

Диффузионные процессы при поверхностном термokatализе и повышение стабильности сенсоров горючих газов

© С.Н. Григорьев, Е.Е. Карпова, В.Б. Ошурко

Московский государственный технологический университет „СТАНКИН“,
127994 Москва, Россия
e-mail: ekarпова1@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 6 сентября 2013 г.)

Приведены краткие сведения о развитии термokatалитических сенсоров. Указаны проблемные вопросы, связанные с нестабильностью сенсоров в процессе эксплуатации. Предложено для повышения стабильности использовать ограниченный доступ анализируемой смеси в реакционную камеру, соблюдая условие, при котором производительность чувствительного элемента многократно превышает диффузионный поток горючего газа через калиброванное отверстие. Выполнен анализ диффузионных процессов, на основе которых даны рекомендации по повышению стабильности измерений в несколько раз.

На сегодняшний день термokatалитический метод детектирования горючих газов является едва ли не самым распространенным принципом газового анализа. Суть метода состоит в регистрации тепла, выделяемого при окислении исследуемого газа на поверхности нагретого катализатора. Широкому применению этого метода способствовало использование в качестве чувствительного элемента низкотемпературного катализатора с пористой широкоразветвленной поверхностью [1]. До этого в газоанализаторах диффузионного типа в качестве чувствительного элемента применялись нагретые до температуры 700–750°C спирали из платиновой проволоки, обладавшие целым рядом недостатков (эмиссия платины и перегорание спирали, отравление и т.п.) Сейчас используют [2,3] различные типы чувствительных элементов с рабочей температурой 360–400°C, в которых платиновая спираль выполняет только функции нагревателя и термометра сопротивления, а катализатором служит платино-палладиевая чернь, нанесенная на подложку из пористого оксида алюминия с широкоразветвленной поверхностью (250–300 м² на 1 г). Обычно сенсор состоит из двух чувствительных элементов — рабочего и сравнительного, включенных каждый в одну из ветвей мостовой измерительной схемы [4]. Такие сенсоры обеспечивают достаточную для практики чувствительность, в частности, для измерения концентрации метана.

Однако при применениях таких сенсоров для анализа концентраций, близких к предельно допустимым, принципиальное значение приобретают два фактора: точность (или погрешность) измерений и стабильность измерений. Основными источниками ухудшения чувствительности и увеличения погрешности измерений обычно являются отравление элемента „каталитическими ядами“ как природными (сероводород и др. сернистыми соединениями), так и ядами техногенного происхождения (пары различных силиконовых лаков, клеев и т.п.). Для защиты от каталитических ядов используют фильтры, требующие периодической замены. Проводимые работы по методам диагностики сенсоров, самоконтроля и ав-

томатической коррекции показаний [5–7] пока еще не дали общепризнанного решения для широкого применения в практике. Поэтому повышение стабильности и уменьшение погрешности показаний какими-либо простыми средствами остаются актуальными. Улучшение этих двух параметров возможно как за счет совершенствования технологии изготовления чувствительного элемента [8–11], так и за счет оптимизации процессов теплообмена, происходящих в термokatалитических сенсорах.

Одним из таких простых методов повышения стабильности и уменьшения погрешности измерений может являться оптимизация процессов теплообмена, происходящих в термokatалитических сенсорах. Целью настоящей работы является построение модели диффузионных процессов, происходящих в типовом промышленно выпускаемом термokatалитическом сенсоре ДТК-3, и оптимизация по управляемым параметрам с целью уменьшения погрешности и увеличения стабильности измерений.

Результаты и обсуждение

Схема общего вида типового промышленно выпускаемого термokatалитического сенсора ДТК-3 представлена на рис. 1. В данном устройстве воздух, содержащий анализируемый газ (метан), проходит (диффундирует) сквозь фильтроэлемент в демпфирующее пространство; затем через калиброванное отверстие попадает в реакционную камеру на чувствительный элемент. Это обеспечивает многократную защиту чувствительного элемента от влияния флуктуаций вентиляционного потока и запыленности контролируемой атмосферы. Питание сенсора осуществляется постоянным током 50 мА, напряжением 2.8 V. Мощность при работе в статическом режиме — 140 мW. Выходной сигнал при работе в мостовой измерительной схеме — 30–40 мV на 1% объемной доли CH₄, размер чувствительного элемента цилиндрической формы — 0.28 мм, масса — 2 г. Производительность

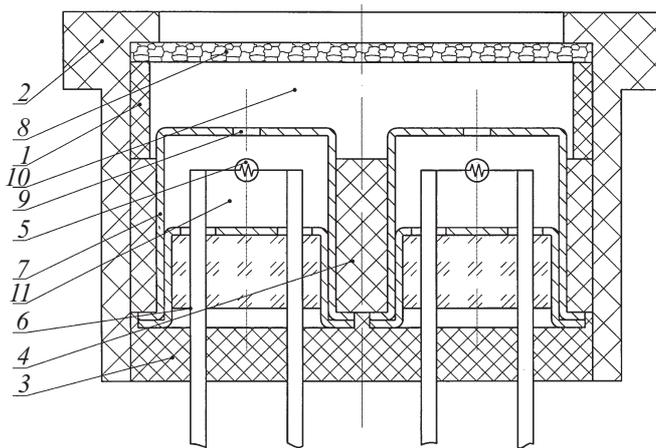


Рис. 1. Конструкция термокаталитического сенсора ДТК-3: 1 — кольцо (полиамид), 2 — корпус (полиамид), 3 — эпоксидный компаунд, 4 — втулка (полиамид), 5 — чувствительный элемент, 6 — колодка КТ-1, 7 — колпачок, 8 — фильтроэлемент — пластина металлокерамическая, 9 — калиброванное отверстие, 10 — демпфирующее пространство, 11 — реакционная камера.

чувствительного элемента (т.е. количество горючего газа, окисляемого в ед. времени, mole/s) обычно заведомо больше, чем пропускная диффузионная способность калиброванного отверстия. Такая конструкция сенсора разработана для реализации динамического режима работы, т.е. извлечения диагностической информации из искусственно формируемых переходных процессов.

Можно предположить, что точностью и стабильностью измерений можно управлять путем регулирования диффузионного потока в реакционную камеру через калиброванное отверстие путем изменения диаметра отверстия и временной динамики работы сенсора. Для проверки такой возможности проведем анализ диффузионных процессов термокаталитического сенсора с ограниченным доступом анализируемой смеси, работающего в статическом режиме.

Рассмотрим изменение во времени dt концентрации метана dC_k в реакционной камере в результате диффузионного поступления из анализируемой атмосферы метано-воздушной смеси через небольшое цилиндрическое отверстие для случая, когда чувствительный элемент, размещенный внутри камеры, отключен. Применим дифференциальное уравнение диффузии газов при условии малости концентрации метана в метано-воздушной среде

$$\frac{dC_k}{dt} = -D \frac{(C_k - C_a)}{l} \frac{1}{V} S, \quad (1)$$

где C_k — концентрация метана в реакционной камере, в мольных долях, C_a — концентрация метана в анализируемой атмосфере, в мольных долях, D — коэффициент диффузии метана в воздухе, m^2/s , S — площадь сечения отверстия, mm^2 , V — объем реакционной камеры, mm^3 , l — длина цилиндрического отверстия, mm .

Обозначим $\tau = lV/DS$ и назовем ее постоянной времени диффузионного процесса заполнения реакционной камеры.

Тогда уравнение (1) примет вид

$$\frac{dC_k}{dt} = -(C_k - C_a)/\tau.$$

Разделяя переменные для интегрирования, получаем

$$\frac{d(C_k - C_a)}{(C_k - C_a)} = -\frac{dt}{\tau},$$

после интегрирования имеем $(C_k - C_a) = C \exp(-t/\tau)$, где постоянная C находится из начальных условий: при $t = 0$, $C_k = 0$.

Окончательно получаем

$$C_k = C_a(1 - \exp(-t/\tau)).$$

Рассчитаем постоянную времени $\tau = \frac{lV}{DS} = \frac{lV4}{D\pi d^2}$ для различных диаметров d входного цилиндрического отверстия в реакционную камеру в пределах от 0.1 до 1.0 mm. Объем реакционной камеры $V = 33.5 mm^3$, длина калиброванного цилиндрического отверстия $l = 0.2 mm$.

Коэффициент взаимной диффузии метана в воздухе при нормальных условиях (температуре $20^\circ C$ и давлении 1 atm) рассчитаем по формуле

$$D = \frac{3}{8} \sqrt{\left(\frac{\pi RT}{2\mu_{12}}\right)} = 1.76 \cdot 10^{-5} m^2/s.$$

Составим таблицу с рассчитанными временами постоянной времени $\tau(d)$.

Зависимость постоянной времени диффузионного процесса заполнения реакционной камеры τ от диаметра входного калиброванного цилиндрического отверстия d

d , mm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
τ , s	48.50	12.10	5.40	3.00	1.94	1.35	1.00	0.76	0.60	0.49

При этом τ — это время, за которое в реакционной камере концентрация метана C_k будет 0.63 от концентрации метана в атмосфере. За время 2τ в реакционной камере концентрация метана C_k будет $0.86 \approx 0.9$ от концентрации метана в атмосфере C_a . И за время, равное 3τ , в реакционной камере концентрация метана C_k достигнет значения $0.95C_a$. Зависимость относительной концентрации метана в реакционной камере C_k/C_a от времени представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при диаметре отверстия от 1.0 до 0.6 mm время заполнения камеры менее 3 s, при $d = 0.5 mm$ — около 10 s, а при меньших диаметрах d калиброванных отверстий эта зависимость представлена на рис. 3 и показывает значительное увеличение времени заполнения с уменьшением диаметра d .

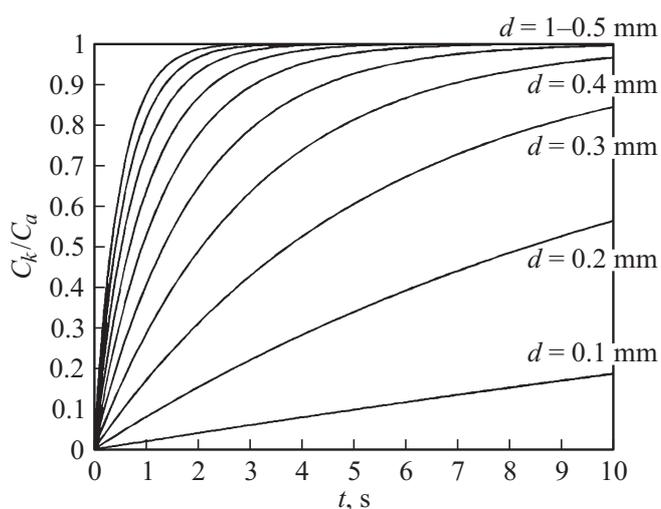


Рис. 2. Относительная концентрация C_k/C_a метана в реакционной камере в зависимости от времени t для различных значений $d = 0.1-1.0$ мм.

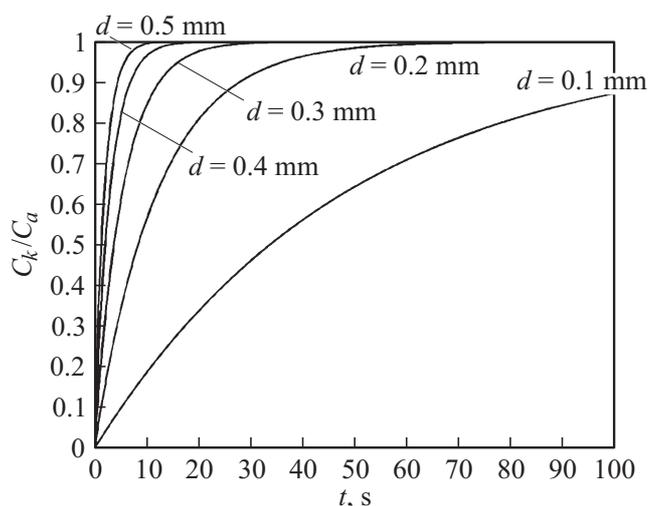


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации C_k/C_a метана в реакционной камере от времени t для $d = 0.1-0.5$ мм.

Для диаметра калиброванного отверстия $d = 0.1$ мм (рис. 3) время заполнения реакционной камеры более 100 с, что не допустимо по требованиям быстродействия измерений, которые не должны превышать 30 с. Этому требованию удовлетворяют калиброванные отверстия $d = 0.3$ мм и более.

При статическом режиме работы параллельно с диффузией метана в реакционную камеру через калиброванное отверстие в ней происходит выгорание (окисление) метана на чувствительном элементе, выполненном в форме полого цилиндра, внутренняя поверхность которого каталитически активна.

Все молекулы метана, попадающие на каталитически активную поверхность, мгновенно окисляются, а скорость реакции ограничивается скоростью диффузии

онного переноса молекул метана к этой поверхности, поэтому окисляемый поток равен потоку метана к поверхности.

Определим изменение во времени dt концентрации метана dC_k в реакционной камере за счет выгорания (окисления) метана, учитывая, что диффузионный поток во внутрь полого цилиндра поступает на каталитически активную поверхность и сразу на ней окисляется

$$\frac{dC_k}{dt} = -D^* \frac{(C_k - C_0)}{l_k} \frac{1}{V} S_k,$$

где $D^* = 6.118 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент диффузии метана при определяющей температуре $t = 250^\circ\text{C}$, равной температуре вблизи каталитически активной поверхности, $S_k = 0.16 \text{ мм}^2$ — площадь каталитически активного внутреннего канала чувствительного элемента, $l_k = 0.15 \text{ мм}$ — толщина пограничного слоя, C_0 — концентрация метана на каталитически активной поверхности в мольных долях.

Введя постоянную времени τ_k , характеризующую диффузионные процессы на чувствительном элементе:

$$\tau_k = \frac{l_k V}{D^* S_k} = 0.5 \text{ лс.}$$

Изменение во времени концентрации метана C_k при одновременной диффузии в отверстие стенки реакционной камеры и выгорания (окисления) метана внутри на стенках каталитически активной поверхности чувствительного элемента

$$\frac{dC_k}{dt} = -\frac{(C_k - C_a)}{\tau} - \frac{(C_k - C_0)}{\tau_k}. \quad (2)$$

В реальных чувствительных элементах $C_0 = 0$, так как метан полностью окисляется на каталитически активной поверхности. Решение уравнения (2) с начальными условиями: при $t = 0$, $C_k = C_a$, так как чувствительный элемент работает в таком режиме, что он включается при концентрации метана в реакционной камере, равной концентрации метана в исследуемой атмосфере, будет

$$C_k = C_a \left(\frac{\tau_k}{\tau + \tau_k} + \frac{\tau}{\tau + \tau_k} \exp\left(-\frac{t(\tau + \tau_k)}{\tau \tau_k}\right) \right). \quad (3)$$

Например, для диаметра входного отверстия $d = 0.8$ мм

$$C_k = C_a \left(0.4 + 0.6 \exp\left(-\frac{t}{0.3}\right) \right).$$

Зависимость (3) относительной концентрации метана C_k/C_a от времени t для различных d при одновременной диффузии в отверстие стенки реакционной камеры и выгорания (окисления) метана внутри на стенках каталитически активной поверхности чувствительного элемента представлена на рис. 4.

Из графиков на рис. 4 видно, что за время от 2 до 4 с для различных d концентрация метана в реакционной камере C_k выходит на постоянное значение (от 0.01 до $0.51 C_a$). В зависимости от поставленных задач возможно выбрать диаметр калиброванного отверстия.

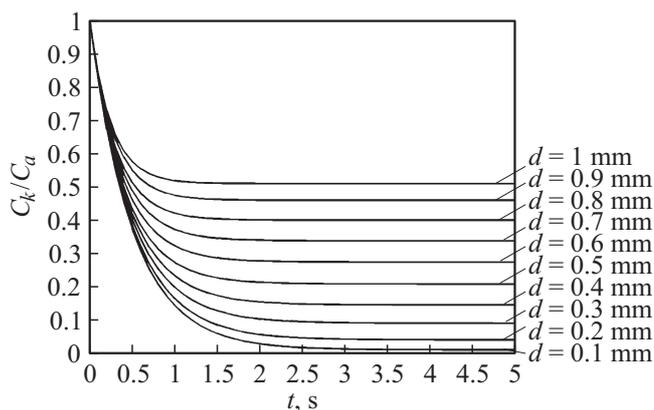


Рис. 4. Относительная концентрация метана C_k/C_a в зависимости от времени t для различных $d = 0.1–1.0$ мм при одновременной диффузии в отверстие стенки реакционной камеры и выгорании метана внутри на стенках каталитически активной поверхности чувствительного элемента.

Заключение

В настоящей работе в результате анализа процессов массопереноса выявлено, что при статическом режиме работы сенсора в условиях ограниченного диффузионного доступа анализируемой газовой смеси в реакционную камеру возможно существенное повышение стабильности на фоне некоторого снижения величины сигнала. При этом в зависимости от диаметра калиброванного отверстия, ограничивающего диффузионный доступ, возможно управление как стабильностью, так и величиной сигнала. Возможность управления появляется потому, что при установившемся диффузионном потоке количество горючего компонента, поступающего к чувствительному элементу, значительно меньше, чем производительность его каталитически активной поверхности. В результате создается резерв незадействованной поверхности, которая и способствует последующему увеличению срока стабильной работы сенсора. Для повышения стабильности измерений рекомендуется использовать режим с ограниченным доступом анализируемой газовой смеси, при этом степень повышения стабильности измерений выбирать из условия оптимизации значений стабильности и выходного сигнала с соблюдением требований по быстродействию [12–15].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзаказа в сфере научной деятельности в рамках базовой части задания по теме № 14-03/0110.

Список литературы

- [1] Ас. № 81215. Устройство для определения метана / В.С. Кравченко. 1950. БИ № 6.
- [2] Ас. № 1627960. Устройство для измерения содержания горючего газа / Б.И. Басовский, Е.Ф. Карпов, Е.Ш. Ланда. 1991. БИ № 6.

- [3] Рязанов А.В. Датчики и системы. 2007. № 11. С. 42–45.
- [4] Голинько В.И., Белоножко В.В. Днепропетровск: Науковий вісник НГУ, 2003. № 7. С. 42–45.
- [5] Пат. РФ № 2210762. Способ измерения концентрации метана термохимическим (термокаталитическим) датчиком / Е.Ф. Карпов, Е.С. Харламовичкин, А.А. Сучков. БИ № 23.
- [6] Карпова Е.Е., Миронов С.М., Сучков А.А. Бытовой сигнализатор метана. Положительное решение о выдаче патента по заявке № 2011131732/28(046756). Электронный бюллетень № 4. 2013.
- [7] Таратын И.А., Хатько В.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 12. С. 119–122.
- [8] Пат. РФ № 2447426. Способ и устройство детектирования дозрывных концентраций метана в воздухе / Е.Е. Карпова, Л.Г. Полевская. Зарегистр. в Госреестре изобретений 10.04.2012.
- [9] Манькин Э.А., Ошурко В.Б., Федоров А.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 5–9.
- [10] Григорьев С.Н., Мандель А.М., Ошурко В.Б., Соломахо Г.И. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 24. С. 74–80.
- [11] Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Неволлин В.Н. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 4. С. 90–98.
- [12] Газоанализаторы электрические для детектирования горючих газов в жилых помещениях. Общие требования и методы контроля. ГОСТ Р ЕН 50194–2008.
- [13] Григорьев С.Н., Ошурко В.Б., Штанько А.Е., Волосова М.А. // Измерительная техника. 2012. № 5. С. 41–43.
- [14] Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G., Romanov R.I. // Surf. Coat. Technology. 2012. Vol. 206. P. 5046–5054.
- [15] Grigoriev S.N., Fominski V.Yu., Celis J.P., Romanov R.I., Oshurko V.B. // Thin Sol. Films. 2012. Vol. 520. N 21. P. 6476–6483.