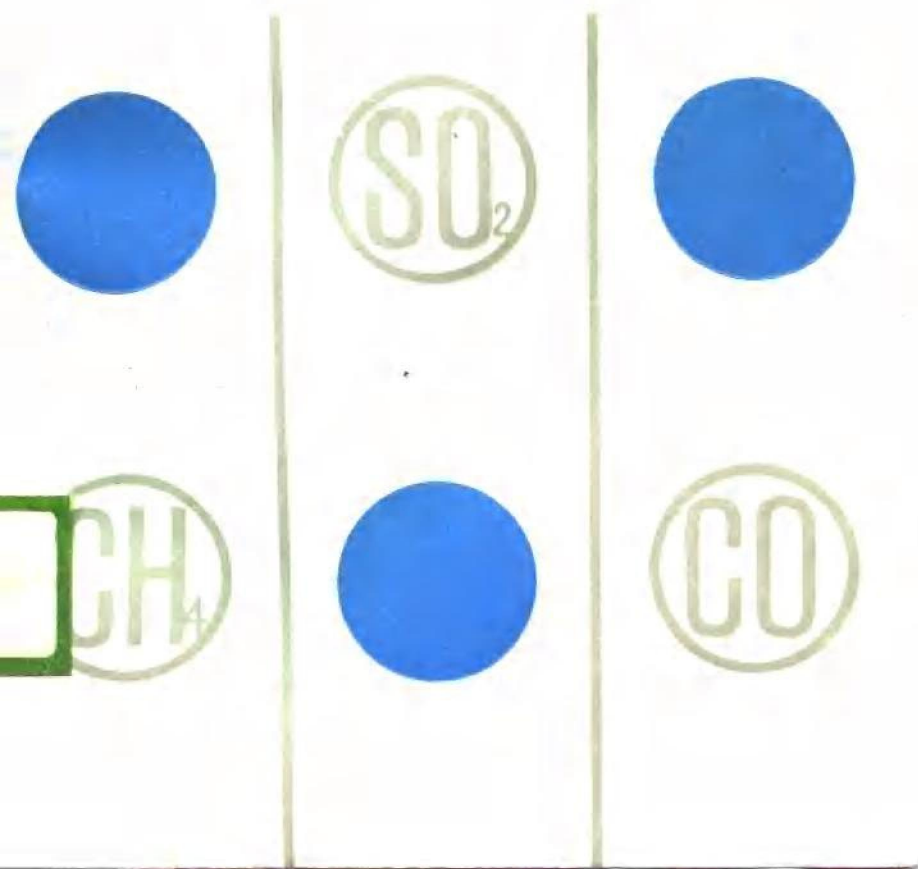


氧 分 析 器

在线分析仪表丛书

张乃燕 主编

化 学 工 业 出 版 社



内 容 提 要

《氧分析器》主要介绍磁性氧分析器和氧化锆氧分析器的原理、结构,并根据我国近年来引进的几种较典型的氧分析器,在电路、现场安装、使用、维护等几方面,作了较详细的分析和介绍,目的在于使读者在了解仪器的测量原理、结构、电路特点的基础上,掌握仪器的检修、维护知识,从而能正确使用,在各生产领域中发挥其应有的作用。

本书主要为从事仪表使用和维修的工程技术人员、技术工人所写,也可作为高等院校、中等专业学校的教学参考用书,对分析仪器制造行业的技术人员也不无参考价值。

本书由张乃燕(第一、二章)和魏正森(第三、四章、附录1~4)编写,由天津大学周昌震副教授审阅定稿。

在线分析仪表丛书

氧分析器

张乃燕 主编

责任编辑:陈逢阳

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

北京京辉印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₃₂ 印张10 插页3 字数220千字

1988年9月第1版 1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—1,850

ISBN7-5025-0173-8/UD 335

定 价2.50元

前 言

为了消化引进技术，总结在线成分分析仪表现场运行维护的经验，管好、用好在线分析仪表，普及在线分析仪表的理论和应用知识，提高分析仪表使用、维修及管理人员的技术水平，化学工业部化肥司组织有关高等院校的教师、研究院所和工厂的工程技术人员，在总结引进的大型化肥厂在线分析仪表运行经验的基础上，编写了这套《在线分析仪表丛书》。

《氧化析器》一书是《在线分析仪表丛书》的一个分册。

氧分析仪器在分析仪器中是较薄弱的一支。但随着工业的发展、技术的进步，特别是目前的节能、污染等课题的提出，对氧分析仪器的发展起了推动作用，在许多场合下，人们也逐渐认识到了分析氧含量的重要性。例如，对于燃烧过程的最佳燃料与空气比的控制，多年来一直是采用分析烟道气中的二氧化碳来完成的，实践证明：燃料不同，最佳控制时的二氧化碳含量也不同，这无疑给生产控制带来极大的不便。但是，如果用烟道气中的氧含量来控制最佳燃料与空气比，则对燃料的差异可不考虑。

氧分析器在化工、冶金、石油等生产流程中的应用已日渐增多，在需要控制氧含量的可燃、易爆场合及不可缺少一定氧含量的密闭场合，更需要氧分析器。目前，在环境保护、节约能源、生物医药、半导体制造等方面，氧分析器的

使用也出现了广阔的前途。

本书是根据我国引进的十三套大化肥装置中配套使用的氧分析器编写的，仅就磁性氧分析器及氧化锆氧分析器作些原理叙述，对一些有代表性仪器的电路作些分析，并对现场使用条件、安装和维护工作作了叙述，以期对使用者在了解仪器和使用维护上有所帮助，自然对分析仪器专业的学生、技术人员也不无参考价值。

本书共分四章，前两章介绍原理、典型电路，第三章为典型使用，第四章是典型仪器的安装与使用知识。

在本书编写过程中，四川维尼纶厂、湖北省化肥厂、燕山石化总公司前进化工厂，上海金山石化总厂涤纶厂、南京烷基苯厂、浙江镇海石油化工总厂合成氨厂、南化公司氮肥厂、南化公司化工研究院、化工部自动化研究所、苏州硫酸厂、南京分析仪器厂、四川仪表九厂、浙江大学化工系化工仪表教研室、大连工学院化工仪表及自动化教研室、南京栖霞山化肥厂、南京炼油厂、化工部第八设计院、四川石油管理局川东脱硫总厂、大庆石油化工会战指挥部、乌鲁木齐石化总厂化肥分厂、山西化肥厂、齐鲁公司第二化肥厂、沧州化肥厂、广州石油化工厂等单位，以及从事分析仪器现场工作的樊县圃、李德厚、程光仪、顾世超、易德君、杨嘉玲、郑保山、宋连铭、胡楼善等同志均为本书提供了大量资料、数据、图表，并为本书编写提出了许多宝贵意见和建议，在此谨表示衷心感谢。

为了读者阅读方便，对于原仪表电子线路图中的元件所采用的代号，均改为我国颁布的元件代号；原仪表说明书中所采用的计量单位，凡与我国规定使用的计量单位不一致的，均使用原来用的计量单位，但给出折算值或折算公式。

由于水平有限，错误和缺点在所难免，恳请读者批评指正。

编者

目 录

第一章 磁式氧分析器	1
第一节 氧气的磁特性	1
一、气体的磁特性	1
二、分类及应用	4
第二节 热磁式氧分析器	6
一、热磁对流	6
二、测量原理	11
三、内对流式热磁氧分析器	12
四、外对流式热磁氧分析器	37
第三节 磁力机械式氧分析器	65
一、测量原理	65
二、结构	68
三、特性	70
四、操作条件对测量的影响	71
五、典型仪器	72
第二章 氧化锆氧分析器	112
第一节 基本原理	113
一、氧化锆固体电解质	114
二、利用氧化锆测量氧含量的基本原理	118
三、氧浓差电池的特性	119
第二节 检测器	124
一、固体电解质元件	124
二、检测部件结构	125
三、使用条件	127
四、检测误差分析	129

第三节 测量电路	131
一、横河 ZO6 和山鹰 6711 氧分析器	131
二、W.O.M 型氧分析器	147
三、国产 GYB 型氧分析器	148
四、DH-6 型氧分析器	159
附录 1 氧分析器的误差	161
参考文献	166
第三章 氧分析器在工业生产中的典型应用	168
第一节 应用概况	168
第二节 氧分析器在尿素生产中的应用	170
一、氧分析器在年产 11 万吨尿素生产装置中的应用	171
二、氧分析器在大型尿素生产装置中的应用	177
第三节 氧分析器在深冷空气分离装置中的应用	182
第四节 氧分析器在锅炉燃烧系统的典型应用	189
一、燃烧效率及其影响因素	189
二、烟道气负压工作系统	195
三、烟道气正压工作系统	199
四、燃料为气和轻油的烟气取样和预处理装置	201
五、燃料为重油的烟气取样装置和预处理系统	208
六、氧化锆分析器在烟道气分析中的应用	213
第五节 氧分析器在石油化工生产中的典型应用	220
一、天然气制乙炔中氧的分析	220
二、对二甲苯氧化反应中氧的控制和联锁	224
第六节 氧分析器在硫酸生产中的应用	226
一、硫酸沸腾炉气的特点	226
二、高粉尘、高腐蚀炉气的取样和预处理装置	229
参考文献	236
第四章 典型仪器的安装、调校和维护	239
第一节 仪器的安装	239

一、取样及位置选择	239
二、仪器安装及环境要求	241
三、配管	242
四、配线	246
第二节 6392.23型热磁式氧分析器的调校和维护	247
一、开表前的准备和检查	248
二、零位和量程的调校	249
三、维护和检修	256
第三节 TM-3型热磁式氧分析器的调校	259
一、零位和量程调校	259
二、平衡放大器调整	263
三、热敏丝位置调整	265
第四节 7803G热磁氧分析器的使用 and 调校	267
第五节 OA137磁力机械式氧分析器的调校和维护	275
一、气样处理	275
二、校表前的检查	277
三、零位调校	280
四、量程调校	284
五、维护和常见故障分析	285
第六节 氧化锆分析器的调校和维护	287
一、投运前的检查和准备	288
二、零位和量程调校	291
三、维护和故障分析	292
附录2 燃烧节能计算	294
附录3 理论电势输出值表	304
附录4 部分国产氧分析器一览表	306
附录5 单位换算	310
参考文献	311

第一章 磁性氧分析器

氧气的许多物理性质与氮气十分相似，这就使得一些分析仪器，如热导式分析器不能发挥作用，因此，利用氧的顺磁性所制造的各种仪器，在目前分析混合氧中氧含量方面占有不可忽略的地位，它能满足微量氧和常量氧的各种测量要求。根据国内外情况，磁性氧分析器主要应用于以下几个方面。

（1）监视燃烧过程，保证燃烧效率。如在监视锅炉燃烧过程中，分析烟道气中剩余的氧含量，以控制燃料与空气的最佳比例。

（2）测定易燃、易爆气氛中的氧含量，以确保生产安全。

（3）分析氧的纯度。如在各种空分设备中用以分析氧或氮的纯度。

（4）研究动、植物的呼吸过程，用于医学及生物学等研究部门。

（5）用于密闭空间，如潜艇、矿井、隧道中的大气含氧量，确保人身安全。

总之，在一切氧的含量影响生产的产品质量和效率的场合，几乎都要使用磁性氧分析器。随着科学技术的不断发展，这种仪器还会不断扩大应用范围。

第一节 氧气的磁特性

一、气体的磁特性

1. 气体的磁特性

任何物质都具有一定的磁性，但它们的磁性大小、差异却十分悬殊。在磁场中，有的物质被吸引，有的被排斥，有的毫无反应，这就反映了物质磁性的差异。有些物质所以能被磁场吸引或排斥，是因为在外磁场作用下，该物质被磁化而产生一个附加磁场，这个附加磁场与外磁场作用的结果使物质被磁场吸引或排斥，如磁钢吸引铁块。对于另一些物质，在磁场中没有明显的上述一系列作用，如木头在磁场中，不能被磁化产生附加磁场，也就不会被磁场所吸引或排斥。

气体也同样具有磁性，而且，不同的气体所具有的磁性也有差异，因此，在外磁场作用下，表现也各不相同。

若外磁场强度为 H ，物质在此外磁场作用下被磁化而产生附加磁场，这个附加磁场的强度 H' ， H' 与 H 有正比关系：

$$\vec{H}' = 4\pi k \vec{H} \quad (1-1)$$

$$\text{且：} \quad J = k \vec{H} \quad (1-2)$$

式中： k ——物质的体积磁化率；

J ——物质的磁化强度。

这时物质中的磁感应强度 B 为：

$$\vec{B} = \vec{H} + \vec{H}' \quad (1-3)$$

综上关系，我们可知

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \vec{H} + 4\pi k \vec{H} \\ &= (1 + 4\pi k) \vec{H} \\ &= \mu \vec{H} \end{aligned} \quad (1-4)$$

从式(1-4)中我们看到，物质在外磁场中的磁感应强度与外磁场强度成正比，其比例系数为 μ ， μ 定义为物质的导磁率。 μ 与 k 的关系为：

$$\mu = 1 + 4\pi k$$

或
$$k = \frac{\mu - 1}{4\pi} \tag{1-5}$$

式 (1-5) 说明物质的体积磁化率 k 因导磁率 μ 的不同取值而不同。当 $\mu > 1$ 时, $k > 0$; 而当 $\mu < 1$ 时, $k < 0$, 表现出物质在磁特性上的质的差异。实验证明, 当物质的 $\mu > 1$ 、 $k > 0$ 时, 它们能被磁场所吸引, 这类物质或气体被称为顺磁性物质或顺磁性气体; 而对于 $\mu < 1$ 、 $k < 0$ 的物质, 在磁场中会被排斥, 我们称它们为逆磁性物质或逆磁性气体, 也就是说, 体积磁化率 k 表明了一种物质的磁特性。

一些常见气体在 0℃ 时的体积磁化率见表 1-1。

表 1-1 常见气体的体积磁化率(0℃)

气体名称	化学符号	$k \times 10^{-6}$ (C.G.S.M)	气体名称	化学符号	$k \times 10^{-6}$ (C.G.S.M)
氧	O ₂	+146	氦	He	-0.083
一氧化氮	NO	+53	氢	H ₂	-0.164
空 气	—	+30.8	氖	Ne	-0.32
二氧化氮	NO ₂	+9	氮	N ₂	-0.58
氧化亚氮	N ₂ O	+3	水蒸汽	H ₂ O	-0.58
乙 烯	C ₂ H ₄	+3	氯	Cl ₂	-0.6
乙 炔	C ₂ H ₂	+1	二氧化碳	CO ₂	-0.84
甲 烷	CH ₄	-1.8	氨	NH ₃	-0.84

从表 1-1 所列的数据中可以看到, 除一氧化氮外, 氧的体积磁化率较其他所有的气体高得多。因此, 利用磁特性来分析氧气几乎成了利用物理方法分析氧气的最有效方法, 而测量中引起干扰的就是一氧化氮。在一氧化氮存在时, 必须使用各种方法来消除它的干扰。

2. 混合气体的磁特性

几种彼此不进行化学反应的气体组成混合气体，这混合气体的体积磁化率 $k_{\text{混}}$ 可粗略地被认为是各组成气体体积磁化率的算术平均值，即：

$$k_{\text{混}} = \sum_{i=1}^m n_i k_i \quad (1-6)$$

式中： n_i —— i 气体的百分含量；

k_i —— i 气体的体积磁化率。

由于各种气体（除 NO 以外）的体积磁化率与氧的体积磁化率相比，其值甚小，且可以认为彼此相等，这样，式（1-6）可以换写成：

$$\begin{aligned} k_{\text{混}} &= n_{\text{O}_2} k_{\text{O}_2} + (1 - n_{\text{O}_2}) k_{\text{非O}_2} \\ &\approx n_{\text{O}_2} \cdot k_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (1-7)$$

式中： n_{O_2} ——氧在混合气体中的百分含量；

k_{O_2} ——氧的体积磁化率；

$k_{\text{非O}_2}$ ——混合气体中其余组份的体积磁化率。

式（1-7）说明，混合气体的体积磁化率主要由氧的体积磁化率及其百分含量所决定，只要能测出混合气体的体积磁化率 $k_{\text{混}}$ ，就可以求出混合气体中氧的百分含量。这就是磁性氧分析器所基于的原理。

二、分类及应用

顺磁性气体在磁场中，在温场中表现出许多特性，这些特性为制造氧分析器提供了原理条件。主要特性为：

（1）在均匀磁场中，顺磁性气体的粘度将降低。见图 1-1。

（2）在均匀磁场中，顺磁性气体的导热系数将减小，见图 1-2。

（3）顺磁性气体的体积磁化率因温度升高而降低，产

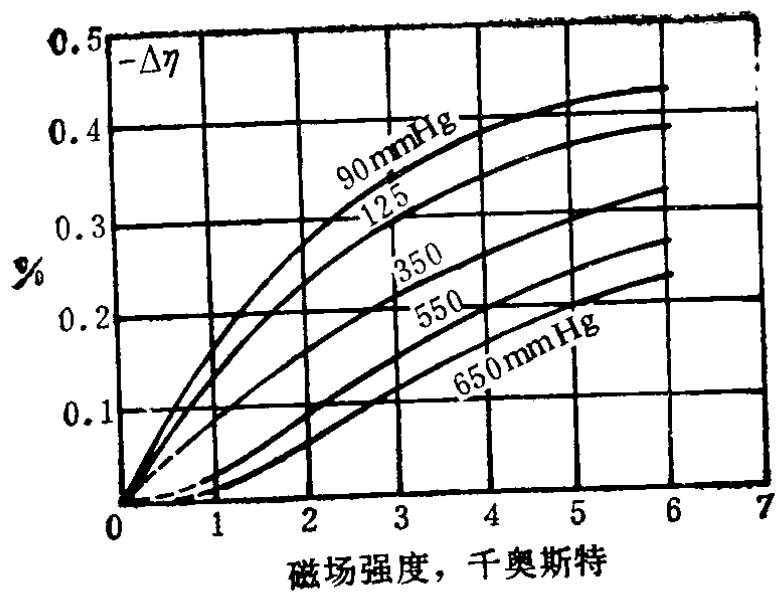


图 1-1 氧气的粘度变化

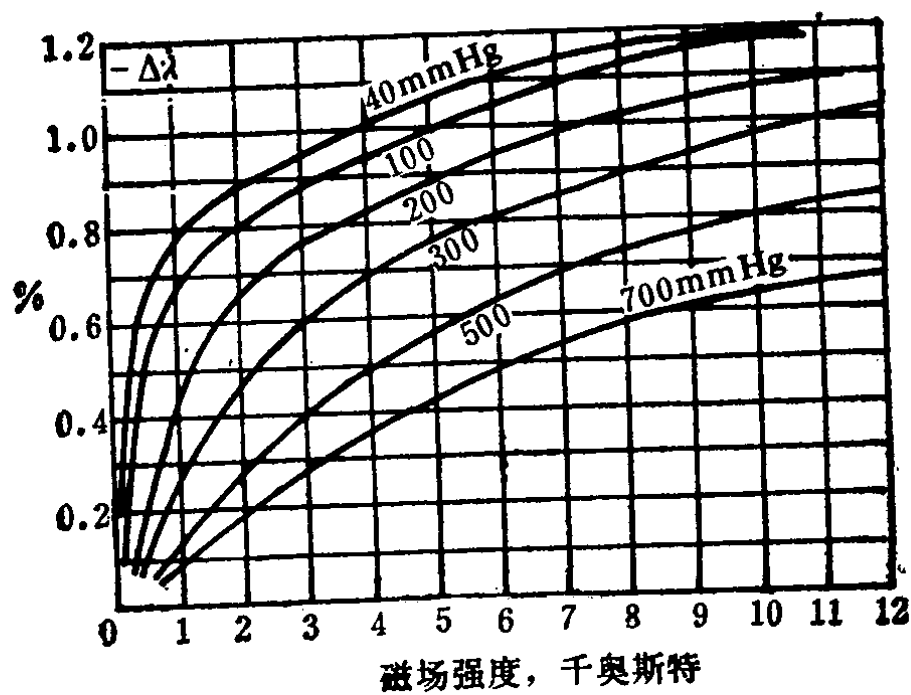


图 1-2 氧气的导热系数变化

生热磁效应。

(4) 在不均匀磁场中, 含有顺磁性气体的混合气体所包围的物体, 其受到磁场的作用力随着混合气体的体积磁化率的变化而变化。

(5) 当顺磁共振时, 某些物质对电磁能的吸收强度与其周围顺磁性气体的分压有关。

根据顺磁性气体的上述各种特性所制造的氧分析器, 其分类情况大致是:

- (1) 基于顺磁性气体粘度特性的氧分析器;
- (2) 基于顺磁性气体导热系数特性的氧分析器;
- (3) 热磁式氧分析器;
- (4) 磁力机械式氧分析器;
- (5) 基于测量物质顺磁共振的氧分析器。

上述第(1)、(2)种氧分析器, 由于灵敏度低、测量误差大, 因此目前已很少应用; 第(5)种氧分析器目前尚不成熟, 仪器造价也较高, 应用也较少, 只有第(3)、(4)种氧分析器, 无论在实验室, 还是在生产流程上都得到广泛的应用。

第二节 热磁式氧分析器

一、热磁对流

1. 热磁对流的形成

顺磁性气体的体积磁化率会随着气体温度的升高而降低, 它们之间的关系可用居里定律来描述, 即:

$$k = \frac{Cd}{T} \quad (1-8)$$

式中: C ——居里常数;

d ——气体密度;

T ——气体的绝对温度。

根据理想气体状态方程, 有

$$PV = nRT$$

式中： P ——气体压力；
 V ——气体体积；
 n ——气体的克分子数；
 R ——气体常数。

因为气体密度 d 为

$$d = \frac{nM}{V} \quad (1-9)$$

式中： M ——气体的分子量。

所以，将理想气体状态方程代入式 (1-9) 可得：

$$d = \frac{PM}{RT}$$

故气体的体积磁化率 k 为

$$k = \frac{CPM}{RT^2} \quad (1-10)$$

如果设 k_0 为标准状态下 ($T = T_0 = 273K$, $P = P_0 = 760$ mmHg) 的气体体积磁化率，则式 (1-10) 也可写成：

$$k = k_0 \frac{PT_0^2}{P_0 T^2} \quad (1-11)$$

由式 (1-10) 和式 (1-11) 中可以看出：顺磁性气体的体积磁化率与绝对温度的平方或反比。当温度升高时，其体积磁化率急剧下降。顺磁性气体体积磁化率的大小在磁场中的表现为： k 值大，与外磁场的作用力大，或说所受磁场的吸引力大；反之，受磁场的吸引力小。顺磁性气体在磁场中因温度变化而导致其所受磁场作用力变化的这个特性，是形成热磁对流的基础之一。

形成热磁对流的另一个条件是不均匀磁场，即顺磁性气体应在与温度场同时存在的不均匀磁场中才能形成热磁对

流。

如图1-3(a)所示, 有一个T形薄壁石英管1, 在其水平方向(x 方向)的管外缠有加热丝2, 同时在T形管的拐角处放置一对小磁极了。这种安排的磁场强度曲线及温场强度曲线如图1-3(b)所示。我们可以看到, 在 x 方向上, 磁场强度 $H(x)$ 是变化的, 即为不均匀磁场, 而温场基本上是均匀的, 它们之间的相对位置关系应该是: 在磁场强度最大值的地方开始建立均匀的温场, 这一点从图1-3(b)中可以明白地看到。

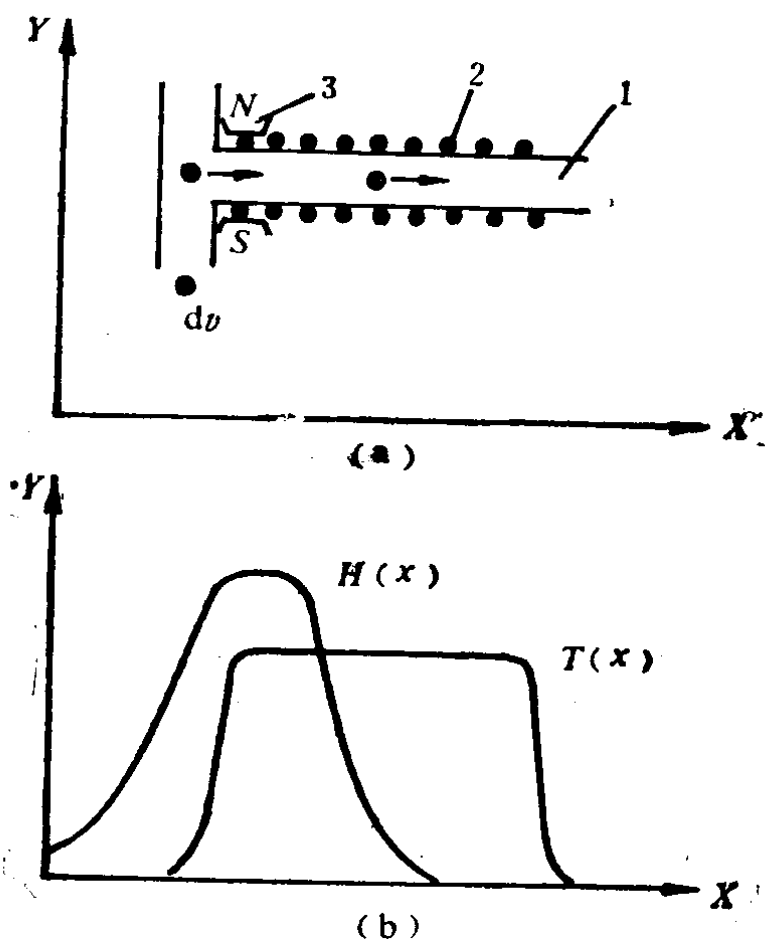


图 1-3 热磁对流示意图

1—T形薄壁石英管; 2—加热丝; 3—磁极

当有顺磁性气体沿 y 方向在垂直管内自下而上地运动

时，在它到达水平管口的瞬间，由于受到磁场 3 的吸引力而进入水平管，并进而进入磁场强度最大的区域。它一旦到达磁场强度最大区域，也就进入了热丝 2 的加热区，与热丝 2 进行热交换。随着顺磁性气体吸收热丝 2 的热量而温度升高，其体积磁化率急剧下降，受磁场的吸引力随之降低。这时，如果仍有处于冷态的顺磁性气体被吸引至磁场强度最大区域时，就会推动已受热的顺磁性气体向右运动，离开磁场强度最大区，而新进入磁场区的顺磁性气体，同样被热丝加热、体积磁化率下降，又被其后的冷态顺磁性气体推出磁场。这种作用连续不断地进行下去，在水平管内就有气体的自左而右的流动，这种流动被称之为热磁对流，或称为热磁风。

2. 顺磁性气体在不均匀磁场和温场中的受力计算

如图 1-3(a) 所示，设在管内有一体积为 dv 的待测气样，它在磁场中受到沿 x 轴方向的力 dF ，该力应该等于它在磁场中所得到的能量 E 沿 x 轴的变化，即

$$dF = \frac{\partial E}{\partial x} \quad (1-12)$$

而体积为 dv 的气体在磁场中所具有的能量为：

$$E = \frac{1}{2} H^2(x) k dv \quad (1-13)$$

$$\therefore dF = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2} H^2(x) k dv \right]$$

若在 dv 待测气样中，氧的含量为 ϕ ，则

$$dF = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2} H^2(x) \phi k dv \right] \quad (1-14)$$

将式 (1-14) 对 v 取积分，则体积为 V 、体积磁化率为 k 的待测气样所受的力为：