

Управление диффузионным потоком в термокаталитических сенсорах горючих газов

С. Н. ГРИГОРЬЕВ, Е. Е. КАРПОВА, В. Б. ОШУРКО

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия,
e-mail: ekarпова1@yandex.ru

Приведены краткие сведения о развитии термокаталитических сенсоров. Рассмотрены вопросы, связанные с нестабильностью сенсоров в процессе эксплуатации. Для повышения стабильности предложено использование ограниченного доступа анализируемой смеси в реакционную камеру при соблюдении определенных условий. Выполнен анализ диффузионных процессов, даны рекомендации по повышению в несколько раз стабильности измерений.

Ключевые слова: термокаталитический сенсор, стабильность измерений, диффузионные процессы, газоанализатор горючих газов.

The summary of thermocatalytic sensors development is presented. The questions connected with instability of sensors while in operation are considered. It is suggested with the aim of stability increase to use a limited access of analyte into the reaction chamber keeping particular conditions. The analysis of diffusion processes is carried out; recommendations on increase of measurements stability by several times are given.

Key words: thermocatalytic sensor, measurements stability, diffusion processes, combustion gases indicator.

В настоящее время термокаталитический метод детектирования горючих газов является одним из самых распространенных. Суть метода заключается в регистрации теплоты, выделяемой при окислении исследуемого газа на поверхности нагретого катализатора. Использование в качестве чувствительного элемента низкотемпературного катализатора с пористой широко разветвленной поверхностью способствовало широкому применению этого метода [1]. Ранее в газоанализаторах диффузионного типа в качестве чувствительного элемента применяли нагретые до температуры 700—750 °С спирали из платиновой проволоки, обладавшие целым рядом недостатков, таких как эмиссия платины, перегорание спирали, отравление и т. п. Сейчас используют различные типы чувствительных элементов с рабочей температурой 360—400 °С, 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 широко разветвленной поверхностью 250—300 м² на 1 г [2, 3]. Сенсор состоит из двух чувствительных элементов: рабочего и сравнительного, включенных в одну из ветвей мостовой измерительной схемы [4]. Такие сенсоры обеспечивают требуемую чувствительность, в частности, при измерениях концентрации метана.

Однако при применении этих сенсоров для анализа концентраций, близких к предельно допустимым, точность, погрешность измерений и их стабильность имеют принципиальное значение. Основными источниками снижения чувствительности и увеличения погрешностей измерений являются отравления элемента каталитическими ядами, имеющими как природное происхождение (сероводород и другие сернистые соединения), так и техногенное (пары различных силиконовых лаков, клеев и т. п.). Кроме того, из-за несовершенства технологических процессов изготовления чувствительных элементов при их эксплуатации наблюдается естественное старение, обусловленное структурными изменени-

ями в носителе и катализаторе. Для защиты от каталитических ядов используют фильтры, требующие периодической замены. Проводимые работы по методам диагностики сенсоров, самоконтроля и автоматической коррекции показаний [5, 6] пока еще не нашли широкого практического применения. Поэтому повышение стабильности и уменьшение погрешности показаний какими-либо простыми средствами остаются актуальными. Улучшить эти параметры возможно совершенствованием технологии изготовления чувствительного элемента и оптимизацией процессов тепло- и массообмена, происходящих в термокаталитических сенсорах [7—12].

Цель настоящей работы — построение модели диффузионных процессов, происходящих в типовом промышленно выпускаемом термокаталитическом сенсоре ДТК-3, а также их оптимизация по управляемым параметрам для повышения стабильности измерений.

Схема такого термокаталитического сенсора ДТК-3 представлена на рис. 1. Его применяют в системах контроля и измерения горючих газов и паров в воздухе, стационарных газоанализаторах, портативных газоаналитических приборах.

В данном устройстве воздух, содержащий анализируемый газ метан, проходит (диффундирует) сквозь фильтроэлемент 10 в демпфирующее пространство 9, затем через калиброванное отверстие 8 попадает в реакционную камеру 4 на чувствительный элемент 7. 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 В, мощность установки в статическом режиме 140 мВт. Выходной сигнал при работе в мостовой измерительной схеме 30—40 мВ на 1 % объемной доли CH₄, размер чувствительного элемента цилиндрической формы 0,28 мм, его масса 2 г. Производительность чувствительного элемента, т. е. количество горючего газа,

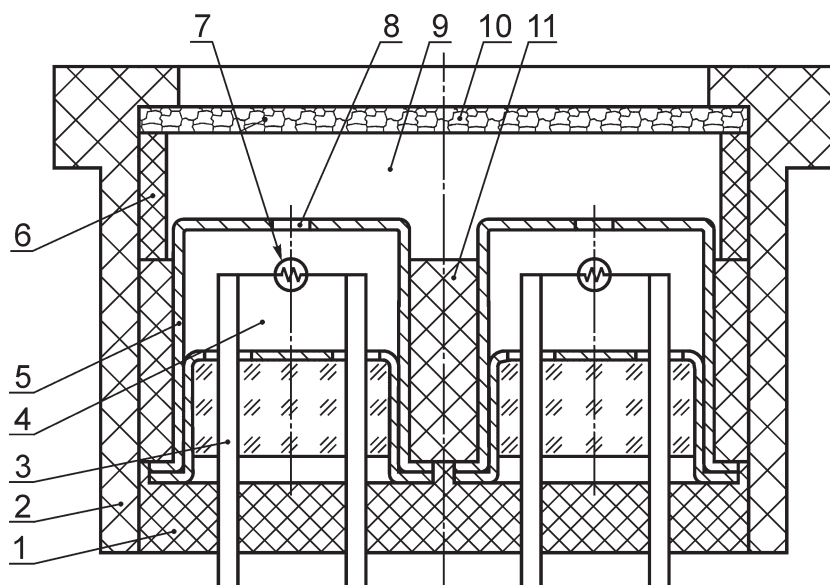


Рис. 1. Конструкция термокаталитического сенсора ДТК-3:

1 — эпиксидный компаунд; 2 — корпус (полиамид); 3 — колодка КТ-1; 4 — реакционная камера; 5 — колпачок; 6 — кольцо (полиамид); 7 — чувствительный элемент; 8 — калиброванное отверстие; 9 — демфирующее пространство; 10 — фильтроэлемент (пластина металлокерамическая); 11 — втулка (полиамид)

окисляемого в единицу времени, заведомо больше, чем пропускная диффузионная способность калиброванного отверстия. Такая конструкция сенсора разработана для реализации динамического режима работы, иначе говоря, для извлечения диагностической информации из искусственно формируемых переходных процессов.

Предположим, что точностью и стабильностью измерений можно управлять регулированием диффузионного потока в реакционную камеру через калиброванное отверстие, изменяя его диаметр и временную динамику 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, происходящее в результате диффузионного поступления из анализируемой атмосферы через небольшое цилиндрическое отверстие метано-воздушной смеси, когда чувствительный элемент, размещенный внутри камеры, отключен. Применим дифференциальное уравнение диффузии газов при малой концентрации метана в метано-воздушной среде:

$$dC_k / dt = -DS(C_k - C_a)/(lV), \quad (1)$$

где C_k — концентрация метана в реакционной камере; C_a — концентрация метана в анализируемой атмосфере; D — коэффициент диффузии метана в воздухе; S — площадь сечения отверстия; V — объем реакционной камеры; l — длина цилиндрического отверстия.

Обозначим $\tau = lV/(DS)$ и назовем постоянной времени диффузионного процесса заполнения реакционной камеры. Тогда уравнение (1) примет вид $dC_k / dt = -(C_k - C_a)/\tau$. Разделим переменные для интегрирования и получим

$d(C_k - C_a)/(C_k - C_a) = -dt/\tau$. После интегрирования $(C_k - C_a) = C \exp(-t/\tau)$, где постоянная C находится из начальных условий $t = 0$; $C_k = 0$. Следовательно, $C_k = C_a [1 - \exp(-t/\tau)]$.

Рассчитаем постоянную времени $\tau = 4lV/(\pi d^2)$ для различных диаметров d входного цилиндрического отверстия в реакционную камеру в пределах 0,1—1,0 мм. Объем камеры $V = 33,5 \text{ мм}^3$, длина калиброванного цилиндрического отверстия $l = 0,2 \text{ мм}$.

Коэффициент взаимной диффузии метана в воздухе при нормальных условиях (температура 20°C , атмосферное давление 10^5 Па) рассчитаем по формуле [13]:

$$D = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_{12}}} \frac{1}{n\sigma_{12}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с},$$

где $\mu_{12} = (\mu_{\text{CH}_4} \mu_{\text{B}}) / (\mu_{\text{CH}_4} + \mu_{\text{B}}) = 10,31 \text{ г/моль}$ — приведенная молярная масса молекул, здесь μ_{B} —

молярная масса воздуха; $\sigma_{12} = 4\pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 =$

$= 5,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ — приведенное эффективное сечение; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число молекул в единице объема. Вычисленное значение коэффициента взаимной диффузии D совпадает со значением, приведенным в [14].

Постоянная времени τ зависит от диаметра входного калиброванного цилиндрического отверстия d следующим образом: $\tau = 48,50; 12,10; 5,40; 3,00; 1,94; 1,35; 1,00; 0,76; 0,60; 0,49$ с соответственно при $d = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 \text{ мм}$.

При этом τ — время, за которое в реакционной камере концентрация метана C_k составит 0,63 от концентрации метана в атмосфере C_a . За время 2τ C_k достигнет 0,86...0,9 C_a , а за время 3τ $C_k \approx 0,95 C_a$. Зависимость относительной концентрации метана в реакционной камере C_k/C_a от времени представлена на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что при $d = 1,0...0,6 \text{ мм}$ время заполнения камеры менее 8 с, при $d = 0,5 \text{ мм}$ — около 10 с, а при меньших диаметрах калиброванных отверстий эта зависимость показывает значительное увеличение времени заполнения с уменьшением диаметра и представлена на рис. 3. Для $d = 0,1 \text{ мм}$ (см. рис. 3) время заполнения реакционной камеры более 100 с, что недопустимо по требованиям быстрого действия измерений, которые не должны превышать 30 с [15]. Этому требованию удовлетворяют калиброванные отверстия $d = 0,3 \text{ мм}$ и более.

При статическом режиме работы параллельно с диффузией метана через калиброванное отверстие в реакционную камеру происходит выгорание (окисление) метана на чувствительном элементе, выполненном в форме полого цилиндра, внутренняя поверхность которого каталитически активна. Так как все молекулы метана, попадающие на каталитически активную поверхность, мгновенно окисляются, а скорость реакции ограничивается скоростью диффузионного переноса молекул метана к этой поверхности, то окисляе-

мый поток равен потоку метана к поверхности. Определим изменение во времени dt концентрации метана dC_k в реакционной камере вследствие выгорания (окисления) метана, учитывая, что диффузионный поток поступает во внутрь полого цилиндра на каталитически активную поверхность и сразу же на ней окисляется:

$$dC_k/dt = -D^*S_k(C_k - C_0)/(l_k V).$$

Здесь $D^* = 6,118 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ — 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. Обозначим $\tau_k = l_k V/(D^* S_k)$ и назовем ее постоянной времени, характеризующей диффузионные процессы на чувствительном элементе. Подставив значения параметров, получим $\tau_k = 0,51 \text{ с}$.

Для определения изменения 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 получим уравнение

$$dC_k/dt = -[(C_k - C_a)/\tau] - [(C_k - C_0)/\tau_k]. \quad (2)$$

В реальных чувствительных элементах $C_0 = 0$, так как метан полностью окисляется на каталитически активной поверхности. Решим уравнение (2) с начальными условиями: $t = 0$; $C_k = C_a$, так как чувствительный элемент включается только при концентрации метана в реакционной камере, равной концентрации метана в исследуемой атмосфере:

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

Например, для $d = 0,8 \text{ мм}$

$$C_k = C_a [0,4 + 0,6 \exp(-t/0,3)].$$

Зависимость (3) относительной концентрации метана C_k/C_a от времени 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 следует, что за время $t = 2 \dots 5 \text{ с}$ для различных d концентрация метана C_a в реакционной камере выходит на постоянное значение от 0,01 до 0,51. В зависимости от поставленных задач возможно выбрать диаметр калиброванного отверстия.

Выводы. 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 осуществить существенное повышение стабильности. Такие испытания, имитирующие процесс естественного старения и уско-

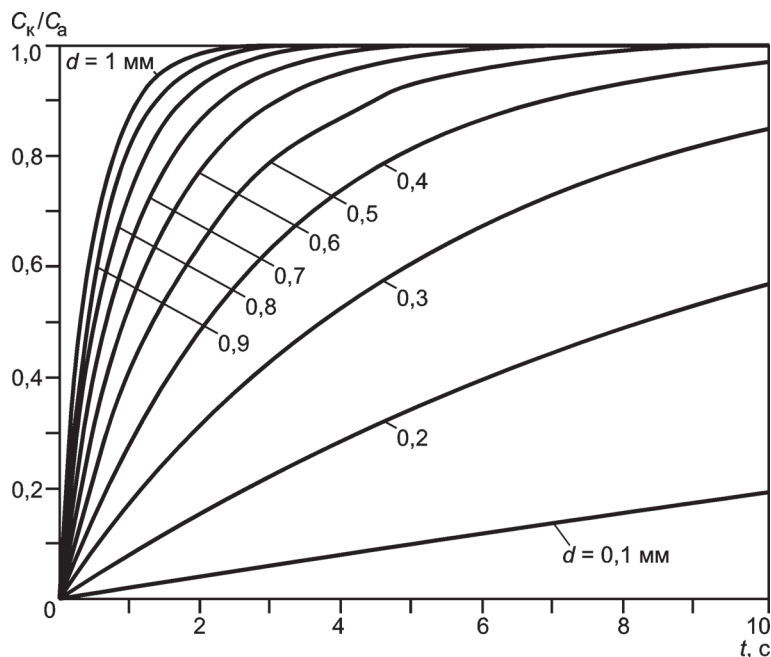


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации C_k/C_a метана в реакционной камере от времени t для различных $d = 0,1 \dots 1 \text{ мм}$

ренные каталитическими ядами, были проведены в работе [16], в которой сенсор с ограниченным диффузионным доступом $d = 0,7 \text{ мм}$ практически не изменяет чувствительности и стабилен в течение всего срока ускоренных испытаний (120 ч), а чувствительность сенсора со свободным диффузионным доступом за это же время под воздействием каталитических ядов снижается в три раза. Другой эксперимент состоял в проверке естественного старения в течение восьми месяцев [16]. Сигнал датчиков без калиброванного отвер-

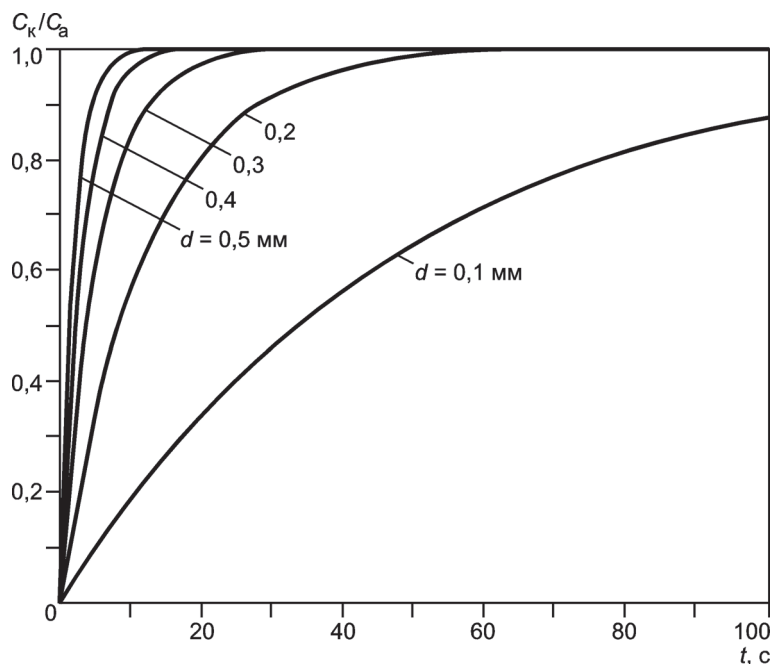


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации C_k/C_a метана в реакционной камере от времени t для $d = 0,1 \dots 0,5 \text{ мм}$

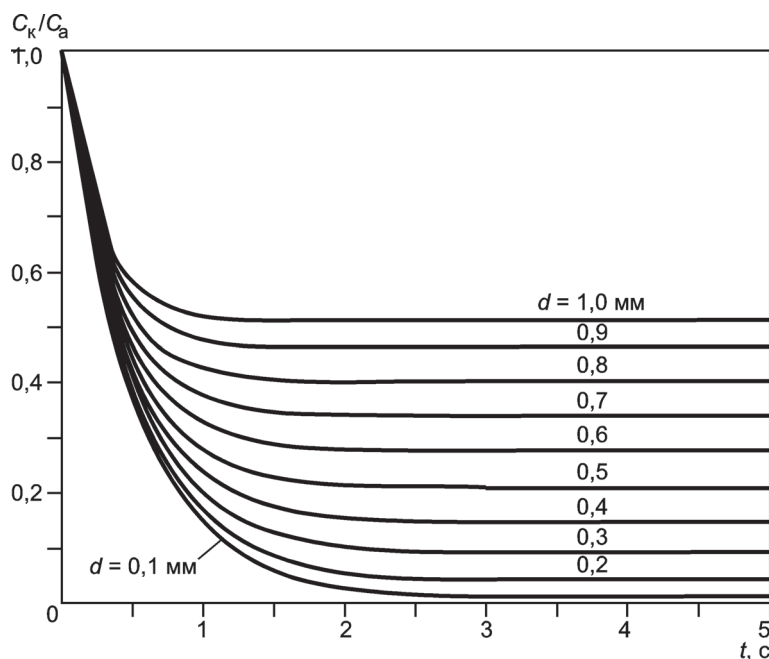


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации метана C_k/C_a от времени t для различных $d = 0,1...1,0$ мм при одновременной диффузии в отверстие стенки реакционной камеры и выгорании метана внутри на стенках каталитически активной поверхности чувствительного элемента

ствия упал до 52 % от изначальной чувствительности, в то время как датчики с ограниченной диффузией ($d = 0,7$ мм) оставались стабильными в течение всего эксперимента. Таким образом, использование ограниченной диффузии позволяет уменьшить темпы естественного старения по сравнению со стандартными каталитическими сенсорами. При этом в зависимости от диаметра калиброванного отверстия, ограничивающего диффузионный доступ, осуществляется управление как стабильностью, так и значением сигнала. Это стало возможно, так как 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 следует выбирать из условия оптимизации значений стабильности и выходного сигнала с соблюдением требований по быстродействию [15].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 1678).

Л и т е р а т у р а

1. **А. с. 81215 СССР.** Устройство для определения метана / В. С. Кравченко // Бюл. изобрет. 1950. № 1.

2. **А. с. 1627960. СССР.** Устройство для измерения содержания горючего газа / Б. И. Басовский, Е. Ф. Карпов, Е. Ш. Ланда // Открытия. Изобретения. 1991. № 6.

3. **Рязанов А. В.** Чувствительные элементы на основе литого микропровода // Датчики и системы. 2007. № 11. С. 42—45.

4. **Голинько В. И., Белоножко В. В.** Исследование процесса окисления метана в термokatалитических датчиках // Науковий вісник НГУ. Днепропетровск. 2003. № 7. С. 42—45.

5. **Пат. 2210762 РФ.** Способ измерения концентрации метана термохимическим (термокatalитическим) датчиком / Е. Ф. Карпов, Е. С. Харламовичкин, А. А. Сучков // Изобретения. Полезные модели. 2003. № 23.

6. **Пат. 2488812 РФ.** Бытовой сигнализатор метана / Е. Е. Карпова, С. М. Миронов, А. А. Сучков // Изобретения. Полезные модели. 2013. № 21.

7. **Пат. 2447426 РФ.** Способ и устройство детектирования до взрывных концентраций метана в воздухе / Е. Е. Карпов, Л. Г. Полевская // Изобретения. Полезные модели. 2012. № 10.

8. **Manykin E. A., Oshurko V. B., Fedorov A. N.** On the possibility of excited atom condensation in a gas discharge // Techn. Phys. Russian J. Appl. Phys. 2011. V. 56. N. 3. P. 322—326.

9. **Ошурко В. Б. и др.** Спекл-интерферометр для измерения радиальных перемещений // Измерительная техника. 2012. № 5. С. 41—43; **Oshurko V. B. et al.** Speckle interferometer for measuring radial shifts // Measurement Techniques. 2012. V. 55. N. 5. P. 546—550.

10. **Григорьев С. Н. и др.** Проблемы метрологического обеспечения подготовки производства в машиностроении // Измерительная техника. 2012. № 5. С. 27—29; **Grigoriev S. N. et al.** The problems of metrological support for the preparation of production in machine construction // Measurement Techniques. 2012. V. 5. N. 5. P. 526—529.

11. **Fominski V. Yu. et al.** Pulsed laser deposition of composite mo-se-ni-c coatings using standard and shadow mask configuration // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 206. P. 5046—5054.

12. **Grigoriev S. N. et al.** Structure and mechanical properties of w-se-c/diamond-like carbon and w-se/diamond-like carbon bi-layer coatings prepared by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. 2012. V. 520 (21). P. 6476—6483.

13. **Савельев И. В.** Курс общей физики. М.: Наука, 1988.

14. **Физические величины:** Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

15. **ГОСТ Р 52350.29.1—2010.** Газоанализаторы. Общие технические требования и методы испытаний газоанализаторов горючих газов.

16. **Karpova E. E. et al.** Increase of catalytic sensors stability // Sens. Actuator. B-Chemical. 2014. V. 197. P. 358—363.

Дата принятия 20.02.2014 г.