ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1979

Seria: ENERGETYKA z. 71 Nr kol. 599

Ewald WYSTEMP

Instytut Techniki Cieplnej

Andrzej KAJFOSZ

Zakład Kotłów i Wytwornic Pary

RADIOMETRYCZNA METODA POMIARU WILGOTNOŚCI GAZÓW

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych pomiarów wilgotności powietrza przy użyciu prototypu higrometru spektometrycznego, przewidzianego do badań spalin i gazów przemysłowych.

1. WSTĘP

Przy bilansowaniu energii i materii w procesach chemicznych (spalanie, odgazowanie i inne), jak również przy bilansowaniu procesu suszenia ciał stałych, niezbędna jest znajomość stopnia zawilgocenia fazy gazowej.

Zastosowanie powszechnie znanych wilgotnościomierzy (psychrometry: Augusta, termoelektryczny) w tych przypadkach ograniczone jest wieloma względami. Główną przeszkodą do ich stosowania jest ograniczenie temperaturowe. Przyrządy te, jak wiadomo, można stosować w temperaturze nie przekraczającej 70°C. Również stosowanie przyrządów elektrochemicznych jest ograniczone tymi samymi względami. Ponadto obie te grupy aparatów cechuje stosunkowo dość duża bezwładność wskazań. Dlatego też do pomiarów stopnia zawilżenia spalin z pieców o dużym zawilgoceniu gazów nie można zastosować wyżej wspomnianych metod ze względu na wysoką temperaturę spalin. To samo dotyczy metod absorpcyjnych wyznaczania stopnia zawilżenia gazów. Obniżanie temperatury spalin nie usunie trudności pomiarowych z uwagi na wykraplanie się pary wodnej.

Również zastosowanie opracowanego w Instytucie Techniki Cieplnej prototypu przyrządu wykorzystującego pomiar ciśnienia parcjalnego wykroplonej pary jest ograniczone tylko do przypadków, gdy spaliny nie zawierają ciężkich węglowodorów, podlegających również wykropleniu, przy schładzaniu badanej próbki gazu.

Powyższe względy skłaniają do poszukiwania innych bardziej uniwersalnych metod pomiarowych, które można by zaadoptować do badań gazów w wysokiej temperaturze w procesach prowadzonych przy ciśnieniu otoczenia. Jedną z takich metod wydaje się być metoda radiometryczna, oparta na wykorzystaniu zjawiska rezonansu między promieniowaniem infraczerwonym a czą-

steczkami H_2O, zawartymi w gazach. Jej uniwersalność polega przede wszystkim na tym, iż nie zachodzi potrzeba obniżania temperatury badanych gazów.

2. ISTOTA METODY RADIOMETRYCZNEJ

Istota metody radiometrycznej, jak już wyżej wspomniano, polega na wykorzystaniu zjawiska rezonansu pomiędzy cząsteczkami pary wodnej a promieniowaniem podczerwonym.

Dobrze wiadomo, że jeśli promieniowanie podczerwone, posiadające ciągłe widmo częstotliwości, pada na cząsteczkę, to zawsze w widmie tego promieniowania znajdą się także częstotliwości, które odpowiadają charakterystycznym drganiom własnym danej cząsteczki chemicznej. Między daną cząsteczką a odpowiednią składową promieniowania zachodzi wówczas rezonans i energia promieniowania zostaje zaabsorbowana. (Wskutek zderzeń z innymi cząsteczkami energia ta z kolei ulega rozproszeniu). W widmie powstają wtedy charakterystyczne pasma absorpcji. W ten sposób uzyskuje się widmo absorpcyjne danej substancji chemicznej.

Para wodna ma intensywne pasma absorpcji zarówno w bliskiej (0,94; 1,14; 1,38; 2,60; 320μ), jak i dalekiej podczerwieni (20μ). Maksimum pochłaniania dla pary wodnej w zakresie bliskiej podczerwieni przypada na długość fali $\lambda = 2{,}60\mu$. Dlatego tę długość fali wykorzystuje się w higrometrze spektrometrycznym.

W celu matematycznego określenia zagadnienia należy uwzględnić, że zachodzi prosta zależność między natężeniem (i) prądu wzmacniacza a natężeniem (I_λ) promieniowania padającego na detektor

$$i \sim I_\lambda . \tag{2.1}$$

Z drugiej zaś strony I_λ wiąże się z ciśnieniem cząsteczkowym pary wodnej p i drogą optyczną x w sposób następujący

$$I_\lambda = I_{\lambda o}\, e^{-k_\lambda \cdot p_p \cdot x}, \tag{2.2}$$

gdzie k_λ jest stałą pochłaniania dla długości fali λ .

Na bazie powyższych relacji łatwo można znaleźć następujący związek

$$p_p = \frac{\ln \frac{i_o}{i}}{k_\lambda \cdot x}. \tag{2.3}$$

Celem pomiaru jest wyznaczenie stopnia zawilżenia badanego gazu

$$x_z = \frac{p_p}{p - p_p}. \tag{2.4}$$

Po zastosowaniu równania (2.3) powyższy wzór przyjmie postać

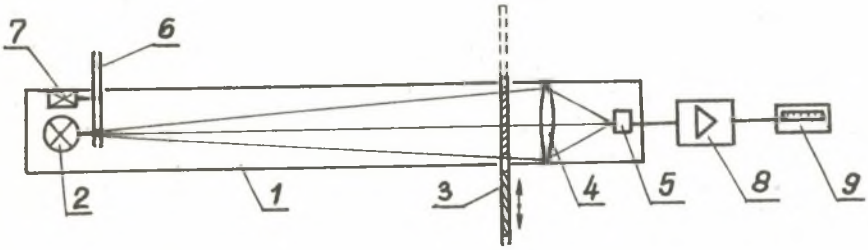
$$X_z = \frac{\ln \frac{i_o}{i}}{p.x.k_\lambda - \ln \frac{i_o}{i}} \tag{2.5}$$

Dla konkretnego aparatu wielkość $x = 1$ jest wielkością stałą podobnie, jak k_λ oraz i_o. Zatem z równania (2.5) można obliczyć wielkość molowego stopnia zawilżenia gazu X_z, po zmierzeniu ciśnienia p i natężenia prądu i.

3. SCHEMAT HIGROMETRU SPEKTROMETRYCZNEGO

Ogólnie higrometry działające na zasadzie promieniowania podczerwonego składają się ze źródła promieniowania, monochromotora lub filtru, detektora promieniowania oraz układu pomiarowego. Jednocześnie mogą to być higrometry jednowiązkowe lub dwuwiązkowe.

W higrometrze dwuwiązkowym (prezentowanym) wykorzystuje się dwie długości fal, z których jedna znajduje się w paśmie absorpcji wodnej, druga zaś (o krótszej długości fali) nie jest absorbowana. Schemat takiego higrometru przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Schemat higrometru spektrometrycznego

1) kuweta pomiarowa, 2) żarówka (źródło promieniowania podczerwonego), 3) przesuwne filtry monochromatyczne, 4) soczewka skupiająca, 5) detektor podczerwieni, 6) i 7) silnik z tarczą do strumienia energii promienistej, 8) wzmacniacz prądu zmiennego, 9) miernik

4. WYNIKI WSTĘPNYCH POMIARÓW WILGOTNOŚCI GAZÓW ORAZ ICH ANALIZA

Po wykalibrowaniu aparatu wykonano szereg wstępnych pomiarów zawilgocenia powietrza. Równocześnie, dla porównania, wykonano pomiary za pomocą wilgotnościomierza elektrochemicznego typu WEB 1. Otrzymane wyniki zestawiono odpowiednio w tabeli 4.1 oraz tabeli 4.2.

Tablica 4.1

Wyniki pomiarów wilgotności gazu wykonane higrometrem typu WEB 1

Warunki umowne: p = 1 bar, Tu = 239 K

Lp.	P_{ot}	T	X_v	X_{zpom}	X''_z	d_1
	bar	K	$\frac{g\ H_2O}{um^3}$	$\frac{kmol\ H_2O}{kmol\ g\ s}$	$\frac{kmol\ H_2O}{kmol\ g\ s}$	
1	2	3	4	5	6	7
1	0,9953	276,56	6,4	0,00797	0,00808	-0,01361
2	0,9953	276,56	6,5	0,00809	0,00808	+0,00124
3	0,9953	277,71	6,6	0,00822	0,00830	-0,00964
4	0,9953	277,23	6,9	0,00859	0,00861	-0,00232
5	0,9953	276,91	6,8	0,00847	0,00842	+0,00594
6	0,9953	277,20	6,8	0,00847	0,00859	-0,01397
7	0,9953	277,20	7,0	0,00871	0,00859	+0,01397
8	0,9953	277,23	6,9	0,00859	0,00861	-0,00232
9	0,9948	282,88	10,3	0,01282	0,01276	+0,00470
10	0,9948	284,73	11,1	0,01382	0,01405	-0,01637
11	0,0048	283,91	10,8	0,01345	0,01333	+0,00900
12	0,9948	281,99	9,4	0,01170	0,01172	-0,00171
13	0,9948	280,71	8,8	0,01096	0,01076	+0,01859
14	0,9948	279,34	7,9	0,00983	0,00980	+0,00306
15	0,9948	278,93	7,6	0,00946	0,00953	-0,00734
16	0,9948	279,46	8,0	0,00996	0,00988	+0,00810
17	0,9948	282,93	10,0	0,01245	0,01248	-0,00240
18	0,9938	285,75	12,3	0,01531	0,01502	+0,01931
19	0,9938	287,54	13,6	0,01693	0,01685	+0,00477
20	0,9938	286,47	12,8	0,01594	0,01574	+0,01271
21	0,9938	286,06	12,4	0,01544	0,01532	+0,00783
22	0,9938	284,39	11,3	0,01407	0,01375	+0,02327
23	0,9938	283,58	10,5	0,01307	0,01304	+0,00230
24	1,0174	277,18	6,5	0,00809	0,00825	-0,01939
25	1,0174	279,21	7,6	0,00946	0,00950	-0,04210
26	1,0174	278,95	7,6	0,00946	0,00933	+0,01393

cd. tablicy 4.1

1	2	3	4	5	6	7
27	1,0174	279,23	7,7	0,00959	0,00951	+0,00841
28	1,0174	279,48	7,7	0,00959	0,00968	-0,00930
29	1,0174	295,28	21,3	0,02652	0,02650	+0,00075
30	1,0174	298,19	25,1	0,03125	0,03140	-0,00478
31	1,0174	299,18	27,0	0,03361	0,03324	+0,01113
32	1,0174	296,86	24	0,02988	0,02907	+0,02786
33	1,0174	296,18	21,3	0,02652	0,02650	+0,00075
34	1,0174	291,34	16,7	0,02079	0,02089	-0,00479
35	1,0174	291,73	17,6	0,02191	0,02139	+0,02431
36						
37	1,0051	290,87	16,2	0,02017	0,02024	-0,00346
38	1,0051	289,24	15,6	0,01942	0,01927	+0,00778
39	1,0051	286,44	12,5	0,01556	0,01553	+0,00193
40	1,0051	286,63	12,8	0,01594	0,01572	+0,01399
41	1,0051	278,44	7,2	0,00896	0,00912	-0,01754
42	1,0051	279,31	7,7	0,00959	0,00968	-0,00930
43	1,0051	279,77	8	0,01008	0,00999	+0,00901
44	1,0051	283,45	10,4	0,01295	0,01278	+0,01330
45	1,0051	286,44	12,5	0,01556	0,01553	+0,00193
46	1,0051	285,75	12,2	0,01519	0,01486	+0,02221
47	0,9968	284,38	11,1	0,01382	0,01370	+0,00875
48	0,9968	283,76	10,7	0,01332	0,01316	+0,01216
49	0,9968	283,09	10,1	0,01257	0,01258	-0,00079
50	0,9968	282,47	9,8	0,01220	0,01208	+0,00993
51	0,9968	281,64	9,2	0,01145	0,01143	+0,00175

Tablica 4.2

Wyniki pomiarów wilgotności gazu wykonane higrometrem spektrometrycznym

Lp.	P_{ot}	T_g	i	X_p	X''	d_2
	bar	K	μA	$\frac{kmol\ H_2O}{kmol\ g\ s}$	$\frac{kmol\ H_2O}{kmol\ g\ s}$	
1	2	3	4	5	6	7
1	0,9953	281,19	13,20	0,01097	0,01110	-0,01171
2	0,9953	280,99	13,20	0,01097	0,01096	+0,00091
3	0,9953	280,05	13,20	0,01097	0,01100	-0,00273
4	0,9953	288,39	11,00	0,01586	0,01563	+0,01471
5	0,9953	278,72	13,60	0,00935	0,00939	-0,00426
6	0,9953	289,12	9,94	0,01867	0,01858	+0,00484
7	1,0170	282,92	12,50	0,01216	0,01220	-0,00328
8	1,0170	282,72	12,50	0,01216	0,01204	+0,00997
9	1,0170	290,37	12,50	0,01955	0,01982	-0,01362
10	1,0170	285,75	12,35	0,01071	0,01469	+0,00136
11	1,0170	282,82	12,50	0,01216	0,01212	+0,00330
12	1,0170	284,05	12,06	0,01311	0,01313	-0,00152
13	1,0170	289,87	9,59	0,01923	0,01908	+0,00786
14	1,0170	295,21	7,36	0,02646	0,02640	+0,00227
15	1,0170	289,12	9,94	0,01826	0,01820	+0,00329
16	1,0170	293,92	7,81	0,02480	0,02444	+0,01473
17	0,9970	294,11	7,81	0,02532	0,02520	+0,00476
18	0,9970	294,25	7,81	0,02532	0,02542	-0,00394
19	0,9970	295,83	7,10	0,02803	0,02782	+0,00755
20	0,9970	297,66	6,37	0,03112	0,03107	+0,00161
21	0,9970	292,10	8,61	0,02263	0,02231	+0,01434
22	0,9970	292,32	8,61	0,02263	0,02261	+0,00088
23	0,9970	292,19	8,6	0,02263	0,02243	+0,00892
24	1,0048	292,83	8,30	0,02345	0,02315	+0,01296
25	1,0048	296,58	6,85	0,02882	0,02895	-0,00449
26	1,0048	297,66	6,37	0,03086	0,03083	+0,00097
27	1,0048	297,66	6,07	0,03093	0,03084	+0,00292

cd. tablicy 4.2

1	2	3	4	5	6	7
28	1,0048	298,22	6,85	0,03206	0,03184	+0,00691
29	1,0048	298,23	5,71	0,03395	0,03407	-0,00352
30	1,0048	300,97	5,13	0,03706	0,03724	-0,00483
31	1,0048	300,13	5,38	0,03567	0,03552	+0,00422
32	1,0048	300,20	4,60	0,03581	0,03566	+0,00420
33	1,0048	305,56	3,53	0,04801	0,04792	+0,00188
34	1,0048	301,78	4,83	0,03880	0,03898	-0,00462
35	1,0081	301,67	4,83	0,03880	0,03862	+0,00466
36	1,0081	299,28	5,71	0,03395	0,03373	+0,00652
37	1,0081	303,38	4,23	0,04252	0,04243	+0,00212
38	1,0081	301,50	4,83	0,03880	0,03880	+0,01438
39	1,0081	300,78	5,13	0,03706	0,03673	+0,00898
40	1,0081	301,78	4,83	0,03867	0,03885	-0,00463
41	1,0081	303,36	4,18	0,04287	0,04239	+0,01132
42	1,0081	303,05	3,53	0,04192	0,04167	+0,00600
43	1,0081	304,68	3,75	0,04572	0,04556	+0,00351
44	1,0081	304,88	3,53	0,04584	0,04605	-0,00456
45	1,0081	305,61	3,53	0,04801	0,04790	+0,00230
46	0,9990	307,17	3,05	0,05268	0,05247	+0,00400
47	0,9990	311,86	1,96	0,06651	0,06683	-0,00479
48	0,9990	310,98	2,10	0,06423	0,06394	+0,00453
49	0,9990	309,46	2,49	0,05896	0,05916	-0,00338
50	0,9990	310,97	2,10	0,06423	0,06391	+0,00499
51	0,9990	324,71	0,39	0,12136	0,12177	-0,00337
52	0,9990	311,66	1,96	0,06651	0,06619	+0,00483
53	0,9990	315,51	0,98	0,07982	0,07998	-0,00200

Wyrażając stan gazu wilgotnego molowym stopniem zawilżenia

$$X_z = \frac{p_p}{p - p_p}, \tag{4.1}$$

w którym wielkości p i p_p są ciśnieniem otoczenia i ciśnieniem składnikowym pary wodnej. Wyniki pomiarów stopnia zawilżenia gazu wykonanych higrometrem elektrochemicznym wyrażają się stopniem zawilżenia X_v o wymiarze g H_2O na um^3 gazu suchego. Mnożąc zatem wielkość uzyskaną z pomiaru przez objętość molową $(Mv)u$ i dzieląc następnie przez masę drobinową wody M_{H_2O}, otrzymamy

$$X_z = \frac{(Mv)u}{1000\, M_{H_2O}}. \tag{4.2}$$

Z przyrównania prawych stron ostatnich dwóch równań otrzymuje się wzór na ciśnienie składnikowe

$$p_p = \frac{X_v}{1000 \frac{M_{H_2O}}{(Mv)u} + X_v} \tag{4.3}$$

lub

$$p_p = \frac{X_v}{803.213 + X_v} \cdot p \tag{4.3a}$$

Dla celów porównawczych otrzymane wartości X_z zestawiono w tablicach 4.1 i 4.2. W tablicach tych, dla obu metod, przedstawiono również błędy pomiarów d wyrażone wzorem

$$d = \frac{X_{zp} - X''_z}{X''_z}, \tag{4.4}$$

w którym X_{zp} oznacza wielkość mierzoną, a X_z odnosi się do stanu nasycenia w danej temperaturze.

W celu statystycznej analizy uzyskanych wyników dane zawarte w tablicach 4.1 i 4.2 zgrupowano w odpowiednie przedziały o danej liczebności. Tak pogrupowane dane zawarte są kolejno w tablicy 4.3 oraz tablicy 4.4.

Liczbową gęstość zmiennej losowej oblicza się zgodnie ze wzorem

$$g(d) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i} \cdot \frac{1}{\Delta d}. \tag{4.5}$$

Tablica 4.3

Higrometr elektrochemiczny

Klasa	Przedział	Liczebność przedziału	Gęstość zmiennej losowej
i	d_1; i-1; d_{1i}	n_i	$g(d_1)$
1	-0,020 -0,015	3	12
2	-0,015 -0,010	2	8
3	-0,010 -0,005	4	16
4	-0,005 0,0000	9	36
5	0,0000 +0,005	10	40
6	+0,005 +0,010	9	36
7	+0,010 +0,015	7	28
8	+0,015 +0,020	2	8
9	+0,020 +0,025	3	12
10	+0,025 +0,030	1	4
		50	

Do obliczeń przyjęto Δd = 0,005

Tablica 4.4

Higrometr spektrometryczny

Klasa	Przedział	Liczebność przedziału	Gęstość zmiennej losowej
i	d_2 i-1; d_{2i}	n	$g(d_2)$
1	-0,015 -0,010	3	11,32
2	-0,005 0,0000	15	56,60
3	0,0000 +0,005	21	79,24
4	0,005 +0,010	8	30,19
5	0,010 +0,015	6	22,64
		53	

Do obliczeń przyjęto Δd = 0,005

Dla higrometru elektrochemicznego otrzyma się następujące wielkości:

- średnia arytmetyczna błędu względnego d_1, wyrażonego równaniem (4.4), wynosi

$$\bar{d}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} d_{1i}}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i} = \frac{+0,13355}{50} = +0,002671.$$

Standardowe odchylenie pojedynczej wartości d_1 (zmiennej losowej) jest

$$S_1 = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=m} (d_{1i} - \bar{d}_1)^2}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i - 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{0,00799329}{49}\right]^{1/2} = 0,012772,$$

zaś standardowe odchylenie średniej arytmetycznej wynosi

$$\bar{S}_1 = \frac{S_1}{\left[\sum_{i=1}^{i=m} n_i\right]^{1/2}} = \frac{0,012772}{50^{1/2}} = 0,001806.$$

Zatem za błąd względny δ_1 pomiaru można przyjąć wartość

$$\delta_1 = \bar{d}_1 \pm 3\,\bar{S}_1 = +0,002671 \pm 0,005418.$$

Natomiast dla higrometru spektrometrycznego otrzymano:

- średnią arytmetyczną wartość błędu względnego

$$\bar{d}_2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} d_{2i}}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i} = \frac{+0,133170}{53} = +0,002512.$$

Standardowe odchylenie pojedynczej wartości zmiennej losowej w tym przypadku jest

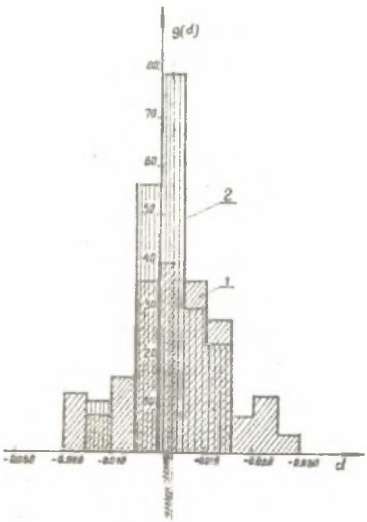
$$S_2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=m} (d_{2i} - \bar{d}_2)^2}{\sum_{i=1}^{i=m} n_i - 1}\right]^{1/2} = \left[\frac{0{,}00281002}{52}\right]^{1/2} = 0{,}007351,$$

zaś standardowe odchylenie średniej arytmetycznej wynosi

$$\bar{S}_2 = \frac{S_2}{\left[\sum_{i=1}^{i=m} n_i\right]^{1/2}} = \frac{0{,}007351}{53^{1/2}} = 0{,}001010.$$

Zatem za błąd względny δ_2 pomiaru można przyjąć wartości

$$\delta_2 = \bar{d}_2 \pm 3\,\bar{S}_2 = 0{,}002512 \pm 0{,}003030$$



Rys. 2. Histogramy wyników pomiaru wilgotności gazu

1) pomiary wykonane higrometrem spektrometrycznym, 2) pomiary wykonane higrometrem typu WEB 1

Z powyższych obliczeń widać, że wielkości średnie różnią się nieznacznie. Natomiast odchylenia standardowe, będące miarą rozrzutu, różnią się wyraźnie. Mniejszą wartość tego odchylenia wykazują pomiary wykonane przy pomocy higrometru spektrometrycznego.

Na podstawie uzyskanych wyników zbudowany został histogram przedstawiony na rysunku 2.

5. UWAGI I WNIOSKI KOŃCOWE

Wielką zaletą prezentowanego przyrządu jest jego mała bezwładność. Czas dziadziałania higrometru jest ograniczony jedynie przez bezwładność układu pomiarowego, ewentualnie rejestrującego, ponieważ część czujnikowa jest w zasadzie bezinercyjna. Ponadto metoda ta jest stosunkowo bardzo dokładna, co wynika z porównania przedstawionych wyników pomiarów w postaci tablic i histogramu.

LITERATURA

[1] Ochęduszko St.: Termodynamika Stosowana. WNT, Warszawa 1959.

[2] Łapiński M., Kostyrko K., Włodarski W.: Nowoczesne metody pomiaru i regulacji wilgotności. WNT, Warszawa 1965.

[3] Burakowski T., Giziński J., Sala A.: Promienniki podczerwieni. WNT, Warszawa 1970.

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВ

Р е з ю м е

В работе приведены результаты предварительных измерений атмосферной влажности с использованием спектрометрического гигрометра для исследования газов сгорания и промышленных газов.

A RADIOMETRIC MEASUREMENT METHOD OF MOISTURE OF GASES

S u m m a r y

Results of preliminary air moisture measurements by a prototype radiometric hygrometer have been presented. The device is conceived for investigation of industrial fumes and gases.