

# Analyzátoři kouřových plynů (část 2)

Tomáš Bartovský  
(pokračování z č. 8-9/2011)

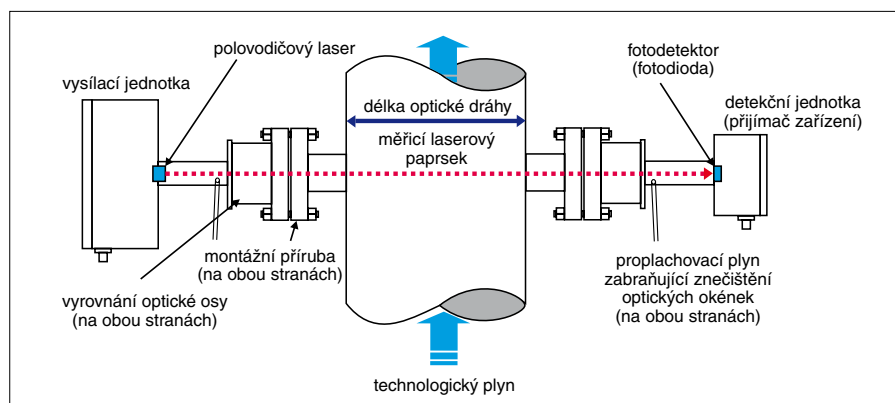
## 2.2.7 Laserové analyzátoři infračerveného záření

Extremně úzkého pásma pracovních vlnových délek lze docílit při použití laserových zářičů. Z pohledu praxe vyzařuje laser záření čistě monochromatické. V jemném spektru látky, která má být měřena, lze obvykle najít vlnovou

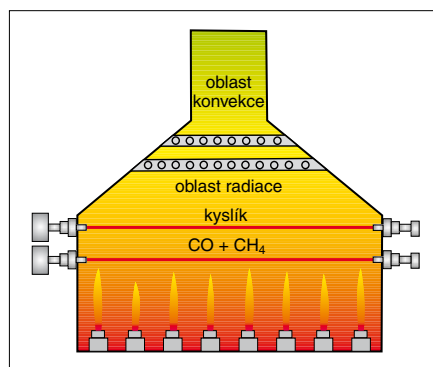
Principiální uspořádání fotometru s laserovým zdrojem záření je oproti klasickému uspořádání jednodušší o filtr pro výběr vlnové délky. Konkrétní uspořádání takového zařízení je na obr. 18.

Malé hodnoty extinkčního koeficientu vyžadují při nízkých koncentracích měřené

složky dlouhou absorpční dráhu. Při měření ve spalovacím prostoru velkých topenišť, což znamená při dlouhé absorpční dráze (obr. 19), je malá hodnota extinkčního koeficientu výhodou, protože absorpce při běžných koncentracích zůstává v počáteční části absorpční křivky a umožňuje měřit s dostatečnou citli-

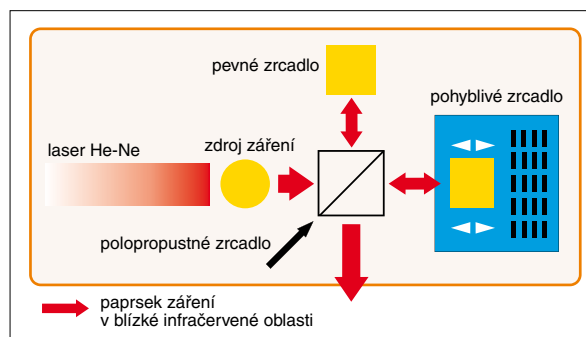


Obr. 18. Uspořádání laserového infračerveného analyzátoru Yokogawa TDLS200 (zdroj: Yokogawa)

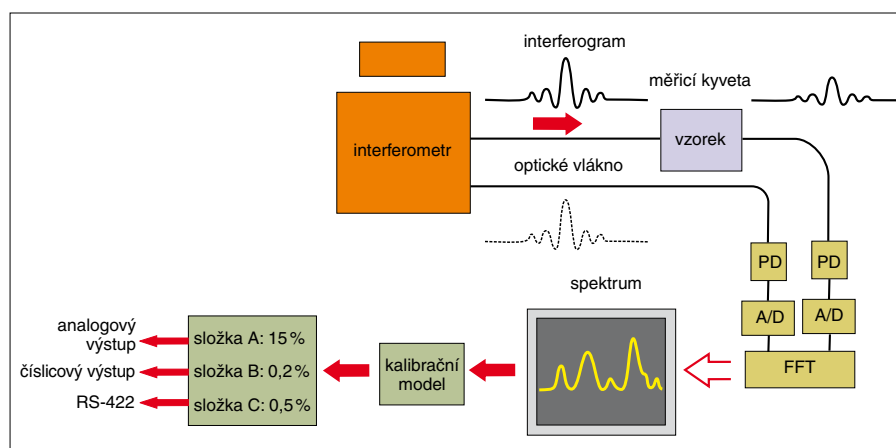


Obr. 19. Umístění laserových analyzátorů při měření přímo v topeništi (zdroj: Yokogawa)

délku, při které neabsorbují žádná z rušivých složek vyskytujících se ve směsi. Na obr. 17 (viz část 1 v č. 8-9/2011) je jako příklad ukázáno jemné absorpční spektrum  $\text{CO}_2$  v okolí vlnové délky  $1,534 \mu\text{m}$ . Absorpční maxima, nebo přesněji extinkční koeficienty, v této oblasti vlnových délek jsou podstatně (asi 100krát) menší než v okolí  $4,5 \mu\text{m}$ , pro daný účel ale vyhovují. Velmi úzká absorpční špička je spojena i s problémy, protože malá změna vyzářované vlnové délky se projeví výraznou změnou absorpce, a tedy velkou chybou měření. V praxi je tento problém řešen tak, že se laser přeladuje (buď změnou teploty, nebo napájecího proudu) přes celou šířku absorpční špičky. S výhodou se při tom jedním přeladěním získá jak signál maxima absorpce, tak i signál pozadí.



Obr. 20. Schéma Michelsonova interferometru v analyzátoru Yokogawa NR800 (zdroj: Yokogawa)



Obr. 21. Schéma laserového analyzátoru Yokogawa NR800 (PD - fotodetektor, A/D - analogově-číslicový převod; zdroj: Yokogawa)

Tab. 2. Běžné měřicí rozsahy klasického infračerveného analyzátoru (objemové koncentrace)

Složka	Rozsah 1	Rozsah 2
$\text{NO}_x$	0 až 100 ppm	0 až 2 000 ppm
$\text{SO}_2$	0 až 100 ppm	0 až 2 000 ppm
$\text{CO}_2$	0 až 10 %	0 až 20 %
CO	0 až 100 ppm	0 až 2 000 ppm

voští. Jako vysvětlení k obr. 19 je třeba dodat, že blízko hranice mezi viditelnou a infračervenou oblastí spektra (okolo  $0,76 \mu\text{m}$ ) se nachází absorpční pás kyslíku, rovněž s malým extinkčním koeficientem, využitelný také v laserových fotometrech.

K základnímu porovnání výkonnosti klasického a laserového infračerveného analyzátoru jsou v tab. 2 a tab. 3 uvedeny obvyklé měřicí rozsahy, které tyto přístroje nabízejí.

## 2.2.8 Analyzátoři s FFT

Zjednodušeně lze říci, že Fourierovou transformací se převádí záznam interferogramu na kmitočtové spektrum. Snímáním interferogramu se tedy získá tatáž informace jako záznamem optického spektra ve spektrofotometru.

V analyzátořích se využívá modifikace Fourierovy

Tab. 3. Měřicí rozsahy laserového fotometru Servomex

Měřený plyn	Doporučený rozsah koncentrací (objemových)
HF	50 až 500 ppm (teflonová kvyteta)
HCl	15 až 200 ppm
NH <sub>3</sub>	30 až 400 ppm
H <sub>2</sub> O (malé koncentrace), HCN, CH <sub>4</sub>	50 až 500 ppm
H <sub>2</sub> S	300 až 2 000 ppm
CO, CO <sub>2</sub>	0,5 až 5 %
CO, CO <sub>2</sub> (malé koncentrace)	50 až 500 ppm
NO	500 až 5 000 ppm

transformace, tzv. rychlá FT, označovaná FFT. Analyzátoři se vyrábějí jak pro ultrafialovou a viditelnou, tak i pro infračervenou část spektra elektromagnetického záření. Technické prostředky, tj. zdroje záření, materiál optických součástí a detektor obvykle omezují spektrální rozsah jen na určitou část. Například analyzátor NR800 od firmy Yokogawa využívá vlnové délky v rozmezí od 0,9 do 2,5  $\mu\text{m}$ .

Podstatnou součástí analyzátoru FFT je Michelsonův interferometr (obr. 20). Zdrojem záření v infračervené oblasti je obvykle žhavený drát (asi 800 °C), podobně jako v jiných infračervených analyzátořích. Laserový zdroj záření zakreslený v obr. 20, je určen jen k získání referenčních bodů ve spektru. Dalšími součástmi analyzátoru jsou: absorpční kvyteta, stejná jako v klasických fotometrech, a detektor záření.

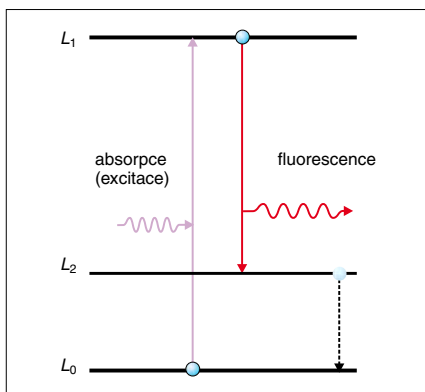
Zpracování signálu, tj. Fourierova transformace, představuje poměrně složitý matematický výpočet, který je ale v době počítačů běžně dostupný. Také vyhodnocení získaného spektra je záležitostí počítače, takže na výstupu analyzátoru jsou k dispozici údaje o koncentracích jednotlivých složek obsažených ve směsi (obr. 21).

Třebaže analyzátor FFT je obvykle složitější v porovnání s ostatními typy analyzátorů, může být jeho použití někdy výhodnější, protože jeden přístroj poskytne informace o mnoha složkách směsi.

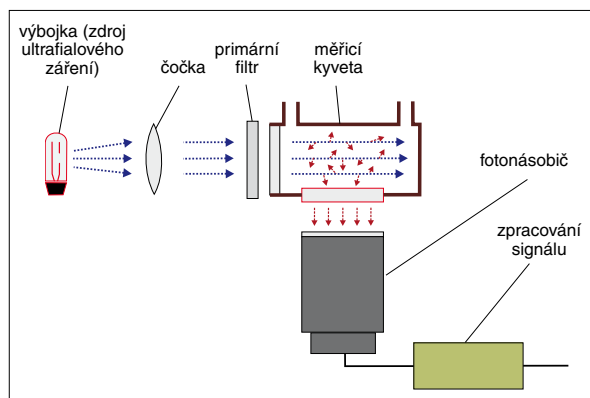
### 3. Fluorescenční analyzátoři

#### 3.1 Princip

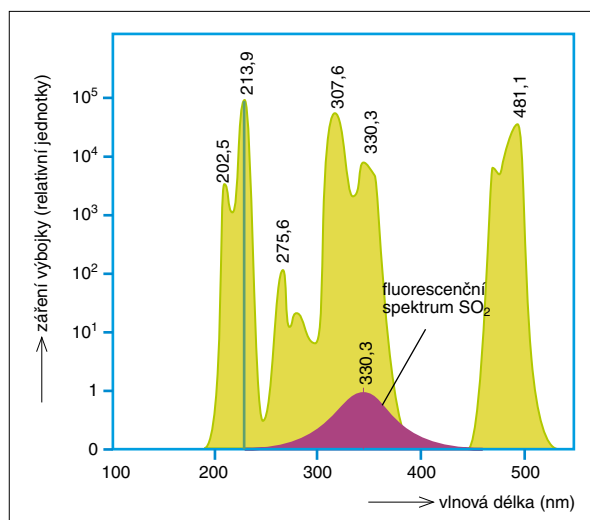
K optickým jevům využívaným v analyzátořích kouřových plynů patří i fluorescence. Jde o jev, při kterém při dopadu záření určité vlnové délky následně z ozařované látky vychází záření o vlnové délce větší, než jakou má původní záření. Mechanismus absorpce a emise záření je schematicky znázorněn na obr. 22. Při absorpci záření v ultrafialové oblasti spektra získává atom energii fotonu a přechází do vyšší energetické hladiny  $L_1$ . Excitovaný atom pak vyzáří energii při přechodu na nižší energetickou hladinu  $L_2$ , která je ale vyšší než základní hladina  $L_0$ . Menšímu rozdílu energetických stavů, a tedy menšímu kvantu energie, pak odpovídá větší vlnová délka uvolněného fotonu. U plynů se s fluorescencí lze setkat jen zřídka. Tato skutečnost je ale výhodou, protože plyny vyznačující se touto vlastností je možné měřit se



Obr. 22. Přechody atomů mezi energetickými stavy při fluorescenci ( $L_0$  – základní energetická úroveň,  $L_1$  – dovolená excitovaná úroveň,  $L_2$  – mezilehlá úroveň dovoleného stavu)



Obr. 23. Principální schéma fluorescenčního analyzátoru koncentrace SO<sub>2</sub>



Obr. 24. Spektrum vyzařované výbojkou a spektrum vyzařované excitovanými molekulami SO<sub>2</sub> (svislá stupnice je logaritmická)

lektivně. Jedním z těchto výjimečných plynů je oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>).

Oxid siřičitý absorbuje ultrafialové záření v několika pásmech. Některá z těchto pásem nejsou pro buzení fluorescence vhodná, protože je výsledná fluorescence ovlivňována dalšími plyny přítomnými ve směsi. Pro buzení fluorescence je proto nejčastěji volena vlnová délka 214 nm. Zdrojem záření bývá výbojka s náplní par zinku.

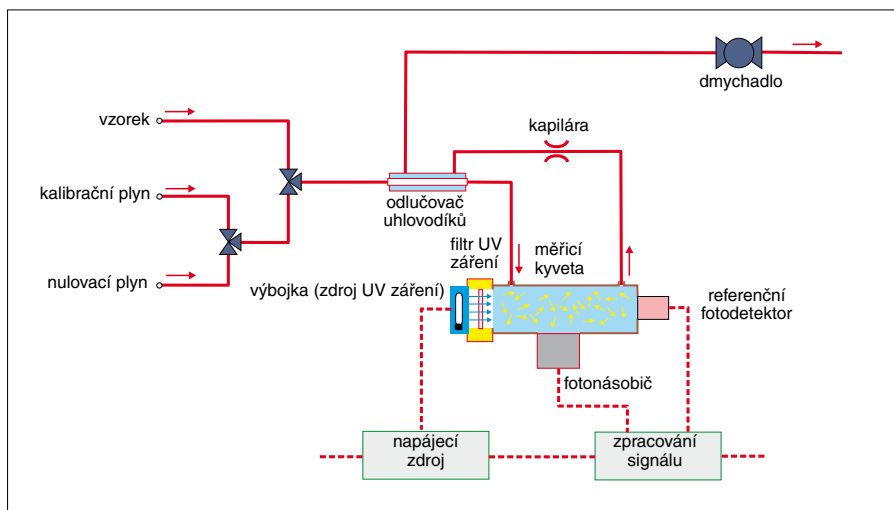
#### 3.2 Konstrukční uspořádání

Z obr. 23 je patrné, že fluorescenční analyzátor je principiálně velmi jednoduchý. Do měřicí kvytety dopadá primární záření a při dopadu fotonu na molekulu SO<sub>2</sub> vzniká sekundární (fluorescenční) záření, jehož intenzita je úměrná koncentraci SO<sub>2</sub> v měřicí kvyteti. Pro běžné rozměry a koncentrace je závislost intenzity sekundárního záření na koncentraci téměř lineární. Z obr. 24 je zřejmé, že intenzita sekundárního záření je asi o pět desítkových řádů nižší než intenzita primárního záření. Detektor sekundárního záření musí proto být velmi citlivý a takovým citlivým detektorem je fotonásobič.

K oddělení primárního a sekundárního záření se používají optické filtry. První filtr propouští primární záření vlnové délky 214 nm do měřicí kvytety. Druhý filtr, umístěný před fotonásobičem, propouští jen fluorescenční záření a brání přístupu primárního záření do fotonásobiče. Přístroje jednotlivých výrobců se mohou lišit dalšími pomocnými prvky. Častý je např. detektor k měření intenzity primárního záření, který kompenzuje změny intenzity záření přicházejícího z výbojky. Pro potlačení některých dalších rušivých vlivů se porovnává signál z fotonásobiče při plné intenzitě primárního záření se signálem při nulové intenzitě primárního záření. U některých přístrojů se pro tento účel používá mechanický rotační modulátor, u jiných je výbojka napájena impulzně. Existuje i modifikace, při níž se do cesty primárního záření v půlhodinových intervalech vždy na krátkou dobu zasouvá neprůsvitná clona.

#### 3.3 Rušivé složky ve směsi

Pravděpodobnost výskytu plynů s fluorescenčními vlastnostmi v kouřových plynech je malá. Nicméně fluorescenční mohou ovlivňovat i běž-



Obr. 25. Schéma uspořádání fluorescenčního analyzátoru koncentrace  $\text{SO}_2$  s odlučovačem uhlovodíků

né součásti plyných směsí, jakými jsou  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  a vodní pára. Neutrální molekuly mohou při srážkách s excitovanými molekulami  $\text{SO}_2$  odčerpávat část energie, a tak zmenšovat intenzitu fluorescenčního záření. Tento jev je označován jako zhášení. Z větší části je tento vliv kompenzován kalibrací analyzátoru.

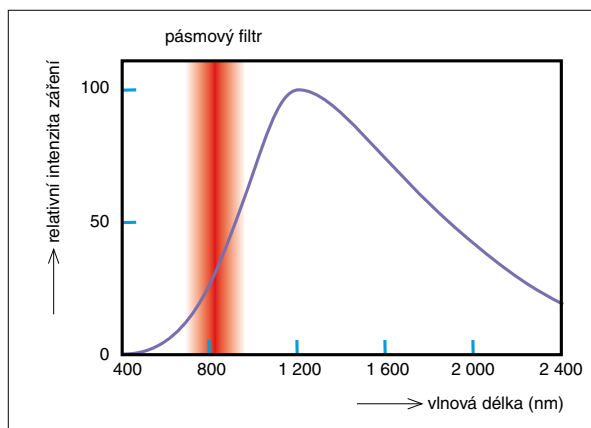
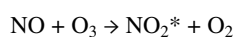
Fluorescenci ve stejné oblasti vlnových délek se vyznačují polycyklické aromatické sloučeniny a xylen. Lze-li předpokládat přítomnost takových složek v analyzované směsi, zařazuje se do plynové cesty před měřicí kyvetu odlučovač uhlovodíků. Odlučovač využívá propustnost membrány pro uhlovodíky, přičemž molekuly  $\text{SO}_2$  touto membránou neprocházejí. Uspořádání takového analyzátoru je ukázáno na obr. 25. Hnací silou pro průchod uhlovodíků membránou je rozdíl tlaků na obou stranách membrány. Rozdíl tlaků vzniká na cloně (kapiláře) zařazené za měřicí kyvetou, přičemž menší tlak za clonou vytváří dmychadlo (vývěva) na konci plynové cesty.

## 4. Chemiluminiscenční analyzátor

### 4.1 Princip

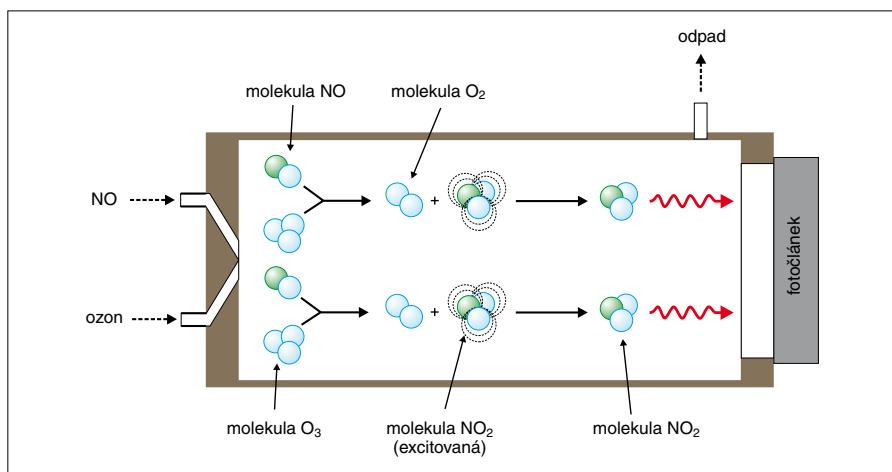
Další optickou metodou používanou v analyzátoch kouřových plynů je chemiluminiscence. I v případě chemiluminiscence existuje jen málo reakcí probíhajících v plyné fázi, při nichž vzniká záření v ultrafialové, viditelné nebo blízké infračervené oblasti vlnových délek.

Jednou z takových reakcí je oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý ozonem



Obr. 26. Emisní spektrum chemiluminiscenční reakce  $\text{NO} + \text{O}_3$

Hvězdička v exponentu  $\text{NO}_2^*$  naznačuje, že vznikající molekula oxidu dusičitého je v excitovaném stavu, a že tedy má vyšší energii, než odpovídá běžným podmínkám. Přebytku energie se molekula  $\text{NO}_2^*$  zbaví vysláním fotonu. Energie fotonu odpovídá blízké infračervené oblasti (mezi 600 a 2500 nm – viz obr. 26). Uvedená chemická reakce není výrazněji ovlivňována ostatními složkami pří-

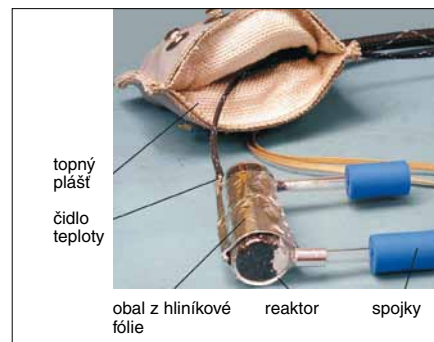


Obr. 27. Princip chemiluminiscenčního analyzátoru

tomnými ve směsi. Selektivita chemiluminiscenčních analyzátorů je proto velká.

### 4.2 Základní uspořádání

Principiálně je chemiluminiscenční analyzátor opět velmi jednoduchý, jak ukazuje obr. 27. Jeho základní součástí je měřicí kyveta, do které je jedním vstupem přiváděna analyzovaná směs a druhým ozon. K měřicí kyvetě přiléhá detektor světelného záření. Protože světelné záření je, zvláště při malých koncentracích NO, poměrně slabé, používá se na místě detektoru nejčastěji fotonásobič. Za předpokladu, že ozon je přiváděn v přebytku, je výstupní signál detektoru přímo úměrný množství přiváděného NO.



Obr. 28. Konvertor pro redukci  $\text{NO}_2$  na NO (zdroj: Rosemount Analytical)

Podmínkou správné činnosti analyzátoru jsou přesně stabilizované průtoky analyzované směsi i v zduchu obsahujícího ozon. Stabilizace je nutná, protože intenzita záření je úměrná množství přiváděného NO a vzduch s ozonem směs ředí.

Oxidační reakce s ozonem probíhá i za běžné teploty. Výsledná intenzita záření je ale na teplotě závislá. Relativní chyba způsobená změnou teploty je asi 2,3 %/K. Bez stabilizace nebo kompenzace by chyby byly nepřijatelné velké. Teplota měřicí kyvety je obvykle udržována na hodnotě 50 °C. Na stále teplotě bývá udržována i kapilára

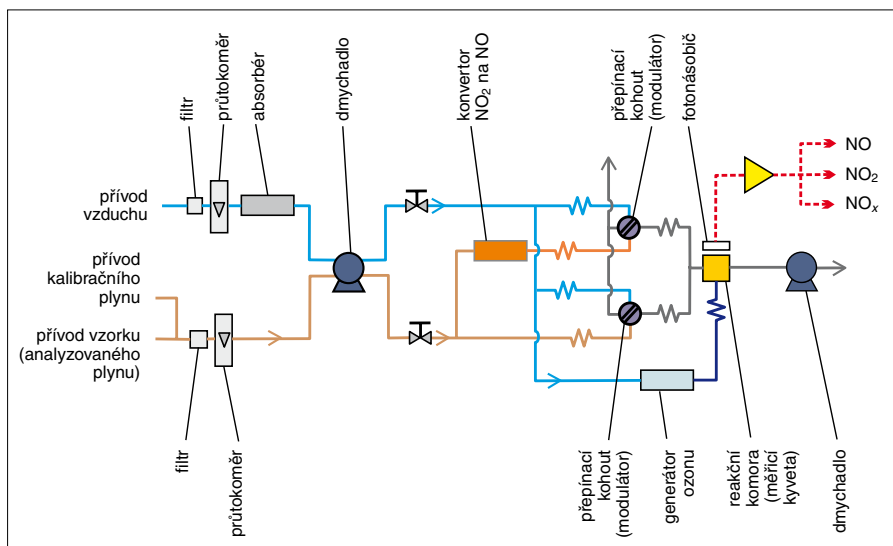
určující průtočnou rychlost měřeného plynu. Fotonásobič naproti tomu bývá často chlazen, aby byl minimalizován jeho vlastní elektrický šum.

### 4.3 Zdroj ozonu

Obecně bývá závažným nedostatkem analyzátorů využívajících chemické reakce potřeba pomocné chemikálie, kterou je nutné pravidelně doplňovat. U chemiluminiscenčních analyzátorů tato nevýhoda neexistuje, protože ozon je získáván ze vzdušného kyslíku reakcí  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ . Složky na pravé straně však mají větší energetický obsah a tuto energii je nutné kyslíku dodat. To lze udělat zavedením kyslíku do silného elektrického pole nebo vystavením kyslíku ultrafialovému záření. V analyzátoch je nejčastěji používán druhý způsob. Vzduch při něm proudí okolo rtuťové výbojky a část kyslíku se přitom dopadajícím ultrafialovým zářením mění na ozon. Množství vznikajícího ozonu není kritické, pokud je v přebytku s ohledem na reakci  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ . Vzniklá směs ozonu se vzduchem je pak vedena do měřicí kyvety analyzátoru, kde ozon reaguje s  $\text{NO}$ .

### 4.4 Měření koncentrace $\text{NO}_2$

Oxid dusičitý přítomný v analyzované směsi se na výsledku měření nijak neprojevívá. Tato složka se reakce nezúčastňuje, proto-



Obr. 29. Schéma chemiluminiscenčního analyzátoru pro měření koncentrace  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_x$  značky Horiba

že je sama jejím produktem. Nemůže se proto ani projevit světelným zářením.

Koncentraci  $\text{NO}_2$  lze chemiluminiscenční metodou měřit tehdy, převede-li se  $\text{NO}_2$  před vstupem do měřicí kyvety na  $\text{NO}$ . Převod se obvykle uskutečňuje v malém reaktoru s redukční náplní (obr. 28).

Je-li do proudu měřeného plynu zařazen tento konvertor, měří analyzátor součet oxi-

dů dusíku. Běžně je analyzátor s konvertorem doplňován soustavou kohoutů, kterými se přepíná mezi měřením původní a redukované směsi (obr. 29). Analyzátor po zpracování signálů poskytuje informaci o koncentraci  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  i jejich součtu  $\text{NO}_x$ .

(dokončení v příštím čísle)

## ► Setkání uživatelů řídicí techniky Honeywell 2011

Již osmnácté setkání uživatelů řídicích systémů a techniky značky Honeywell se uskutečnilo v Litomyšli ve dnech 8. až 9. listopadu 2011. Vedle týmu pořádající společnosti Honeywell, spol. s r. o., se setkání zúčastnilo 62 zástupců uživatelských firem. Na programu bylo devět odborných přednášek a souběžná stolní výstavka produktů.

Po úvodní informaci o společnosti (novinky za poslední rok, aktuální organizační struktura, současné projekty) následovala přednáška *Servisní služby Honeywell* o práci servisního oddělení, nabízených službách a možnostech migrace ze systémů TDC/TPS/PlantScape na současný řídicí systém Experion PKS. V přednášce *Turbinový kontrolér* byly uvedeny základní vlastnosti regulátoru turbíny na bázi řídicí jednotky C300. Poté Jean-Marie Alliet z afilace Honeywell Europe v přednášce *Technology Update* shrnul současný stav a informoval o výhledech rozvoje řídicích systémů Honeywell. Odborný program

prvního dne uzavřela přednáška *Pokročilé řízení kogeneračního zdroje tepla při poskytování podpůrných služeb* o provozních zkušenostech se systémem pokročilého řízení při kogenerační výrobě tepla a elektřiny v Teplárně Otrokovice.

Druhý den setkání přinesl v přednášce *Přehled zařízení divize Honeywell Field Solutions* přehled novinek v oblasti provozní přístrojové a řídicí techniky (převodníky tlaku a teploty, bezdrátová zařízení, regulátory, záznamníky dat, analytická technika, průtokoměry, hladinoměry atd.). Přednáška *Uniformance PHD R300* poskytla přehled vlastností a nových funkcí tohoto produktu a přednášky *Přehled projektů pokročilého řízení* byly vedle přehledu také zkušenosti z realizace projektů. Závěrem byly v přednášce *Advanced solutions – produkty Matrikon* představeny mj. tři významné softwarové nástroje od firmy Matrikon, nejnovější akvizice společnosti Honeywell, a to *Alarm Management* (sledování alarmů), *Control Performance Monitor* (kvalita nastavení regulátorů) a *Operations Logbook* (deník operátora).

Účastníci byli s odbornou náplní i organizační setkání vesměs velmi spokojeni. (sk)

## ► Schneider Electric se spojil se špičkovou softwarovou firmou Telvent

Společnost Schneider Electric (www.schneider-electric.com) oznámila akvizici softwarové firmy Telvent (www.telvent.com). Společnost Telvent nabízí software a informační systémy především pro oblast infrastruktury, a doplňuje tak nabídku společnosti Schneider Electric např. v oblasti *smart grids* pro elektrorozvodné sítě, pro vodní hospodářství a distribuci zemního plynu, včetně komplexního managementu spotřeby energie ve *smart cities*. Telvent nabízí také služby pro obor meteorologie (špičkový software pro předpověď počasí). Díky tomu Schneider Electric významně obohatí nabídku pro energetiku, dopravu, vodní hospodářství, ale i pro mnoho dalších oborů. V oblasti dopravy společnost Telvent nabízí systémy podporující elektromobilitu a zvyšování bezpečnosti dopravy. Silná je také její divize poskytující služby zemědělství. Služby společnosti Telvent zase mohou rozšířit svůj záběr díky působení Schneider Electric na celém světě. (ed)

krátké zprávy