (2)$$

где  $J$  – величина тока окисления меркаптанов, мкА;  $C$  – значение концентрации меркаптанов, мг·м<sup>-3</sup>.

Приведенные данные свидетельствует о том, что ресурс работы ячеек к концу испытаний еще не исчерпан.

На рис. 7 представлены результаты исследований зависимости коэффициента преобразования от времени функционирования электродов.

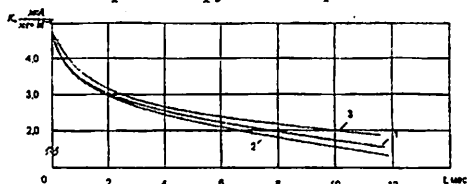


Рис. 7. Зависимость коэффициента преобразования от времени работы электродов:

1 – электрохимическая ячейка № 1; 2 – электрохимическая ячейка № 2; 3 – электрохимическая ячейка № 3.

Также разработаны три макета электрохимических ячеек, которые отличаются конструкцией, подачей анализируемого газа, составом электролита:

- ЭХЯ с принудительной подачей анализируемого газа и с камерой подпитки электролита;
- ЭХЯ с диффузионной подачей анализируемого газа;
- малогабаритная ЭХЯ с диффузионной подачей газа и сгущенным электролитом.

Анализируя результаты выполненных исследований, можно предложить в качестве первичного преобразователя автоматических газоанализаторов для определения концентрации меркаптанов в природном газе электроды, в которых в качестве активной массы предложен катализатор, состоящий из высокодисперсного порошка, а вспомогательный электрод и электрод сравнения – из платиновой черни.

В третьей главе приведены результаты разработки отечественных газоанализаторов, предназначенных для непрерывного определения концентрации меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств; а также создания автоматического, переносного, непрерывного действия, показывающего ( $\text{мг/м}^3$ ) и сигнализирующего прибора электрохимического типа, позволяющего проводить селективное определение в многокомпонентной смеси  $\text{RSH}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  – газоанализатор серии «МАГ».

Принцип действия газоанализатора для определения меркаптанов в газовой смеси основан на методе потенциостатической амперометрии и заключается в измерении тока электроокисления меркаптанов при фиксированном значении потенциала. Электрод сравнения в реакции не участвует, имеет постоянный потенциал и служит в качестве точки отсчета при задании потенциала рабочего электрода. Величину потенциала задают переменным резистором, напряжение с которого подается на прямой вход микросхемы, а потенциал электрода сравнения подается на инвертирующий вход. Эти напряжения сравниваются между собой, и на выходе появляется сигнал, пропорциональный концентрации анализируемого газа.

Потенциал рабочего электрода поддерживается током через вспомогательный и рабочий электроды. Чем больше концентрация анализируемого газа, тем больше падение потенциала рабочего электрода, и тем больше должен быть вспомогательный ток, величина которого служит эквивалентом концентрации меркаптанов. На рис. 8 представлена принципиальная пневмоэлектрическая схема рассматриваемого газоанализатора.

В процессе функционирования прибора анализируемый газ проходит в увлажнитель УВ, назначение которого – предварительное увлажнение анализируемого газа, которое происходит благодаря испарению дистиллированной воды через поры гидрофобной мембраны, в связи с чем достигается нужная интенсивность увлажнения анализируемого газа и увеличивается ресурс работы электрохимической ячейке. После увлажнителя анализируемый газ направляется в химический фильтр Ф, в котором происходит очистка анализируемого газа от мешающих определению меркаптанов компонентов (в частности, от сероводорода).

Далее анализируемый газ последовательно проходит пневмоэлектрический клапан КЛ<sub>2</sub>, предназначенный для коммутации газового потока, стабилизатор расхода газа СРГ, поддерживающий постоянную величину расхода газа через электрохимическую ячейку ЭХЯ, индикатор расхода ИР – для визуального контроля, а затем попадает в электрохимическую ячейку ЭХЯ, где содержащийся в анализируемом газе меркаптан окисляется на рабочем электроде до меркаптида по уравнению

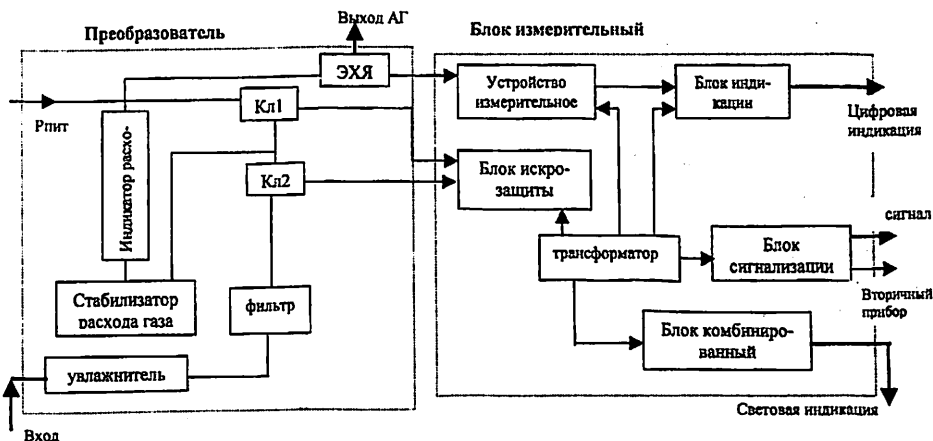
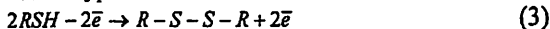


Рис. 8 Принципиальная пневмоэлектрическая схема газоанализатора.

КЛ1, КЛ2 – пневмоэлектрические клапана, ЭХЯ – электрохимическая ячейка.

В работе приведены технические характеристики газоанализатора, отвечающие требованиям ГОСТ 12997.

Принцип действия газоанализаторов серии «МАГ» основан на электрохимическом окислении (восстановлении) молекул газа, происходящем на поверхности каталитически активного электрода при заданном потенциале поляризации электрода на автоматическом (по определенному алгоритму) изменении режима работы чувствительного элемента.

Селективность определения тех или иных компонентов газовых смесей при помощи газоанализаторов серии «МАГ» достигается двумя путями: варьированием полярности и величины потенциала рабочего электрода и применением химических фильтров, либо комбинацией этих двух приемов. В этой связи реализованы два варианта пневматической схемы газоанализатора.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что кулонометрический метод определения концентрации анализируемого вещества обеспечи-

ваает возможность создания газоаналитических средств измерения с требуемыми метрологическими характеристиками.

В главе 4 изложены результаты исследования и разработки системы метрологического обеспечения газоанализаторов.

Разработана локальная поверочная схема газоанализатора. Анализ и сопоставление возможных вариантов позволяют обосновать в качестве оптимального метод поверки, основанный на использовании образцового динамического генератора газовых смесей с проницаемыми трубками. Преимущество предложенного метода поверки состоит в возможности достижения удовлетворительной достоверности контроля метрологических характеристик газоанализатора при наименьших совокупных затратах на эксплуатацию генератора.

Для поверки приборов разработан газодиффузионный генератор меркаптанов, принцип действия которого основан на явлении диффузии жидкого меркаптана через пористую перегородку. Скорость диффузии газов и паров через стенки ампулы пропорциональна длине ампулы (толщине ее стенок и поверхности), является экспоненциальной функцией абсолютной температуры и не зависит от скорости потока газа-носителя, омывающего поверхность ампулы. Скорость диффузии из проницаемой ампулы описывается законом диффузии Фика:

$$V_d = D \cdot A \cdot S \frac{P_i - P_o}{W}, \quad (4)$$

где  $V_d$  – объем диффундирующего газа, мл;  $D$  – коэффициент диффузии газа,  $\text{мг/см} \cdot \text{мин}$ ;  $A$  – площадь поверхности трубки,  $\text{см}^2$ ;  $S$  – растворимость газа в материале трубки,  $\text{мкг/л}$ ;  $P_i$  – давление внутри трубки,  $\text{ГПа}$ ;  $P_o$  – давление вне трубки с калибруемым веществом,  $\text{кПа}$ ;  $W$  – толщина стенок трубки,  $\text{см}$ .

Количество этилмеркаптана, прошедшего через стенки ампулы, определяется по потере массы ампулы в течение определенного промежутка времени.

Таким образом, зная скорость диффузии и скорость потока газа-носителя, можно точно рассчитать концентрацию этилмеркаптана на выходе из генератора

$$C = \frac{D \times 60}{Q}, \quad (5)$$

где  $D$  – суммарная производительность газодиффузионных элементов (ампул) в термостате,  $\text{мкг/мин}$ ;  $Q$  – расход газа-носителя,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ .

На рис. 9 представлена пневматическая схема соединений генератора. В генераторном блоке в режиме работы без разбавления воздух поступает в термостат. Проходя термостатируемую камеру, воздух омывает тубу с наполнителем, обеспечивающим выделение меркаптана. Полученная в термостате бинарная смесь «меркаптан-воздух» поступает в смеситель  $\text{СМ}$  и далее на штуцер «Выход ПГС». При этом ротаметр должен быть закрыт.



Для получения ПГС в широком диапазоне концентраций и для оперативного изменения концентраций ПГС используется линия разбавления «0-газ». Для этого необходимо установить заданный коэффициент разбавления с помощью вентиля ротаметра РМ2. Обе линии (ПГС и «0-газ») смешиваются в смесителе СМ, после чего разбавленная смесь поступает на штуцер «Выход ПГС».

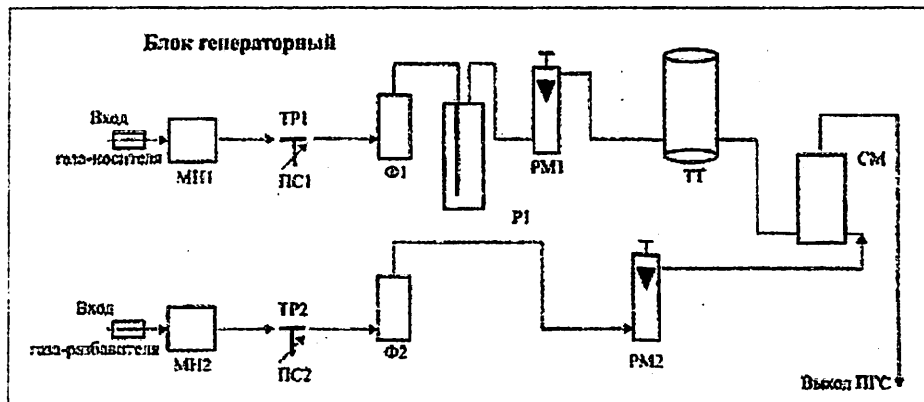


Рис. 9 Схема пневматическая соединений установки генератора.

МН – микронасос; Ф – фильтр; ТР – тройник; РМ – ротаметр; Р – ресивер; ТТ – термостат; ПС – пневмоспротивление; СМ – смеситель.

Концентрация этилмеркаптана на выходе генератора задается температурой термостатирования газодиффузионных элементов и расходом газа-носителя через термостатируемую камеру. Стабильность концентрации этилмеркаптана достигается термостабилизацией газодиффузионных элементов и поддержанием постоянного расхода газа-носителя. Переход с одной концентрации на другую можно осуществлять двумя способами:

- 1) без изменения количества ампул путем изменения расхода газа-носителя и температуры;
- 2) с изменением газодиффузионных элементов путем добавления ампул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Проанализированы характеристики и возможности титрометрических, фотометрических, линейно-колориметрических, хроматографических, люминесцентных и электрохимических методов определения концентрации меркаптанов в газовых смесях. Предложен способ определения концентрации меркаптанов в ПГС, основанный на методе потенциостатической амперометрии, относящемся к разряду абсолютных и обеспечивающем требуемые метрологические характеристики газоанализатора.

2. Осуществлен подбор качественного и количественного состава катализатора чувствительного элемента электрохимического преобразователя, обеспечивающего требуемую селективность измерительного процесса.

3. Экспериментальными приемами изучены основные метрологические характеристики электрохимических ячеек на основе газодиффузионного гидрофобизированного электрода с оптимально подобранным составом катализатора и с учетом наименьшего влияния лимитирующей внутридиффузионной стадии процесса измерительного преобразования.

4. Разработана универсальная электрохимическая ячейка с газодиффузионными гидрофобизированными электродами.

5. Обоснован рациональный способ равномерного нанесения слоя активной массы катализатора на пористую газопроницаемую основу, благодаря чему достигается высокая эффективность использования внутренней поверхности катализатора.

6. Созданы базовые модели автоматических газоанализаторов, основанные на предложенном методе определения концентрации меркаптанов и сероводорода в природном газе технологических сред газоперерабатывающих и химических производств; разработан макет переносного газоанализатора для измерения содержания  $RSH$  и  $H_2S$  в воздухе рабочей зоны.

7. Обоснована методика приготовления поверочных газовых смесей и предложена структура системы метрологического обеспечения аттестации газоанализаторов.

8. Разработан генератор поверочных смесей для получения парогазовых смесей меркаптанов в широком диапазоне концентраций  $5 \div 100 \text{ мг/м}^3$ , представляющий собой унифицированное средство преобразования газовых проб, обеспечивающее их представительность, сохранность исходного состава по измеряемому газу (веществу), очистку смесей от посторонних компонентов, стабильность проб по температуре, давлению, влажности и расходу.

9. Ожидаемый совокупный экономический эффект от внедрения разработок и рекомендаций диссертации в газоперерабатывающей и химической промышленности составляет 3,2 млн. сумов в год. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Ташкентского государственного технического университета имени Абу Райхана Беруни и Ташкентского химико-технологического института.

Основные результаты исследований, положения и выводы, защищаемые в диссертационной работе, опубликованы в следующих изданиях:

1. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И. Требования к электрохимическим ячейкам, реализующим метод кулонометрического титрования. Межвуз. сб. науч. тр. «Актуальные вопросы в области гуманитарных и социально-экономических наук», вып. 2, Ташкент, 1999 г.-с. 102.

2. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И. Разработка системы метрологического контроля для электрохимических газоанализаторов. Межвуз. сб. науч. тр. «Актуальные вопросы в области технических и фундаментальных наук», вып. 1, Ташкент, 2000 г. –с. 57.
3. Гулямов Ш.М., Мамаджанов Х.А., Мухамедханов У.Т., Ешмаматова Б.И., Банденок Е.Ю. Установка для систем метрологического обеспечения газового анализа. Междунар. науч. журнал «Управляющие системы и машины информационных технологий», №3, 2000 г. –с. 70.
4. Ешматова Б.И., Добрев Е.Н., Банденок Е.Ю. Электрохимическая ячейка для определения микроконцентрации оксида углерода, Межвуз. сб. науч. тр. «Актуальные вопросы в области технических и фундаментальных наук» Вып. 2. Ташкент, 2001-с. 62.
5. Банденок Е.Ю., Афонин Д.В., Ешматова Б.И., Якупова Х.С. Приборы для определения компонентов газовых сред технологических процессов. Узбекский журнал Нефти и газа, Ташкент, № 2, 2002 г. -с. 44.
6. Гулямов Ш.М., Мухамедханов У.Т., Махсудходжаева Х.С., Банденок Е.Ю. Автоматическое устройство для отбора проб газа в системах контроля ТП. Междунар. науч. журнал «Промышленные АСУ и контроллеры», № 7, 2002 г. -с. 62.
7. Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И., Афонин Д.В., Якупова Х.С. Многокомпонентный газоанализатор для контроля монооксида углерода, диоксида углерода, сернистых газов, углеводородов и кислорода. Узбекский химический журнал, Ташкент, № 5, 2002 г. -с. 82.
8. Банденок Е.Ю., Махсудходжаева Х.С., Ташматова С.Ш. Определение токсичности ингредиентов в композиционных материалах с использованием многокомпонентного анализатора газов. Узбекистан. науч.-тех. и произв. Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы», № 4, 2002 г. -с. 64.
9. Банденок Е.Ю. Чувствительные элементы газоанализатора для определения концентрации серосодержащих. Узбекский журнал Нефти и газа, Ташкент, № 4, 2002 г. -с. 43.
10. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Махсудходжаева Х.С., Банденок Е.Ю. Усовершенствование электрохимической ячейки для определения состава токсических газов. Международный научный журнал «Датчики и системы», № 8, 2004 г. -с. 47.
11. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Махсудходжаева Х.С., Банденок Е.Ю. Газоанализаторы серии «Элан», Международный научный журнал «Промышленные АСУ и контроллеры», № 10, 2004 г. -с. 48.
12. Гулямов Ш.М., Мухамедханов У.Т., Банденок Е.Ю. Исследование кулонометрического метода газового анализа для аналитического контроля концентрации меркаптанов в природном газе. Научно-технический журнал «Химическая технология. Контроль и управление», Ташкент, № 1, 2005 г. -с. 22.

13. Гулямов Ш.М., Мухамедханов У.Т., Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И. Разработка промышленного газоанализатора типа МАГ. Научно-технический журнал «Химическая технология. Контроль и управление», Ташкент, № 3, 2005 г. -с. 26.

14. Заявка № IAP 20030780 Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю., Афонин Д.В. Электрохимическая ячейка

15. Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И. Автоматизация поверочных установок. Сб. тр. науч.-тех. конф. «Передовые технологии в пищевой промышленности», Ташкент, 2000-с. 125.

16. Банденок Е.Ю. Электрохимическое определение сернистых соединений в газовой и нефтехимической промышленности. Респуб. науч.-практ. семинар «Задачи интеграции процессов подготовки магистров по науке и образованию», Ташкент, 2001 г. -с. 114.

17. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю. Разработка автоматического газоанализатора для контроля токсичных газов Междунар. научн.-практ. конф. «Инновация – 2001», Ташкент, 2001 г. -с. 229.

18. Банденок Е.Ю. Исследование метрологических характеристик ячейки. Междунар. науч.-тех. конф. «Инновация – 2002», Ташкент, 2002г. -с. 180.

19. Юсупбеков Н.Р., Гулямов Ш.М., Банденок Е.Ю. Автоматическое измерение концентрации серосодержащих соединений в природном газе. Сб. научн. Статей Респуб. науч.-тех. и прак. конф. «Проблемы энерго- и ресурсосбережения», Ташкент, 2002 г. -с. 190.

20. Банденок Е.Ю. Разработка электрохимического газоанализатора для контроля атмосферы Междунар. научн.-практ. конф. «Инновация – 2003», Ташкент, 2003 г. -с. 227.

21. Банденок Е.Ю., Ешматова Б.И. Разработка и исследование газодиффузионных электродов. II Междунар. науч.-тех. конф. «Высокие технологии и развитие высшего технического образования в XXI веке», Ташкент, 2004 г. -с. 306.

Личный вклад автора. При изложении материала в диссертации и в заключении организации, в которой выполнена работа, отмечен личный вклад автора в совместные публикации. Все основные результаты теоретических и экспериментальных исследований, отраженных в публикациях, которые составили основу диссертации, получены лично автором. В работах, опубликованных в соавторстве с научным руководителем и научным консультантом, в равной мере участия выполнена постановка задач исследования, интерпретация и обобщение полученных результатов и найденных закономерностей. Соавторы участвовали в обосновании возможности построения электрохимического газоанализатора, в разработке и испытаниях прибора и его функциональных элементов.

Соискатель:



Банденок Е.Ю.

Е.Ю. Банденок

## ТЕХНОЛОГИК ГАЗ МУХИТЛАРИДАГИ ОЛТИНГУГУРТЛИ БИРИКМАЛАР КОНЦЕНТРАЦИЯСИНИ АНИҚЛАШ АСБОБЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

### Р Е З Ю М Е

**Калит сўзлар:** бирламчи ўлчов ўзгарткичлари, электрохимичек ячейкалар, автоматик газтахлиллагичлар, газтахлиллагичларни намунали асбобларга ишлашини солиштириш, газтахлиллагични метрологик таъминлаш, табиий газ.

**Тадқиқот объекти:** газодиффузион гидрофобизирланган электродли электрохимёвий ячейкаларда кечувчи ўлчаш ўзгаришлари жараёнлари.

**Ишнинг мақсади:** кимёвий ишлаб чиқаришлар ва газни қайта ишлаш технологик йўлларида табиий газдаги меркаптанлар таркибини узлуксиз назорат қилишнинг юқори самарадорлигини таъминловчи газли аралашма таркибидаги токсик моддаларнинг концентрациясини аниқлашнинг кулонометрик усулини ўрганиш ва шу асосда автоматлашган саноат газтахлиллагич асбобларини ишлаб чиқиш ҳамда МЕРАН серияли газтахлиллагичларнинг метрологик таъминот системасини тадқиқ қилиш.

**Тадқиқ қилиш усуллари:** ишда технологик ўлчаш ва табиий мухитни назорат асбобларининг усуллари, электрохимиянинг назарий ва амалий усуллари, табиий кузатишлар ва синовлар натижаларининг интерпретациясидан фойдаланилган.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги.** Газли тахлиллашнинг кулонометрик усули комплекс равишда тажрибавий ва назарий тадқиқ қилинган ва табиий газ таркибидаги меркаптанлар концентрациясини аниқлаш учун автоматик газтахлиллагични қўллашнинг афзаллиги асослаб берилган.

**Амалий аҳамияти.** Бажарилган илмий-тадқиқот ва тажриба-конструкторлик ишлари асосида топширув-қабул синовлари ва метрологик аттестацияда ижобий натижа олган МЕРАН газтахлиллагичларининг тажрибавий намуналарининг макетлари тайёрланди.

**Қўллаш даражаси ва иқтисодий самарадорлик.** Газтахлиллагичнинг тажрибавий намунаси «Электрохимпром» ИЧБга (Чирчиқ ш.) корхонанинг ишлаб чиқариш шароитида синаш учун топширилган. Диссертациянинг ишланмаларидан «Дека» ва МПҚК фаолиятида, шунингдек ТошДГУнинг ўқув жараёнида фойдаланилмоқда.

Халқ хўжалигида диссертация натижаларидан қутилаётган иқтисодий самара йилига 3,2 млн. сўмни ташкил этади.

**Қўллаш соҳаси.** Ёқилги – энергетика комплекси, нефт ва газни қазиб олиш ва қайта ишлаш, саноатнинг кимёвий соҳалари.

Е.Ю. Банденок

## РАЗРАБОТКА ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

### Р Е З Ю М Е

**Ключевые слова:** первичные измерительные преобразователи, электрохимические ячейки, автоматические газоанализаторы, поверка газоанализаторов, метрологическое обеспечение газоанализатора, природный газ.

**Объект исследования:** процессы измерительного преобразования, протекающие в электрохимических ячейках с газодиффузионными гидрофобизированными электродами.

**Цель работы:** исследование кулонометрического метода определения концентрации токсичных веществ в составе газовой смеси, обеспечивающего высокую эффективность непрерывного контроля за содержанием меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств и разработка на этой основе автоматических промышленных газоаналитических приборов, а также системы метрологического обеспечения газоанализаторов серии МАГ.

**Методы исследования:** в работе использованы методы технологических измерений и приборов контроля природной среды, методы теоретической и прикладной электрохимии, интерпритации результатов натурных испытаний и наблюдений.

**Полученные результаты и их новизна.** Комплексно теоретически и экспериментально исследован кулонометрический метод газового анализа и обоснована его перспективность для реализации автоматического газоанализатора для определения концентрации меркаптанов в составе природного газа.

**Практическая значимость.** На основе выполненной научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы изготовлены макеты опытных образцов газоанализаторов МАГ, с положительными результатами прошедших прямо-сдаточных испытаний и ведомственную метрологическую аттестацию.

**Степень внедрения и экономическая эффективность.** Опытный образец газоанализатора передан предприятию «Мельёр» АК «Узнефтьмаксулот» для проведения испытаний в производственных условиях. Разработки диссертации используются в деятельности испытательной лаборатории Сертификационного Центра Агентства «САНОАТКОНТЕХНАЗОРАТ», а также в учебном процессе ТашГТУ.

Ожидаемый совокупный экономический эффект от реализации результатов диссертации в народном хозяйстве составляет 3,2 млн. сумов в год.

**Область применения.** Топливо-энергетический комплекс, нефте- и газодобыча и переработка, химическая отрасль промышленности.

**E.J. Bandenok**

## **DESIGN OF DEVICES FOR DEFINITION OF CONCENTRATION SULPHIDE CONNECTIONS IN SYSTEMS OF THE GAS ANALYSIS**

### **THE SUMMARY**

**Key words:** initial measuring converters, electrochemical cells, automatic gas analyzers, checking of gas analyzers, metrological maintenance of the gas analyzer, natural gas.

**Subjects of the inquiry:** The processes of measuring transformation proceeding in the electrochemical cells with gas-diffusion hydrophobization by electrodes.

**Aim of the inquiry:** Research of a coulometric method of toxic substances concentration definition in structure of the gas mix, the continuous control providing high efficiency of the contents of mercaptan in the natural gas of gas-transferring technological lines and chemical manufactures and development on this basis automatic industrial gas-analyzer devices, and also systems of metrological maintenance of series "MERAN" gas analyzers.

**Methods of inquiry:** In the work are used methods of technological measurements and devices of the natural environment control, methods of theoretical and applied electrochemistry, interpretations of natural tests and supervision results.

**The results achieved and their novelty:** In a complex theoretically and it's experimentally investigated a coulometric method of the gas analysis and its perspective for realization of an automatic gas analyzer for definition of concentration mercaptan in structure of natural gas is proved.

**Practical value:** On the basis of the executed research and developmental work breadboard models of pre-production models of gas analyzers "MERAN", with positive results of past acceptance tests and departmental metrological certification are made.

**Degree of embed and economical effectivity:** The pre-production model of a gas analyzer is transferred «Me'yor» JC "Uzneftmahsulot" for realization of tests under production conditions the enterprises. Developments of the dissertation are used in activity of of test laboratory of Certified Centre of Agency "SANOATKONTEHNAZORAT» and also in educational process by TSTU.

Expected cumulative economic benefit of results realization of the dissertation in a national economy makes 3,2 million "so'm" per one year.

**Sphere of usage:** A fuel and energy complex, a petroleum, production refining and gas-extraction, gas-transfer, a chemical industry.

Подписано к печати 30.08.2005. Формат 60x84 1/16.  
Объём 1 п.л. Тираж 100. Заказ № 424.  
Отпечатано в типографии ТГТУ. г.Ташкент ул. Талабадар, 54.