

А.П. Казаков, канд. техн. наук, А.Н. Белов, Е.А. Харитонов

Результаты исследований термokatалитических датчиков горючих газов на устойчивость к воздействию сероводорода

Довольно часто на взрывоопасных объектах одновременно с горючими газами выделяются компоненты, оказывающие отравляющее воздействие на датчики газоанализаторов.

В новом ГОСТ Р 52350.29.2-2010 [1] приведен следующий перечень веществ, вызывающих потерю чувствительности датчиков на разных производствах:

кремнийорганические соединения, например, гидроизолирующие вещества, клеи, компаунды, отдельные масла и жиры, некоторые лекарственные препараты;

тетраэтилсвинца, например, содержащийся в этилированном бензине;

серные соединения, например, диоксид серы, сероводород;

галогеносодержащие соединения, например, ряда галогеносодержащих углеводородов;

фосфорорганические соединения, например, гербициды, инсектициды, эфиры фосфорной кислоты в огнеупорных гидравлических жидкостях.

Таким образом, существует масса производств, на которых проблема обеспечения безопасности стоит весьма остро вследствие выделения каталитических «ядов».

К сожалению, только сейчас, в ГОСТ Р 52350.29.2-2010 эта проблема поставлена в государственном масштабе и описаны некоторые пути её решения. Данный стандарт смещает центр тяжести в вопросах безопасности с измерений на выбор и техническое обслуживание (ТО) газоанализаторов и, прежде всего, на частые проверки по поверочным газовым смесям (ПГС) и корректировки датчиков, даже если в технической документации указаны более продолжительные интервалы проведения этих операций.

Такое повышенное внимание к проблеме вызвано тем, что эффект потери чувствительности датчиков является скрытым и потому чрезвычайно опасным. Кроме того, чувствительность датчиков ряда производителей может скрытно восстанавливаться при кратковременной подаче метана, например, в процессе проверки прибора по ПГС. Скрытое восстановление чувствительности может происходить также при отключении прибора, например, на ночь. Поэтому если такой прибор на объекте перестал реагировать на горючий газ, то мы об этом не сможем узнать даже при проверке по ПГС.

Следует заметить, что даже если датчик не обладает свойством восстановления чувствительности, то скрытый характер отравления всё равно остается. В этом случае мы, конечно, сможем узнать о занижении показаний прибора на объекте, но только «задним числом» - во время проверки по ПГС.

Отсюда понятно, что если ТО проводится фиктивно или с недостаточной периодичностью, то в какой-то момент это может привести к катастрофе. Но в том-то и беда, что определение необходимой периодичности ТО является большой проблемой по причине возможного скрытого восстановления чувствительности датчиков. По той же причине пользователь может по результатам промышленных испытаний выбрать, на первый взгляд, стабильно работающий прибор, не подозревая о том, что он совершенно бесполезен при эксплуатации в условиях его производства. Эти вопросы согласно ГОСТ Р 52350.29.2-2010 являются ключевыми для обеспечения безопасности. Еще одним ключевым вопросом в российских условиях является сильная зависимость уровня безопасности от «человеческого фактора», действующего при эксплуатации и обслуживании газоанализаторов.

В данной статье предлагаются способы решения указанных вопросов, основанные на результатах исследований, проведенных ЗАО «ГАЛУС».

Цель исследований - оценить степень влияния отравляющих веществ на датчики, определить действительные масштабы проблемы и способы её решения. В качестве каталитического «яда» использовался сероводород. Выбор отравляющего вещества продиктован следующими соображениями.

Во-первых, как известно, в п. 5.4.24 ГОСТ Р 52350.29.1-2010 [2] предусматривается испытание газоанализаторов группы I (предназначенных для шахт) на устойчивость к воздействию отравляющих веществ. Испытание осуществляется путем подачи на газоанализатор в течение 40 мин газовой смеси, включающей в себя метан с концентрацией 1 об. доля (22,7 % НКПР) и отравляющее вещество гексаметилдисилоксан с концентрацией 10 ppm. При этом отклонение показаний газоанализатора не должно превышать $\pm 0,2$ об.% метана (около $\pm 4,5$ % НКПР). Выбор указанного отравляющего вещества можно объяснить тем, что оно вызывает достаточно заметное снижение чувствительности большинства термокаталитических сенсоров уже в течение первого часа воздействия, а при концентрациях 20 ppm и выше может вызывать их необратимую деградацию. Такое вещество идеально подходит как тест на «живучесть» сенсоров, однако для исследовательских задач, на наш взгляд, целесообразно использовать отравляющий компонент, выделяющийся на конкретном производстве, или, в случае возникновения проблем с приготовлением смеси, компонент, входящий в состав распространенных газоздушных ПГС, например, сероводород. В этом случае испытания могут проводиться силами персонала предприятия. Кроме того, сероводород не вызывает в большинстве случаев необратимой деградации датчиков, то есть испытания

можно проводить длительное время и сравнивать датчики не только по степени отравления, но и по восстановительной способности.

Во-вторых, сероводород является постоянным «спутником» горючих газов на многих объектах, таких как калийные рудники, канализационные сети, колодцы, химические, текстильные, кожевенные производства. При этом содержание сероводорода на ряде объектов может значительно превышать (в 13-16 раз) предельно-допустимую концентрацию (ПДК).

Исследования проводились с использованием аппаратно-программного комплекса «Безопасная шахта» [3]. Для экспериментов были взяты датчики ЗАО «ГАЛУС» с чувствительными элементами (ЧЭ) стороннего производителя и с ЧЭ собственного производства. Использовались алгоритмы работы датчиков, которые можно задать с помощью газоанализаторов типа ИКГ (переносных - ИКГ-6М и стационарных - ИКГ-9) [4].

Наглядный пример по результатам исследований представлен на рис. 1, более углубленный анализ можно сделать на основании рис. 2...6.

На рис. 1 показана динамика занижения показаний прибора при подаче газозвушной смеси, содержащей метан с концентрацией 20 % НКПР и сероводород с концентрацией 1 ПДК. Как можно видеть из рисунка, за 34 минуты подачи на датчик с ЧЭ стороннего производителя метано-сероводородной смеси показания прибора упали до 3 % НКПР при реальной концентрации метана 20 % НКПР. То есть через полчаса работы датчик практически полностью перестал реагировать на горючий газ.



Рис. 1. Пример занижения показаний газоанализатора при подаче газозвушной смеси, содержащей метан (20 % НКПР) и сероводород (1 ПДК).

На рис. 2 и 3 в одной плоскости показаны результаты исследований датчиков с ЧЭ двух тех же производителей. Приведены зависимости для наиболее типичных образцов. Рис. 2 соответствует импульсному питанию датчиков, рис. 3 – постоянному питанию.

Следует пояснить, что импульсное питание двухкомпонентного датчика газоанализатора типа ИКГ используется для измерения концентраций метана и водорода с одинаковой погрешностью. Импульсное питание может применяться и в однокомпонентных приборах.

Начальные, нисходящие участки кривых на рис. 2 и 3 соответствуют подаче на датчик метано-сероводородной смеси, конечные, восходящие участки соответствуют режиму корректировки приборов с использованием ПГС метан-воздух. При этом:

- красные линии соответствуют датчикам с ЧЭ стороннего производителя;
- синие линии соответствуют датчикам с ЧЭ производства ЗАО «ГАЛУС».

По левой оси отложены показания приборов в % НКПР, по правой оси – значения коэффициента чувствительности в мВ/% НКПР.

Сплошными линиями показаны отклонения показаний приборов, пунктирными линиями – соответствующие изменения коэффициентов чувствительности датчиков.

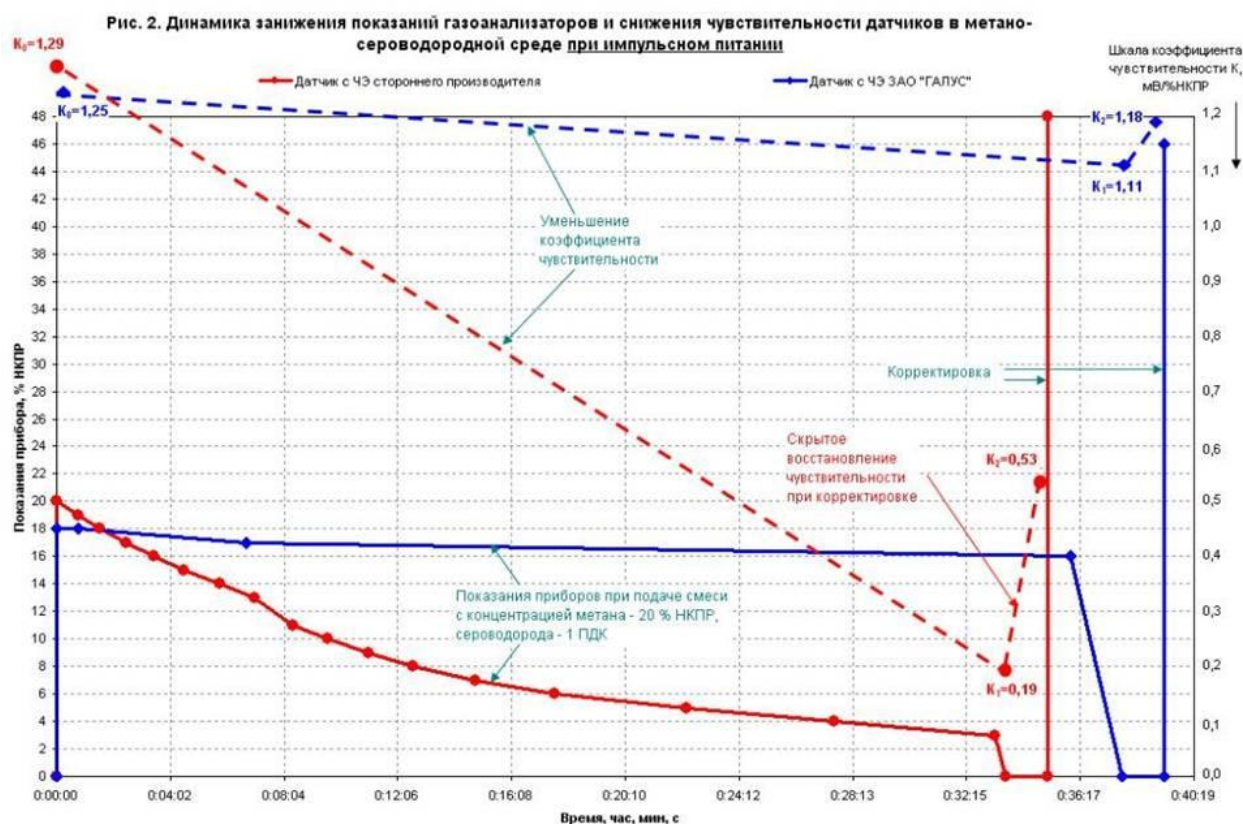


Рис. 2. Динамика занижения показаний и снижения чувствительности датчиков в сероводородной среде при импульсном питании.

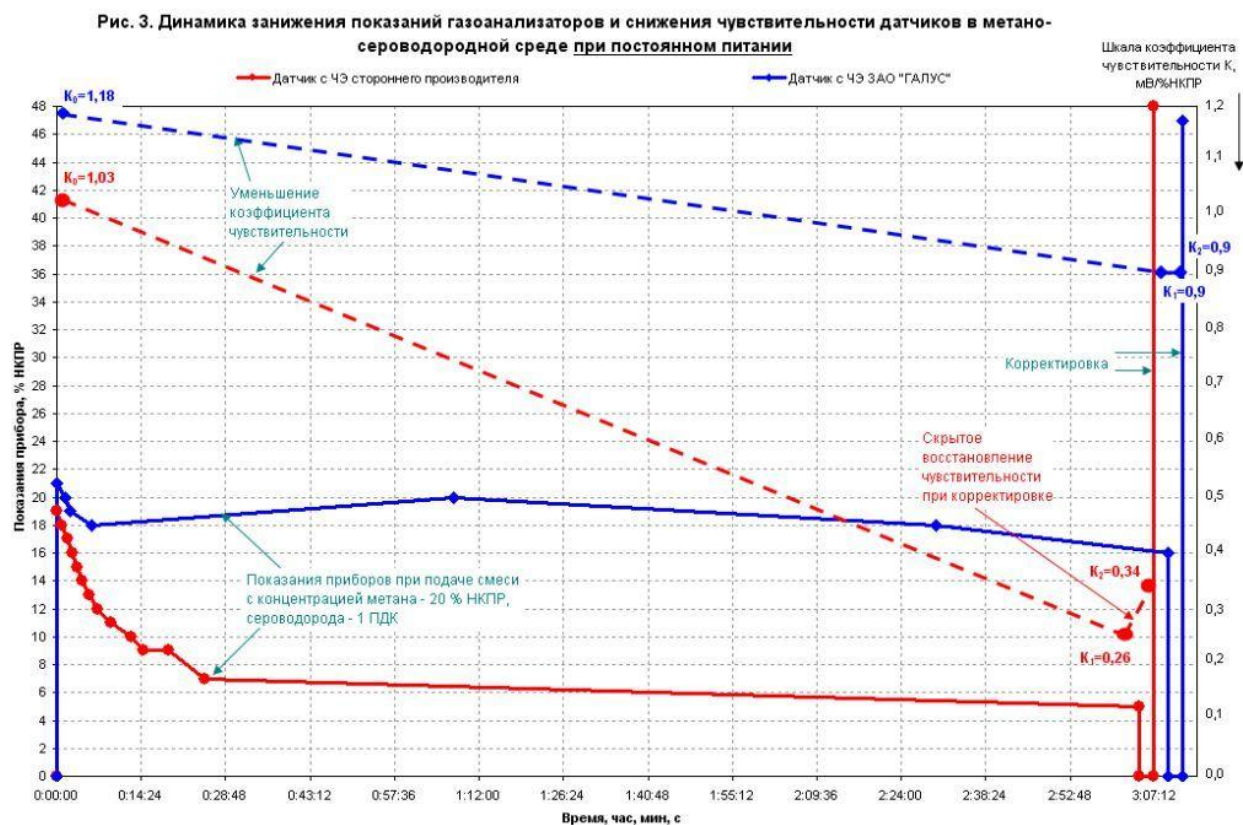


Рис. 3. Динамика занижения показаний и снижения чувствительности датчиков в сероводородной среде при постоянном питании.

По рисункам 2 и 3 можно сделать следующие выводы.

При постоянном питании датчиков (рис. 3) процесс снижения их чувствительности происходит менее интенсивно, чем при импульсном питании (рис. 2). Такой же эффект наблюдается при уменьшении содержания метана в смеси с 20 % НКПР до 10 % НКПР. Однако кардинально это ничего не меняет.

В то же время из рис. 2 видно, что процесс снижения чувствительности датчика с ЧЭ ЗАО «ГАЛУС», протекает достаточно медленно даже при импульсном питании. При воздействии на датчик метано-сероводородной среды в течение получасового интервала показания прибора остаются в пределах допустимой основной абсолютной погрешности (отклонение составляет 4 % НКПР). При постоянном питании датчик ведет себя еще более стабильно (рис. 3).

Интересно, что снижение чувствительности датчиков по водороду не наблюдается.

Исследования показали, что в процессе корректировки отравленного датчика с ЧЭ стороннего производителя происходит существенное скрытое восстановление его чувствительности под воздействием метано-воздушной ПГС. Из рис. 2 видно, что коэффициент чувствительности вырос при подаче ПГС с 0,19 до 0,53. Однако персонал предприятия при корректировке может определить только «восстановленное» значение

– 0,53, то есть опасность представляется заниженной почти в 3 раза, что влечёт за собой неправильную установку интервала между проверками газоанализаторов по ПГС и, соответственно, снижение уровня безопасности.

До сих пор мы обсуждали результаты исследований при концентрации сероводорода 1 ПДК. Однако в реальных условиях его содержание в течение продолжительного времени может быть ниже 1 ПДК. На рис. 4 показана динамика занижения показаний газоанализаторов при подаче смесей с небольшим содержанием сероводорода: 0,1 ПДК и 0,5 ПДК. Концентрация метана в обоих случаях составляла 10 % НКПР, питание – импульсное. Приведены результаты эксперимента для наиболее типичных образцов датчиков тех же двух производителей, из которых можно сделать вывод о том, что проблема безопасности существует и при весьма низких, «следовых» концентрациях отравляющих газов. Так, при содержании сероводорода всего 0,1 ПДК газоанализатор уже по истечении 40 минут может вдвое занижать показания.

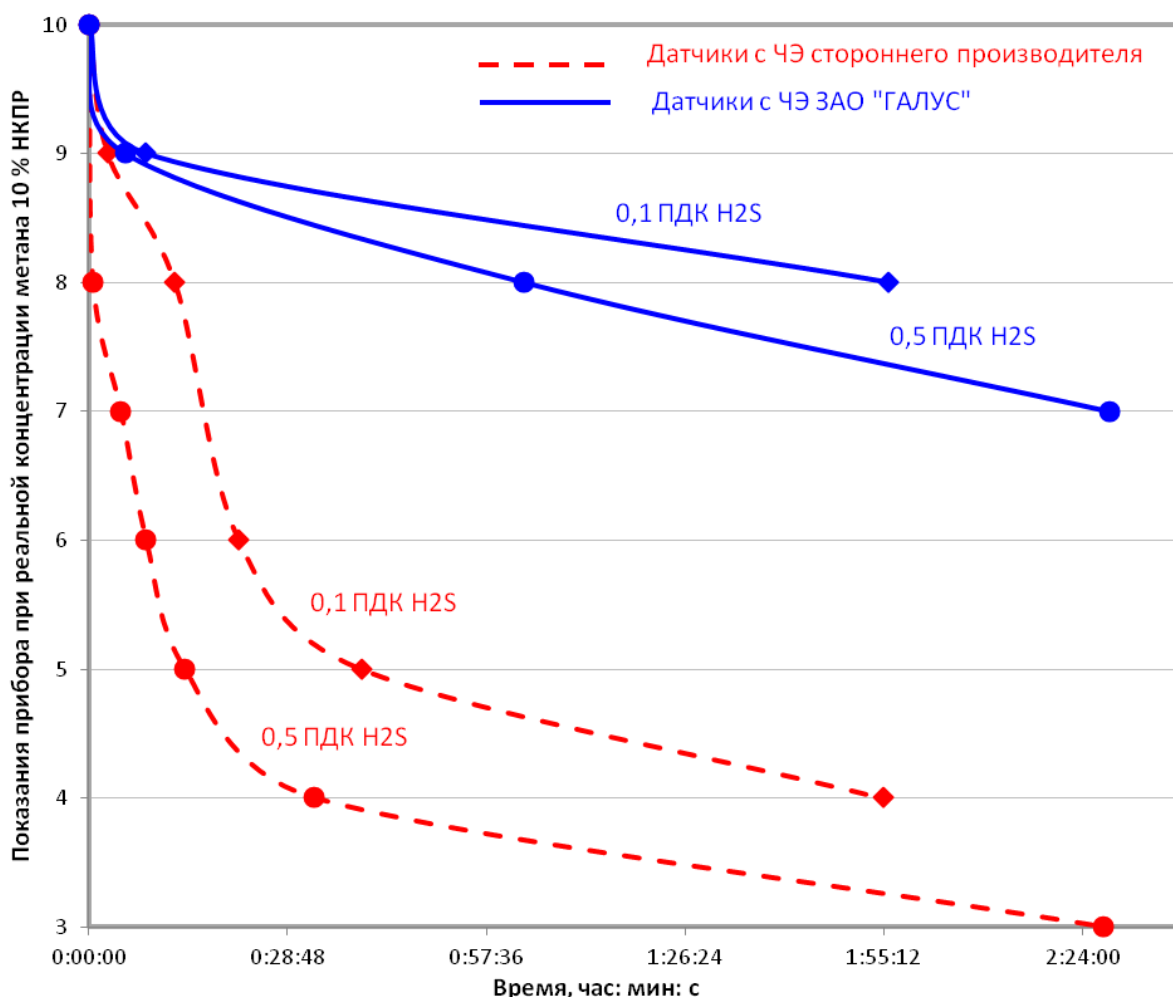


Рис. 4. Динамика занижения показаний газоанализаторов при низких концентрациях сероводорода (0,1 и 0,5 ПДК), содержании метана в смеси 10 % НКПР и импульсном питании датчиков.

Помимо стабильности важной характеристикой датчиков является срок службы. Для оценки этого параметра была проанализирована динамика снижения чувствительности датчиков при травлении сероводородом с концентрациями от 1 до 4 ПДК (без метана) и процесс её восстановления. Восстановление чувствительности производилось тремя способами: путем выключения приборов на ночь или на несколько суток (основной способ), путем подачи метана и с помощью обдува датчика. Продолжительность наблюдения составила около одного месяца (рис. 5, 6).

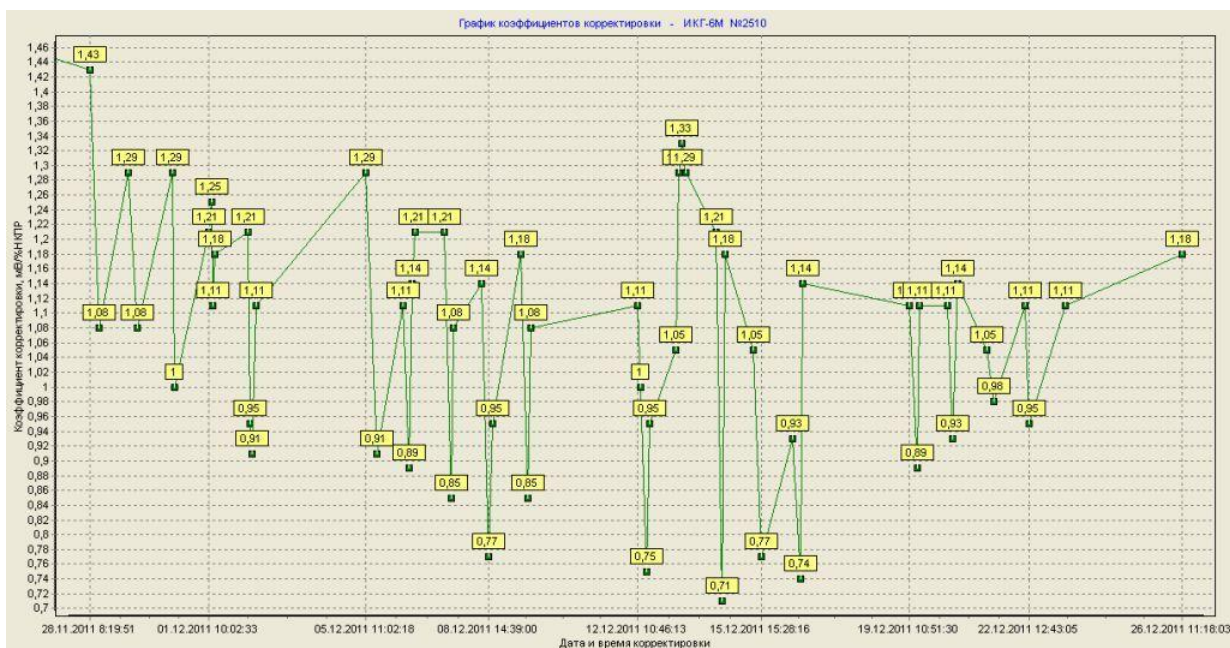


Рис. 5. Снижение чувствительности при травлении сероводородом (без метана) и её восстановление для датчика с ЧЭ стороннего производителя.

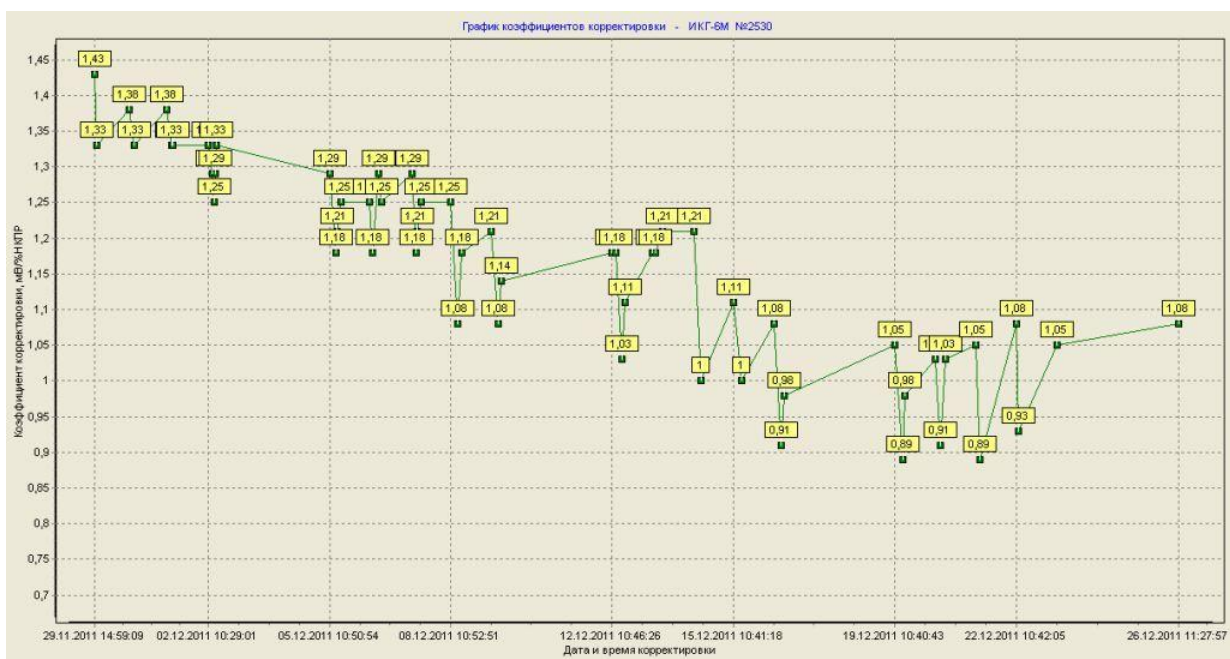


Рис. 6. Снижение чувствительности при травлении сероводородом (без метана) и её восстановление для датчика с ЧЭ ЗАО «ГАЛУС».

Интерполяция процессов позволяет оценить срок службы датчиков в агрессивных условиях интервалом не менее 6 месяцев, как с ЧЭ стороннего производителя, так и с ЧЭ ЗАО «ГАЛУС». При этом скачки чувствительности для датчиков с ЧЭ ЗАО «ГАЛУС» имеют гораздо меньшую амплитуду.

Рис. 5 также дает представление о масштабе проблемы. Точки максимума на графике соответствуют корректной работе прибора, а точки минимума есть не что иное, как скрытые отклонения показаний во время эксплуатации газоанализаторов на объекте. Получается, что даже при ежедневных корректировках приборов их показания на объекте могут постоянно занижаться в 1,5 – 2 раза, что представляет серьезную скрытую опасность. С этой точки зрения прибор с характеристикой, показанной на рис. 6, обеспечивает более высокий уровень безопасности. Это очень важно понимать при выборе газоанализаторов, ведь паспортные характеристики приборов, для которых построены зависимости на рис. 5 и 6, абсолютно одинаковы.

Следует заметить, что эффект занижения показаний газоанализаторов при воздействии отравляющих газов возможно компенсировать алгоритмическими методами. Существуют алгоритмы, позволяющие осуществлять автоматическую коррекцию показаний приборов в процессе их работы на объекте. Ресурс таких методов необходимо уточнять.

Таким образом, становится очевидным, что при наличии на объекте отравляющих газов промышленные испытания газоанализаторов не позволяют определить пригодность того или иного прибора для конкретного производства и оценить интервал между его проверками по ПГС. Более того, велика вероятность серьезных ошибок, так как ЧЭ различных производителей при одинаковых паспортных характеристиках могут кардинально отличаться в части восприимчивости к каталитическим «ядам» и способности к скрытому восстановлению.

Необходимо отметить, что в случае применения сменных фильтров на сероводород и меркаптаны в стационарных газоанализаторах ИКГ-9 имеет место стабилизация чувствительности датчиков в течение не менее 6-12 месяцев в зависимости от концентрации отравляющих веществ. Это наиболее эффективный способ защиты сенсоров в приборах с принудительным пробозабором и одновременно аргумент в пользу применения газоанализаторов с принудительной аспирацией для измерения содержания горючих газов в агрессивной среде.

Исходя из сказанного, предлагается проводить лабораторные испытания газоанализаторов и сорбирующих фильтров, взяв за основу методику, описанную в настоящей статье, и по результатам таких испытаний:

определять и уточнять интервал между проверками по ПГС и корректировками газоанализаторов каждого типа;

решать вопрос о допуске новых газоанализаторов к промышленным испытаниям.

Однако, как указывалось выше, помимо технических факторов на безопасность существенно влияет «человеческий фактор» при обслуживании приборов. Нередко встречаются случаи фиктивного заполнения журналов проверок по ПГС и корректировок, несвоевременная замена фильтров, аккумуляторов и другие нарушения правил ТО. К этому следует добавить действие «человеческого фактора» уже в процессе эксплуатации газоанализаторов. С целью выполнения плана любой ценой персонал может блокировать газовую защиту, перекрывать или ограничивать доступ пробы к датчику и совершать другие злонамеренные действия. В результате на предприятии может иметь место крайне низкий уровень безопасности при внешнем благополучии.

Поэтому второе наше предложение направлено на минимизацию «человеческого фактора» и заключается в следующем:

автоматизировать процессы диагностики, проверки по ПГС, корректировки газоанализаторов, считывания информации из их памяти и памяти автоматизированных стендов в единую базу;

на основе обработки накопленных данных и событий выявлять злонамеренные и ошибочные действия персонала, а также осуществлять анализ массива информации в интересах различных служб.

Данное предложение реализовано на базе аппаратно-программного комплекса «Безопасная шахта» [2].

Выводы

1. Одним из главных критериев при выборе термokatалитических газоанализаторов горючих газов должна быть их устойчивость к отравлению каталитическими «ядами».

Компетентное ТО газоанализаторов является одним из главных факторов безопасности.

Для выбора газоанализаторов, а также для определения и уточнения периодичности проверок по ПГС и корректировок приборов необходимо проводить лабораторные испытания на их устойчивость к отравлению, например по методике, предложенной в настоящей статье. В качестве отравляющего вещества при таких испытаниях рекомендуется использовать сероводород.

2. Стабильность работы датчиков при воздействии отравляющих веществ может обеспечиваться как технологическими, так и алгоритмическими методами, а также с помощью фильтров. Сорбирующие фильтры ЗАО «ГАЛУС» обеспечивают полную защиту датчика от воздействия сероводорода в течение 6-12 месяцев и, таким образом, «снимают» проблему отравления в случае использования газоанализаторов с принудительным пробозабором.

3. Безопасность не может быть обеспечена только путем грамотного решения технических вопросов. Необходимо минимизировать действие «человеческого фактора» в процессе ТО и эксплуатации приборов с помощью аппаратно-программных средств.

Список использованных источников

1. ГОСТ Р 52350.29.2-2010 (МЭК 60079-29.2-2007). Взрывоопасные среды. Часть 29-2. Газоанализаторы. Требования к выбору, монтажу, применению и техническому обслуживанию газоанализаторов горючих газов и кислорода.
2. ГОСТ Р 52350.29.1-2010 (МЭК 60079-29.1-2007). Взрывоопасные среды. Часть 29-1. Газоанализаторы. Общие технические требования и методы испытаний газоанализаторов горючих газов.
3. Казаков А.П., Белов А.Н., Первушин И.А. Папченко А.Ю., Гилёв О.А. Комплекс для автоматизированного обслуживания газоанализаторов - важнейший ресурс обеспечения безопасности. - Горный журнал, № 2, 2012, с. 62-64.
4. Казаков А.П., Белов А.Н. Двухкомпонентные газоанализаторы с одним термодатчиком для взрывоопасных производств. - Безопасность труда в промышленности, № 4, 2005, с. 46-47.