

УДК 543.544+662.61

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГОРЕНИЯ

Ю.Б. Александров, Н.И. Савельева

Аннотация

Предложен способ газохроматографического анализа индивидуального состава газообразного топлива и продуктов его горения с использованием двух хроматографических колонок, заполненных цеолитом СаА и полисорбом-1 с температурным программированием от 100 до 160 °С. Для уменьшения предела обнаружения примесных соединений предложено использовать термодесорбер. Разработанный метод применен для оптимизации работы топливосжигающей установки.

Ключевые слова: газохроматографический метод, газообразное топливо, продукты горения, термодесорбер.

Совершенствование методов анализа газообразного топлива и продуктов его горения, направленное на оптимизацию процессов горения в энергетических установках, является актуальной задачей аналитической химии.

Для аналитического контроля состава газообразного топлива и продуктов его горения применяют различные физико-химические методы анализа. В последнее время с этой целью широко используется газовая хроматография, которая позволяет получить информацию об индивидуальном и групповом составе продуктов горения.

В стандартных методиках, например в ПНД Ф 13.1:2.22-98 [1] для газохроматографического анализа воздуха рабочей зоны и промышленных выбросов, предлагается использовать цеолит СаХ для определения концентрации водорода, кислорода, азота, метана, оксида углерода и активированный уголь для определения диоксида углерода. Однако с этими неподвижными фазами не определяются водяные пары в продуктах горения, а также насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды. Определение же этих компонентов необходимо для проведения мероприятий, направленных на оптимизацию процесса горения. Кроме того, стандартные методики не обеспечивают достаточную селективность и чувствительность определения некоторых соединений в продуктах горения на уровне ПДК и ниже.

Одним из путей решения этой задачи является использование нескольких сорбентов с различной селективностью, а также предварительное концентрирование примесных соединений.

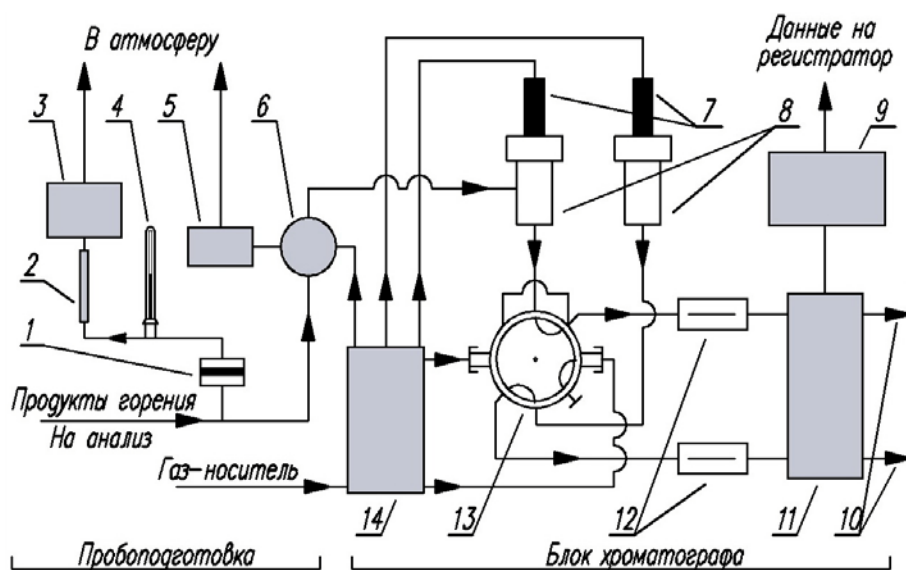


Рис. 1. Усовершенствованная схема хроматографа и система пробоподготовки: 1 – сборник конденсата; 2 – капсула с сорбентом; 3 – аспиратор; 4 – термометр; 5 – насос; 6 – кран-дозатор; 7 – термодесорбер; 8 – испаритель; 9 – микропроцессорный блок управления хроматографом; 10 – выход газа-носителя в атмосферу; 11 – детектор по теплопроводности; 12 – хроматографическая колонка; 13 – шестиходовой кран; 14 – блок подготовки газа-носителя

Экспериментальная часть

В работе был использован компьютерный газохроматографический комплекс «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности (ДТП).

Для определения веществ с концентрациями, меньшими пороговой чувствительности ДТП, был применен термодесорбер, который предназначен для ввода газообразных проб в хроматографическую колонку путем термодесорбции летучих компонентов, накопленных в капсуле с сорбентом, через которую заранее прокачивался исследуемый газ.

При подготовке термодесорбера к вводу очередной пробы в хроматографическую колонку необходимо его разбирать для смены капсулы с пробой, что приводит к попаданию воздуха в камеру детектора ДТП и вследствие этого к перегреву, а в дальнейшем – к перегоранию спирали. Во избежание этого отключают хроматограф, что приводило к потере времени, связанного с выходом хроматографа на стационарный режим. В дальнейшем схема хроматографа была усовершенствована (рис. 1) путем введения дополнительной газовой магистрали и шестиходового крана [2], что позволило исключить перечисленные выше недостатки. В итоге предложенная схема позволяет проводить работу одновременно на двух термодесорберах и ускорить процесс хроматографического анализа.

В работе использовали две насадочные колонки. Первая, металлическая длиной 2 м и внутреннем диаметром 4 мм, была заполнена цеолитом СаА 5А с зернением 0.2–0.4 мм, вторая, фторопластовая длиной 1.8 м и внутреннем диаметром 4 мм, – полисорбом-1 с фракцией 0.1–0.25 мм.

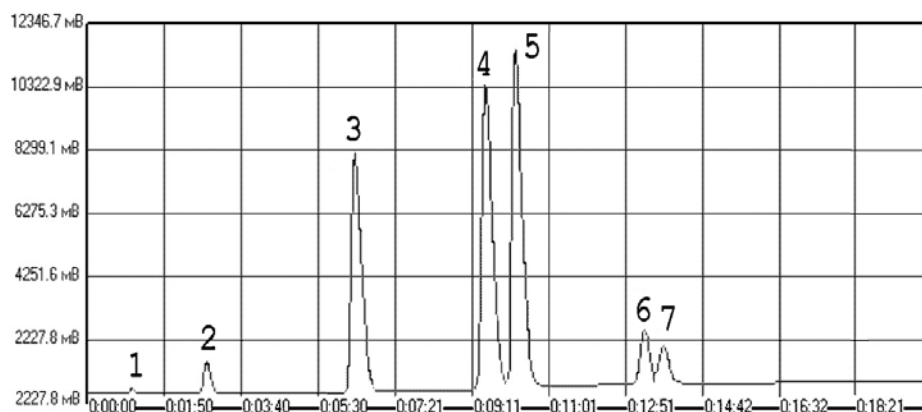


Рис. 2. Хроматограмма пропан-бутановой смеси, полученная на колонке (2 м × 4 мм) заполненной цеолитом СаА (5А), при температуре термостата 100 °С, газ-носитель гелий со скоростью 30 мл/мин; ток моста ДТП – 60 мА: 1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – *изо*-бутан; 5 – *н*-бутан; 6 – *изо*-пентан; 7 – *н*-пентан

При анализе примесных соединений с помощью термодесорбера использовали капсулу (53 × 4 мм), которую заполняли сорбентом объемом 0.6 см³. Цеолит СаА (5А) использовали для концентрирования примесей с эффективным размером молекул, вплоть до пропана и полисорб-1 – для более тяжелых примесей. Концентрирование в капсуле с сорбентом осуществлялось путем прокачивания через нее объема анализируемого объекта со скоростью 1 л/мин в течение 5 мин при температуре 20 °С. При десорбции капсула с сорбентом нагревалась в термодесорбере со скоростью 300 °С/с до фиксированной температуры, которая для полисорб-1 составляет 240 °С, а для молекулярных сит – 290 °С. В качестве газа-носителя в работе использовали гелий. Для регистрации результатов анализа использовали компьютерную программу сбора, хранения и обработки хроматографической информации «ХромЛюкс».

Результаты и их обсуждение

На основе проведенных исследований разработан метод определения индивидуального состава газообразного топлива и продуктов его горения с использованием двух колонок, заполненных цеолитом СаА (5А) и полисорбом-1.

На цеолите происходит разделение метана, оксида углерода, кислорода и азота, которое не достижимо на сорбенте полисорб-1. В то же время на полисорбе-1 происходит разделение водяных паров и диоксида углерода, которые необратимо адсорбируются при использовании цеолита СаА. Рабочие значения скорости газа-носителя (гелий) – 30 мл/мин, ток моста ДТП – 60 мА; программирование температуры термостата в интервале от 100 до 160 °С; объем дозирочной петли крана-дозатора – 0.5 мл.

Хроматограмма пропан-бутановой смеси представлена на рис. 2, а результаты хроматографического анализа сведены в табл. 1. Как видно из рисунка, помимо содержания основных компонентов (пропана и бутана) в газовой смеси были найдены метан и этан, при этом удалось добиться разделения изомеров бутана и пентана.

Табл. 1

Результаты определения состава пропан-бутановой смеси ($n = 5$, $P = 0.95$)

№	Название компонента	Время удерживания t_R , мин	Концентрация, об. %	
			$X \pm \Delta X$	$S_r, \%$
1	метан	1.12	0.19 ± 0.01	4.17
2	этан	2.92	1.52 ± 0.05	2.80
3	пропан	6.33	22.8 ± 0.3	0.99
4	изо-бутан	9.53	29.4 ± 0.3	0.81
5	<i>n</i> -бутан	10.25	37.8 ± 0.2	0.40
6	изо-пентан	13.38	4.5 ± 0.1	2.17
7	<i>n</i> -пентан	13.83	3.23 ± 0.09	2.14

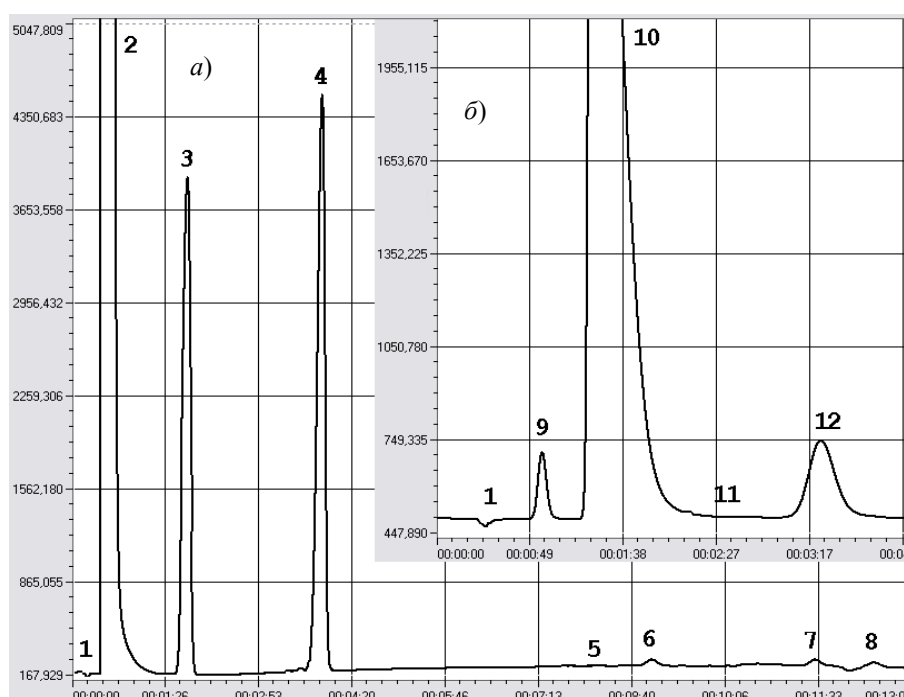


Рис. 3. Фрагменты хроматограмм продуктов горения пропан-бутановой смеси с программированием температуры от 100 до 160 °С, газ-носитель гелий со скоростью 30 мл/мин, ток моста ДТП – 60 мА, ввод пробы краном-дозатором, колонка заполнена: а) полисорб-1; б) цеолитом СаА (5А): 1 – водород; 2 – воздух; 3 – диоксид углерода; 4 – вода; 5 – пропилен; 6 – пропан; 7 – *изо*-бутан; 8 – *n*-бутан; 9 – кислород; 10 – азот; 11 – метан; 12 – оксид углерода

Результаты определения состава пропан-бутановой смеси послужили основой для создания рабочей карты используемого в работе газогорелочного устройства и нахождения области устойчивого горения [3], в которой проводился анализ продуктов горения.

Хроматограммы продуктов горения пропан-бутановой смеси приведены на рис. 3.

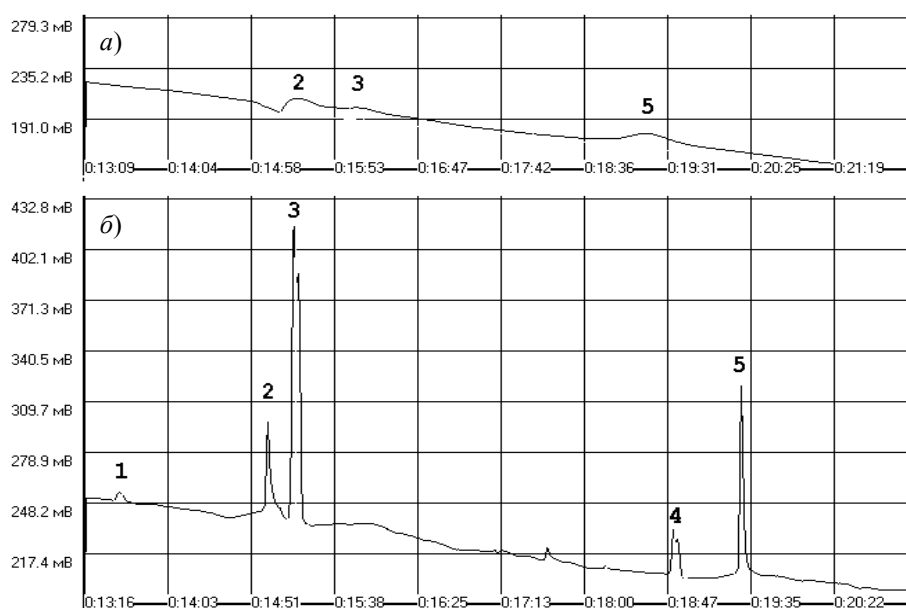


Рис. 4. Фрагменты хроматограмм продуктов горения пропан-бутановой смеси, колонка заполнена полисорбом-1; ввод пробы: а) краном-дозатором с петлей 0.5 мл; б) термодесорбером с капсулой, заполненной полисорбом-1: 1 – пентен; 2 – *изо*-пентан; 3 – *н*-пентан; 4 – гексан; 5 – бензол

Как видно из рис. 3, а, на колонке, заполненной полисорбом-1, определяются следующие компоненты: диоксид углерода, вода, пропилен, пропан, *изо*- и *н*-бутан, а также не указанные на хроматограмме пентен, *изо*- и *н*-пентан и бензол. Следует также отметить, что одним пиком (пик № 2) элюируются кислород, азот и оксид углерода. При этом наблюдается сильное размывание и асимметрия пика. Поэтому хроматографическое разделение с целью определения концентраций водорода, кислорода, азота, метана и оксида углерода проводили с использованием колонки, заполненной цеолитом CaA (5A) (рис. 3, б).

Для определения в продуктах горения компонентов, содержащихся в малых количествах, использовали термодесорбер. Определенные нами оптимальные условия концентрирования примесей и их десорбции приведены выше в экспериментальной части.

Использование термодесорбера и усовершенствованной схемы хроматографа позволило уменьшить пределы определения (ПрО) соединений, содержащихся в низких концентрациях. На рис. 4 приведено сравнение хроматограмм продуктов горения с использованием крана-дозатора и термодесорбера. Так, для бензола значения ПрО составили $1.87 \cdot 10^{-5}$ и $1.92 \cdot 10^{-6}$ мг/мл соответственно.

Результаты анализа продуктов горения пропан-бутановой смеси, найденные хроматографическим методом при различных режимах работы газовой горелки, сведены в табл. 2. Приведенные в таблице значения коэффициента избытка (расхода) α воздуха рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{V_{\text{д}}}{V_{\text{т}}} = \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{т}} \cdot V_{\text{г}}},$$

Табл. 2

Содержание (об. %) некоторых компонентов в продуктах горения пропан-бутановой смеси при различных режимах работы газовой горелки

Компоненты	Коэффициент избытка (расхода) воздуха, α							
	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Оксид углерода	6.54	4.30	2.56	1.10	0.10	–	–	–
Диоксид углерода	5.10	4.59	8.06	9.47	8.70	7.75	7.10	6.59
Водород	7.32	4.46	1.78	0.09	$1.2 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
Водяные пары	17.33	18.13	18.30	17.90	17.14	16.19	14.87	14.04
Азот	63.70	68.51	69.29	70.89	72.26	73.02	73.52	73.50
Кислород	–	–	–	0.53	1.79	3.02	4.50	5.85
Оксиды азота	–	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$

где V_d – действительный расход воздуха, $\text{м}^3/\text{м}^3$; V_T – теоретически необходимый расход воздуха на сжигание 1 м^3 газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$; V_B – объем воздуха, поступающего в газогорелочное устройство, $\text{м}^3/\text{с}$; V_G – объем газа, поступающего в горелочное устройство, $\text{м}^3/\text{с}$.

Полученные результаты хроматографического анализа продуктов горения газообразного топлива позволили определить оптимальный режим работы топливосжигающей установки [4], при котором достигается полнота сжигания топлива, что позволяет уменьшить количество вредных выбросов в атмосферу.

Summary

Yu.B. Aleksandrov, N.I. Savelyeva. Improvement of Gas Chromatographic Method for Analyzing Gas Fuel and Its Combustion Products.

Chromatographic method has been developed for analyzing gas fuel and its combustion products using two columns packed by Zeolite CaA and Polisorb-1 with temperature control in the range of 100–160 °C. Thermal desorber has been proposed for decreasing the impurity compound detection limit. The method developed has been applied to optimize the work of a fuel-firing plant.

Key words: gas chromatographic method, gas fuel, products of burning, thermal desorber.

Литература

1. Методика выполнения измерений в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии, ПНД Ф 13.1:2.22-98. – М., 1998. – 13 с.
2. Пат. 56642 РФ. Хроматограф / Ю.Б. Александров, А.Р. Гиззатуллин, Б.В. Александров, А.В. Танеева, В.Ф. Новиков. – Заявл. 26.02.06; опубл. 10.09.06, Бюл. № 25. – 2 с.
3. Александров Ю.Б., Танеева А.В., Новиков В.Ф. Методы исследования процесса горения газообразного топлива в теплоэнергетических установках // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2006. – № 9–10. – С. 23–32.

4. *Александров Ю.Б., Савельева Н.И.* Повышение эффективности сжигания газообразного топлива в топливосжигающих установках при использовании хроматографического комплекса // *Материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конф. «Теоретические основы теплогасоснабжения и вентиляции».* – М.: МГСУ, 2007. – С. 306–311.

Поступила в редакцию
19.12.08

Александров Юрий Борисович – кандидат химических наук, доцент кафедры АДЭУ Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева.

Савельева Наталия Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Natalia.Saveljeva@ksu.ru*