

Способ уточнения измерительной информации на термокаталитическом датчике при работе с различными горючими газами и небинарными смесями¹

А.П. Карелин, аспирант

Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского – МАТИ

e-mail: proger007@gmail.com

Ключевые слова:

термокаталитический датчик,
газовый анализ,
контроль горючих газов.

Рассмотрен метод измерения концентрации различных горючих газов. Создана экспериментальная установка на основе термокаталитического датчика и микроконтроллера. Построен график зависимости чувствительности каталитического датчика от температуры для различных горючих газов. Показано, что чувствительность каталитического датчика к горючим газам меняется при изменении температуры, при этом изменение чувствительности неодинаково для различных горючих газов. Применение метода позволило уменьшить погрешность измерения с 88 до 10% для водорода и с 51 до 19% для гексана.

1. Введение

Производственные процессы добычи полезных ископаемых, их транспортировка и переработка в различных отраслях промышленности связаны с реальной возможностью образования взрывоопасной среды в зонах технологических установок, в складских помещениях и на открытых площадках. Образование взрывоопасных сред возможно в случае нарушения технологических режимов, аварий, нарушения взрывозащищенности оборудования, аппаратуры и трубопроводов. Контроль взрывоопасности атмосферы промышленных и бытовых объектов — одна из важнейших задач при обеспечении безопасности жизнедеятельности.

Для осуществления такого контроля наибольшее распространение получили полупроводниковые [1], оптические [2] датчики, а также термокаталитические сенсоры, основанные на учете выделяемого тепла при беспламенном окислении горючих газов и паров на поверхности катализатора. Преимущества термо-

каталитических сенсоров по сравнению с другими — в невысокой стоимости, селективности исключительно к горючим газам и парам, малых габаритах и весе [3]. Однако наряду с преимуществами существуют недостатки, например так называемое расхождение эксплозиметрического² веера, то есть наличие неравной чувствительности сенсора для разных горючих газов [4, 5]. В нашей работе описан вариант сближения эксплозиметрического веера для наиболее распространенных, часто используемых газов.

2. Экспериментальная установка

В качестве сенсоров метана были выбраны термокаталитические сенсоры (ТК) пеллисторного³ типа ДТК-2 (производитель — Научно-технический центр измерительных газочувствительных датчиков, НТЦ ИГД), представляющие собой платиновую спираль из литого микропровода в кварцовой изоляции с диаметром жилы 10 мкм и толщиной кварцовой изоляции 2 мкм. Поверхность спирали покрыта сло-

¹ Статья представлена д-ром техн. наук, профессором Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского — МАТИ Барановым А.М.

² Эксплозиметр — прибор для определения взрывоопасности газовой смеси.

³ Пеллистор (Pellistor) — миниатюрный чувствительный элемент сенсора, иногда называемый также «шариком» или «сигистором» (Siegestor). Pellistor и Siegestor зарегистрированные торговые марки серийных устройств.

ем носителя из материала с широкоразветвленной поверхностью, на которую нанесено каталитически активное вещество (смесь Pt и Pd).

Принцип действия таких сенсоров заключается в беспламенном сжигании (окислении) горючего газа на поверхности каталитически активного вещества и измерении количества выделившегося при этом тепла, которое пропорционально концентрации горючего газа (например, метана) в анализируемом воздухе. Для обеспечения процесса окисления платиновую спираль нагревают до 400–450 °С [6]. При выделении тепла происходит изменение сопротивления R спирали из платиновой проволоки на величину ΔR . Сопротивление спирали определяется по формуле $R = R_0(1 + \alpha\Delta T)$, где R_0 — сопротивление спирали при $T = 25$ °С; α — температурный коэффициент сопротивления (ТКС) платиновой проволоки, ΔT — изменение температуры спирали.

На рис. 1 показана функциональная схема измерительного стенда. Формирователь напряжения ЧЭ выполнен на основе операционного усилителя AD8532 в виде токовой петли (1). В измерительной части установлены активный и компенсационный чувствительные элементы (2). Блок формирования и усиления сигнала построен на ОУ AD8532 (3). Управление схемой производится с помощью микроконтроллера ADuC831 (4). Напряжение питания поступает на схему от преобразователя ADP3335 на 3,3 В.

При комнатной температуре сопротивление рабочего ЧЭ составляет порядка 10 Ом. Сопротивление $R1$ выполняет роль компенсационного ЧЭ, его номинал также составляет 10 Ом. Номинал сопротивлений $R2$ и $R3$ — 10 кОм, $R4$ — 100 кОм. Таким образом, сигнал, поступающий с датчика, усиливается в 10 раз и поступает на АЦП. Значение разности выхода ОУ с помощью 12-разрядного АЦП микроконтроллера преобразуется в эквивалентный цифровой код.

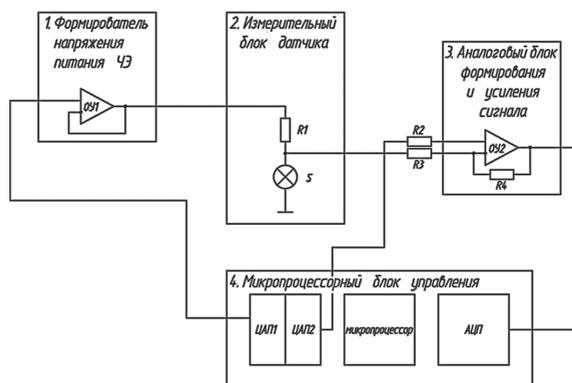


Рис. 1. Функциональная схема измерительного стенда

3. Получение эксплозиметрического веера

Эксплозиметрический веер пяти наиболее распространенных газов для термокаталитического датчика производства НТЦ ИГД приведен на рис. 2. Выбор газов обусловлен широтой применения природного газа в промышленности и быту, основной компонент природного газа — метан. Сжиженные газы — пропан, бутан — широко используются в быту и промышленности, автотранспорте. Гексан обладает свойствами, эквивалентными парам бензина, соответственно контроль паров гексана актуален для автотранспорта и предприятий органического синтеза. Водород необходимо контролировать на больших станциях зарядки аккумуляторов, на электростанциях, где с помощью водорода организован отвод тепла от подшипников, и т. д.

На графике приведена зависимость выходного сигнала от концентрации газа в НКПР, LEL в европейской аббревиатуре (НКПР — нижний концентрационный предел распространения пламени). Как видно, погрешность водорода относительно метана составляет 88%.

Как правило, эксплозиметрический веер сводят к метану как наиболее широко применяемому. Современные эксплозиметры снабжают прикладными таблицами, позволяющими пересчитать показания прибора, откалиброванного по метану, для измерения взрывоопасности среды, содержащей другой известный газ. Однако это неудобно, да и точный компонентный состав может быть не известен. Поэтому попытки различными путями свести эксплозиметрический веер предпринимаются давно [7, 8, 9].

4. Метод уточнения измерительной информации

Рассмотрим причины, приводящие к расхождению веера. Прежде всего, расхождение связано с тем, что горючие газы имеют различный НКПР, который для каждой газовой смеси зависит от компонентного состава анализируемого газа, его теплотворной способности. Выходной сигнал термокаталитического датчика диф-

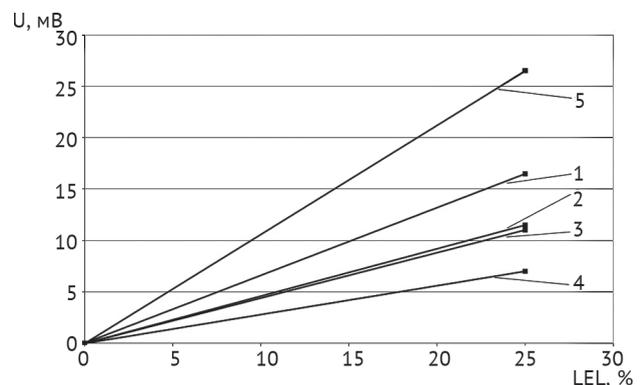


Рис. 2. Эксплозиметрический веер горючих газов
1 — метан; 2 — пропан; 3 — бутан; 4 — гексан; 5 — водород

фузионного типа зависит также от коэффициента диффузии газовой смеси. Следовательно, при сближении эксплозиметрического веера решения в своем функционале, содержащем эти величины, будут наиболее эффективными, универсальными и точными.

Рассмотрим реакцию окисления приведенных выше газов с концентрацией 25% LEL на стандартном термокаталитическом сенсоре (НТЦ ИГД) в зависимости от температуры катализатора (рис. 3).

Сначала при температурах, не поддерживающих каталитическое окисление, чувствительность ЧЭ нулевая. Затем по достижении температуры начала окисления чувствительность ЧЭ растет с увеличением температуры катализатора. Окисление в этой зоне носит кинетический характер, в результате чувствительность сенсора нелинейная, т.е. зависит от концентрации газа в анализируемой атмосфере. С ростом температуры окисление становится диффузионным, т.е. все количество газа, способное достичь поверхности катализатора, окисляется. В диффузионной зоне выбирают участок, где чувствительность не зависит от изменения температуры. Это и есть рабочая температура ЧЭ. Дальнейший рост температуры вызывает падение чувствительности, связанное как с увеличением теплоотдачи (например за счет излучения), так и со свойствами конкретной реакции, конкретного окисляемого газа (например энергией десорбции горючего компонента с поверхности активного центра катализатора).

Более тяжелые газы, имеющие низкий коэффициент диффузии и высокую теплотворную способность, располагаются в нижней части эксплозиметрического веера, и при их детектировании показания датчика, откалиброванного по метану, необходимо увеличивать. Иными словами, чем ниже коэффициент диффузии газа, тем больший коэффициент коррекции необходимо применить для сведения эксплозиметрического веера к метану. Водород, имеющий очень высокий коэффициент диффузии, напротив, требует уменьшающей коррекции показаний. Некоторые исключения из этой закономерности существуют для разветвленных, непредельных или кислородсодержащих углеводородов, однако возникающая погрешность при проведении коррекции в этом случае невелика.

В [10] предложена нелинейная диффузионная модель поведения датчиков для многокомпонентных смесей. К сожалению, измерить коэффициент диффузии газа довольно сложно, эта небыстрая процедура не доступна переносным газоанализаторам. Поэтому мы предлагаем заменить коэффициента диффузии на измерение величин, функционально связанных с ним.

Как уже отмечалось, с точки зрения измерения концентрации горючих газов и определения способности анализируемой атмосферы взрываться наиболее интересна диффузионная зона беспламенного

окисления, но индивидуальность горения различных газов, т.е. различия в условиях горения лучше наблюдаются в последующей зоне снижения чувствительности элемента. Кинетическая зона горения характеризуется нестабильностью происходящих процессов окисления, поэтому ее исключают из зоны анализа.

На рис. 3 видно, что все газы имеют разную температуру начала окисления, различную температуру зон диффузионного окисления и различную скорость снижения чувствительности при дальнейшем увеличении температуры. Если взять за основу рабочую температуру начала диффузионного окисления метана 400–420°C (напряжение на датчике 1,1В), то чувствительность по метану с ростом температуры еще немного увеличивается, достигая максимума при 430–450°C (1,25В). Метан имеет самую высокую температуру начала диффузионной зоны, что обусловлено высокой энергией распада молекулярных связей. Поэтому можно быть уверенным, что для остальных горючих газов диффузионная зона начинается при более низких температурах, и каждый из них имеет свою характерную скорость снижения чувствительности в зависимости от температуры. Установлено, что чем тяжелее газ, тем ниже температура начала десорбции газа с поверхности активных центров катализатора и тем с большей скоростью убывает чувствительность ЧЭ с ростом температуры.

Исходя из приведенных положений, предложен следующий алгоритм измерений, позволяющий уменьшить расхождение эксплозиметрического веера.

1. Датчик переводится в режим импульсного питания, при старте измерения датчик должен быть выключен. Все измеряемые сигналы $S = (U_3 - U_0)$ вычисляются как разность измеряемых напряжений (U_3) и напряжений, измеренных в аналогичных условиях на чистом воздухе (U_0). Подают на ЧЭ импульс питания $U_{\Pi} = 500$ мВ, соответствующий температуре 100–110°C и поддерживают его 500 мс — время, необходимое для испарения

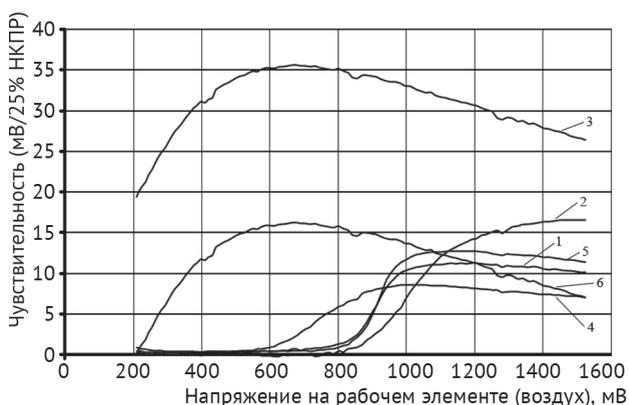


Рис. 3. Чувствительность, приведенная к 25% НКПР
1 – бутан 0,66%; 2 – метан 1,05%; 3 – водород 0,96%; 4 – гексан 0,25%; 5 – пропан 0,519%; 6 – водород 0,96% скорректированный

сорбированной в паузе воды. В конце импульса измеряют выходной сигнал S_0 ЧЭ — этот сигнал будет опорным (сравнительным).

2. Подают импульс питания, соответствующий рабочему напряжению ЧЭ по метану 1,1В (400–420 °С), длительностью 500 мс, после чего замеряют выходной сигнал S_p , вычисляют сигнал по метану как $S_M = S_p - S_0$.
3. Подают на 200 мс импульс напряжением 1,25 В (450–470 °С), замеряют выходной сигнал S_{II} , вычисляют поправочный коэффициент $K_{II} = S_p/S_{II}$, характеризующий скорость убывания чувствительности ЧЭ на анализируемом газе при увеличении температуры.
4. Если K_{II} меньше 1, значит измеряемый газ — метан, и реальная исправленная концентрация взрывчатого газа $S_{II} = S_M/S_y$, где S_y — удельная чувствительность по метану, вычисленная при калибровке. Если K_{II} больше 1, то реальную исправленную концентрацию вычисляют по эмпирической формуле:

$$S_{II} = \frac{S_M 2,71^{eK_{II}}}{S_y}$$

Следует обратить внимание, что датчик имеет очень высокую чувствительность по водороду из-за высокого коэффициента диффузии. В то же время водород имеет очень низкую температуру возгорания, поэтому опорное S_0 , взятое при температуре 100–110°С, для водорода не равно 0, как для других газов. В результате вычитания S_0 чувствительность по водороду существенно приближается к чувствительности по другим газам (см. на рис. 3 водород скорректированный), и указанная коррекция дает удовлетворительные результаты.

5. Результаты

Результаты, полученные при применении предлагаемого алгоритма для пяти наиболее распространенных газов на термокаталитическом датчике производства НТЦ ИГД, приведены в табл. 1.

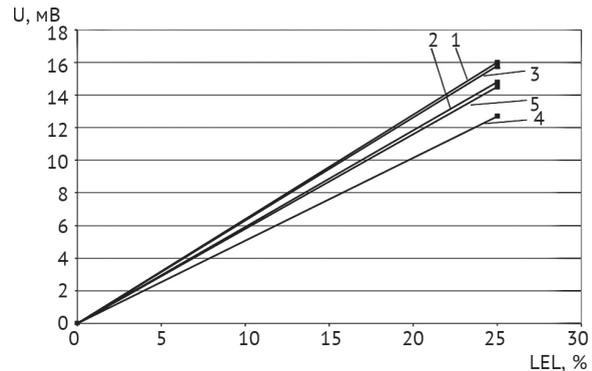


Рис. 4. Исправленный эксплозиметрический веер
1 — метан; 2 — пропан; 3 — бутан; 4 — гексан; 5 — водород

Итоговый эксплозиметрический веер приведен на рис. 4.

Как видно из графиков на рис. 4 и из табл. 1, скорректированные результаты измерений имеют меньшее расхождение эксплозиметрического веера. Наиболее заметна разница при измерении водорода. Если изначальная погрешность измерений равна 88%, то скорректированное значение отличается от истинного на 10%. Такая разница обусловлена в первую очередь тем, что в разработанной методике производится дополнительное измерение при температуре 100–110°С.

Для углеводородов также значительно уменьшилась погрешность. Так, например, для бутана погрешность измерения уменьшилась с 31 до 1%. Однако для гексана расхождение составляет 19%, что менее 20%, но достаточно велико. Такая большая погрешность может быть вызвана разными изомерами гексана.

В целом применение данного метода позволило уменьшить погрешность до приемлемых значений. В дальнейшем требуется исследование действия смесей горючих газов на процесс измерения. Также вызывает интерес возможность скорректировать результаты измерений с помощью программы микроконтроллера, автоматически распознающей воздействующий газ при помощи описанной методики.

Таблица 1

Результаты измерений

Газ	S_0	S_p	S_{II}	$S_M = S_p - S_0$	$K_{II} = S_p/S_{II}$	$S_{II} = \frac{S_M 2,71^{eK_{II}}}{S_y}$	$\Delta_{II}, \%$	$\Delta, \%$
Водород	20	29,49	27,18	9,49	1,084989	14,15510859	10	88
Метан	0	15,67	15,67	15,67	—	15,67	0	0
Пропан	0	11,54	11,24	11,54	1,02669	14,8783898	5	26
Бутан	0	10,84	10,07	10,84	1,076465	15,82782448	1	31
Гексан	0	7,739	6,9	7,739	1,121594	12,6495616	19	51

$$\Delta_{II} = \frac{S_{M, \text{ по метану}} - S_{II, \text{ по газу}}}{S_{M, \text{ по метану}}} - \text{погрешность исправленного измерения}, \quad \Delta = \frac{S_{M, \text{ по метану}} - S_{M, \text{ по газу}}}{S_{M, \text{ по метану}}} - \text{погрешность измерения до исправления.}$$

6. Заключение

Описанная методика уточнения измерительной информации, полученной с термокаталитического датчика, при работе с различными горючими газами с использованием коэффициента $K_{\text{П}}$, характеризующего скорость убывания чувствительности при увеличении температуры ЧЭ, позволяет повысить точность показаний и существенно сузить эксплозиметрический веер. Тем не менее погрешность измерения для многих газов остается высокой. Также требуется дополнительное исследование измерений для смеси газов. Рекомендуемая область применения описанной методики — газозаправочные автостанции, предприятия органического синтеза, работающие с природным газом и пропан-бутановыми смесями.

Обозначения:

R — сопротивление спирали Ом;
 S — измеряемый сигнал мВ;
 S_0 — опорный выходной сигнал датчика мВ;

$S_{\text{И}}$ — реальная исправленная концентрация взрывча того газа мВ;
 $S_{\text{М}}$ — сигнал по метану мВ;
 $S_{\text{П}}$ — поправочный выходной сигнал мВ;
 $S_{\text{Р}}$ — выходной сигнал при рабочем напряжении для метана мВ;
 T — температура платиновой спирали °С;
 U_0 — измеряемое напряжение в аналогичных условиях, при чистом воздухе мВ;
 U_3 — измеряемое напряжение при воздействии газа мВ;
 $U_{\text{П}}$ — напряжение питания чувствительного элемента мВ;
 α — температурный коэффициент сопротивления (ТКС) платиновой проволоки;
 ΔR — изменение сопротивления спирали Ом;
 ΔT — изменение температуры платиновой спирали °С;
 $\Delta_{\text{И}}$ — погрешность измерения исправленного %;
 Δ — погрешность измерения до исправления %;
 $K_{\text{П}}$ — поправочный коэффициент, характеризующий скорость убывания чувствительности элемента при увеличении температуры безразмерный;
 $S_{\text{У}}$ — удельная чувствительность по метану, вычисленная при калибровке безразмерная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lucio de Angelis, Roberto Riva. Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. — Vol. 28. — P. 25–29.
2. Crawford Massiea, George Stewart, George McGregorb, Gilchrist John R. Design of a portable optical sensor for methane gas detection // Sensors and Actuators B: Chemical. 2006. — Vol. 113. — P. 830–836.
3. Карпов Е. Ф., Басовский Б. И. Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах. М.: Недра, 1994.
4. Дрейзин В.Э., Брежнева Е.О. Сравнительный анализ характеристик промышленных газочувствительных датчиков // Датчики и системы. 2011. — № 3. — С. 68–78.
5. Jack Chou Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation, and Applications. McGraw-Hill Professional Publishing, 1999.
6. Карпов Е.Ф., Басовский Б.И., Биренберг И.Э. Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. — М.: Недра, 1984.
7. Raskó J., Somorjai G.A., Heinemann H. Catalytic low-temperature oxydehydrogenation of methane to higher hydrocarbons with very high selectivity at 8–12% conversion // Applied Catalysis A: General. 1992. — Vol. 84. — P. 57–75.
8. Arpentini Ph., Cavanib F., Trifirò F. The contribution of homogeneous reactions in catalytic oxidation processes: safety and selectivity aspects // Catalysis Today. 2005. — Vol. 99. — P. 15–22.
9. Абдурахманов Э., Даминов Г., Султанов М., Тиллаев С. Обеспечение селективности термокаталитического сенсора компонентов выхлопных газов // Экологические системы и приборы. 2008. — № 5. — С. 30–32.
10. Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Sueiras J.E., Correig X. Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures // Sensors and Actuators B: Chemical. 1998. — Vol. 47. — P. 104–112.

Refinement of Measurement Data of Thermocatalytic Sensor Exposed to Various Flammable Gases and Non-Binary Mixtures

A.P. Karelin, Post-graduate student, Tsiolkovskiy Russian State Technological University (MATI)

The article considers a method of flammable gases concentration measurement. Experimental unit of thermocatalytic sensor and microcontroller with 12-bit ADC has been constructed. Output signal (mV) dependency on different concentrations of flammable gases has been revealed. It is revealed that catalytic sensor sensitivity changes with temperature, and sensitivity change is unequal for different combustible gases. Thus, there is a possibility to bring results of measuring to % LEL by adding correcting coefficient K_p that characterizes reduction rate of sensing element sensitivity under temperature increase. Application of the method allowed to reduce measuring inaccuracy from 88% to 10% for hydrogen, and from 51% to 19% for hexane. The paper is related to flammable gases metrology.

Keywords: catalytic sensor, gas analysis, flammable gases monitoring.