

УДК 621.18

DOI 10.36910/6775-2313-5352-2020-16-22

Шинкарук Х.М., Чеховський С.А.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ОСОБЛИВОСТІ РОБОТИ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО ДАВАЧА В СЕРЕДОВИЩІ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

В роботі детально розглянуто принцип роботи та особливості функціонування термокаталітичних давачів та наведено короткі відомості про їх розвиток. Враховуючи вимоги, яким повинен відповідати давач, вибрано для дослідження найбільш оптимальний. Проведено експериментальні дослідження чутливості термокаталітичних давачів, з використанням природного газу різного складу, визначеного хроматографічним методом. Одержані результати свідчать про можливість застосування давачів в якості чутливих елементів для контролю якості природного газу. Вказані проблемні питання, пов'язані з нестабільністю сенсорів в процесі експлуатації. Встановлено що термокаталітичні давачі не можуть забезпечити безперервний контроль якості газу тривалий період часу, оскільки в процесі експлуатації знижується його чутливість.

Ключові слова : термокаталітичний давач, природний газ, теплота згорання природного газу.

Вступ. На сьогоднішній день, у зв'язку з збільшення тарифів на природний газ в побутовій сфері актуальним є питання контролю його якості, оскільки в Україні оплата за спожитий газ проводиться за його об'єм. Визначення показників якості природного газу може бути здійсненена тільки в лабораторних умовах хроматографічним або калориметричним методом, що є дорогавартісною процедурою. Тому для контролю якості природного газу в режимі реального часу поряд із відомими методами перспективним є застосування термохімічних методів, які мають такі переваги, як селективність, високу чутливість, достатню точність вимірювання.

З метою створення приладу для контролю теплоти згорання природного газу, що реалізується на основі термохімічного методу [1], необхідно дослідити особливості роботи термокаталітичного перетворювача та підібрати найбільш оптимальний для роботи в середовищі природного газу.

Останнім часом темі дослідження роботи термокаталітичних давачів та каталітичного покриття присвячено ряд робіт [2,3,4], зусилля дослідників спрямовані на поліпшення характеристик використовуваних давачів, розробку нових конструктивних рішень, використання нових матеріалів і технологій виготовлення, що сприятиме розширенню сфери їх застосування.

Виклад основного матеріалу. Принцип дії термокаталітичного перетворювача полягає у безполуменовому спалюванні горючих компонент на активному елементі.

В електрохімічних сенсорах чутливим є електрохімічний елемент(комірка). Первинні інформаційні сигнали про досліджуване явище чи об'єкт, виникають у вигляді можливості змінити властивості елемента: різниці потенціалів або електропровідності, електричного струму або вольтамперної характеристики, динаміки їх зміни.

В основі термокаталітичного методу покладено каталітичне окислення молекул контрольованих речовин на поверхні чутливого елемента термокаталітичного сенсора і перетворенням тепла, що виділяється в електричний сигнал.

Каталітичне спалювання принципово відрізняється від горіння в традиційному розумінні, оскільки паливо окислюється на поверхні твердих каталізаторів взагалі без утворення полум'я. Дія каталізаторів в процесі повного окислення (або гетерогенного «горіння») паливно-повітряних сумішей схематично можна уявити як хімічну взаємодію компонентів палива з поверхневим киснем каталізатора з подальшою регенерацією відновленої поверхні каталізатора киснем газової фази. Залежно від активності каталізатора, яка визначається енергією зв'язку поверхневого кисню з активним компонентом каталізатора, процес повного окислення багатьох речовин може протікати при температурах 300-700 ° С. Як зазначено вище, термокаталітичний давач являє собою резистивний елемент, у якого змінюється опір в залежності від хімічного складу навколишнього середовища. У цих давачів

чутливий елемент складається з пари платинових спіралей (пеллісторів). Платинова спіраль покривається керамікою.

Один з пеллісторів покривається шаром активного каталізатора, в той час як другий залишається без покриття.

Вимоги, яким повинен відповідати каталізатор чутливого елемента термокаталітичного сенсора вуглеводнів, такі:

1. Окислювати більше 99% компонентів суміші при безперервній подачі його на поверхню аналізованого газового потоку.
2. Зберігати працездатність в широкому інтервалі температур.
3. Присутність води не повинно впливати на ступінь окислення вуглеводнів.
4. Вплив сірковмісних з'єднань і металів, присутніх в аналізованому газовому середовищі повинен бути незначним.

Важливою характеристикою каталізатора на рівні з активністю і стабільністю (тривалістю життя) є і селективність (вибірковість дії).

Метал, який використовується для виготовлення чутливих елементів (пеллісторів), повинен відповідати ряду вимог. Він повинен володіти високою відтворюваністю значень електричного опору при нагріванні до робочих температур і не окислюватися при тривалій роботі [5]. Як правило, вибирають такий метал, який в діапазоні застосовуваних температур має монотонну залежність опору від температури $R=R(T)$ і досить високе значення температурного коефіцієнта опору α .

Чиста платина чи не найбільше відповідає всім основним вимогам, що пред'являються до металів для виготовлення чутливого елемента термокаталітичних здавачів, в основі роботи яких покладена залежність опору від температури (рисунк 1).

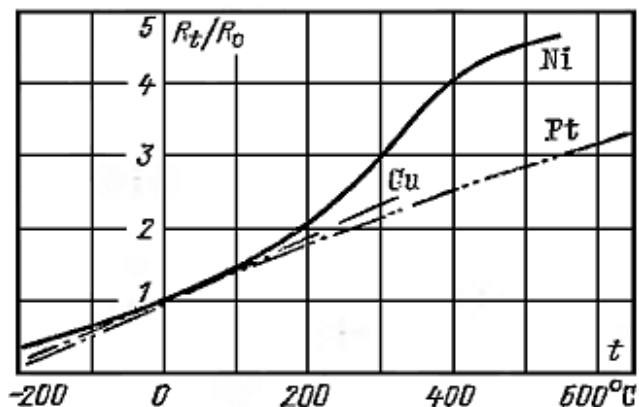


Рис. 1. Залежність відношення R_t / R_0 для нікелю, міді і платини від температури

Каталізатори, що містять метали платинової групи, є найбільш перспективними для повного окислення метану завдяки високій активності при досить низьких температурах (400-500 °C). Тому вони часто використовуються при виготовленні чутливих елементів термокаталітичних сенсорів на метан.

При цьому каталізатор, що знаходиться в складі чутливого елемента, працює в так званому внутрішньо дифузійному режимі, при якому конверсія залежить тільки від концентрацій кисню і метану і не залежить від швидкості реакції і температури.

Сучасні термокаталітичні давачі, що виготовляються в даний час, як в Україні, так і за кордоном, мають незначні габарити. Камера реакції виконується з кераміки або металокераміки з внутрішнім діаметром 5-6 мм. Для виключення впливу робочого та порівняльного елементів один на одного вони розділені екраном, тобто ефективний діаметр камер, в яких розташовані елементи, буде не більше 3 мм, що практично виключає вільну конвенцію. Доставка компонентів аналізованої суміші і теплообмін з середовищем в таких датчиках здійснюється за рахунок дифузії і теплопровідності як в кондуктометричних датчиках.

В якості сенсорів метану були обрані термокаталітичні сенсори ТХМ-2,8-1 (Виробник «Укрсенсор», м. Дніпро), чутливий елемент яких складається з вимірювального та компенсаційних елементів, які розміщені в вибухонепроникній оболонці і які представляють

собою спіралі з платинової дротини малого перерізу, яка закріплена на підтримуючих пристроях. Додатково вимірювальний елемент покритий каталітичним матеріалом.

Принцип дії таких сенсорів полягає в безполуменовому спалюванні (окисленні) горючого газу на поверхні каталітично активної речовини і вимірюванні кількості тепла, що виділяється пропорційно концентрації горючого газу (наприклад, метану) в аналізованому повітрі.

Для забезпечення процесу окислення платинову спіраль нагрівають до $400-450^{\circ}\text{C}$. При виділенні тепла відбувається зміна опору R спіралі з платинового дроту на величину ΔR .

Експериментальні дослідження та їх обговорення.

Експериментальні дослідження чутливості термокаталітичних давачів в середовищі природного газу здійснювалося на експериментальній установці, схема якої приведена на рисунку 2.

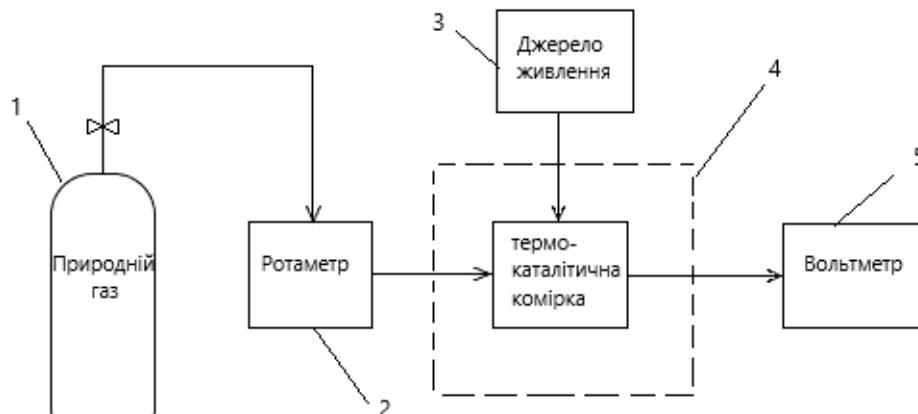


Рис. 2. Функціональна схема експериментального вимірювального стенду.

1 – балон заповнений природним газом; 2 – ротаметр; 3 – універсальне джерело живлення; 4 – мостова вимірювальна схема з випробувальним термокаталітичним давачем; 5 – електронний вольтметр.

Експериментальна установка включає: електронний вольтметр, джерело живлення, балони з природним газом, ротаметр.

Дослідження термокаталітичного перетворювача проводилися при температурі повітря в приміщенні $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в такій послідовності:

- випробувальна камера установки продувалася чистим атмосферним повітрям;
- термокаталітичний давач встановлювався в випробувальну камеру, підключався в мостову вимірювальну схему з мілівольтметром;
- на мостову вимірювальну схему від блоку живлення подавалося стабілізована напруга, відповідна номінальній величині напруги живлення давача;
- через 15 хвилин (після повного прогріву давача і встановлення показань) проводилася балансуюча мостової вимірювальної схеми (встановлювалося $U_{вих} = 0$);
- в випробувальну камеру подавалася газова суміш, причому витрата подавання в камеру газової суміші встановлювалася таким чином, щоб за час 5хв обсяг газової суміші, поданої в камеру на два порядки перевищив обсяг випробувальної камери;
- через 5 хв після початку подачі газової суміші з інтервалом в 5 с відбувалося зняття 10 показань з мілівольтметра і визначалося середнє значення $U_{вих}$;

Експериментальні дослідження повторювалися для чотирьох сумішей природного газу, різного складу, визначеного хроматографічним методом.

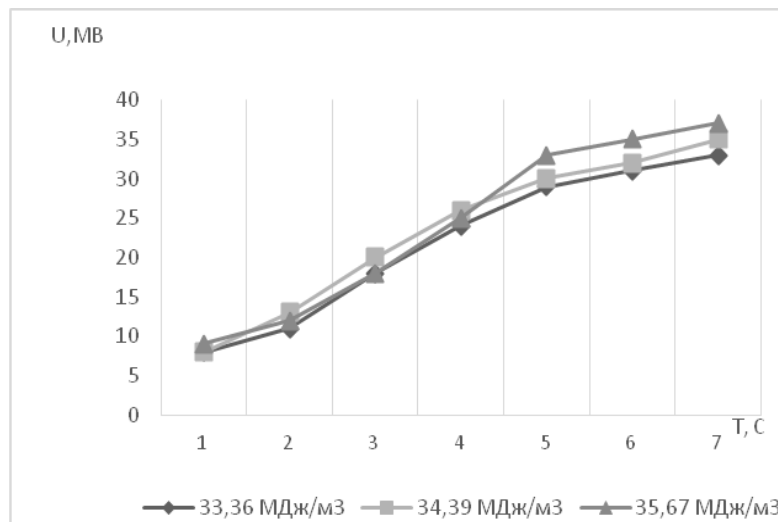


Рис. 3. Перехідні процеси на термокаталітичному давачі при використанні природного газу з різною теплотою згорання.

В результаті експериментального дослідження отримано зміну напруги на виході мостової схеми підключення термокаталітичного давача протягом певного періоду часу (рисунок 3). Як видно з рисунку, використовуючи газ з різною теплотою згорання отримаємо на виході різну напругу, що свідчить про чутливість термокаталітичного давача на різний компонентний склад природного газу. Проте після тривалого випробування давачів їхня чутливість значно знижувалася.

Причинами зниження чутливості термокаталітичних давачів, що виникають в процесі їх експлуатації, в основному, пов'язують зі зміною чутливості термогрупи, обумовленої зміною температури елементів, їх старінням, отруєнням каталізатора, зниженням дифузійної провідності газообмінного фільтра, відходом нуля вимірювального моста, а також неоднозначністю роботи термокаталітичних датчиків в області високих концентрацій горючих компонент аналізованого газу.

Наявність в природному газі вищих гомологів метану і водню сприяє збільшенню швидкості каталітичної реакції окислення метану на порівняльному елементі і збільшує ймовірність виникнення збоїв в роботі термокаталітичного давача.

Накопичення продуктів термічної деструкції вуглеводнів на поверхні термоелементів термокаталітичних датчиків є небажаним процесом, так як призводить до зміни їх каталітичної активності, а крім того, призводить до зміни колірного забарвлення порівняльного термоелемента і умов теплообміну між елементами і навколишнім середовищем, що спричиняє за собою зсув нуля та зниження чутливості давача.

Висновки. Результати експериментальних досліджень свідчать про те, що термокаталітичний давач може бути використаний для контролю якості природного газу, оскільки чутливий до газу з різною теплотою згорання. Перевагами давачів є висока чутливість, селективність, швидкодія, стабільність властивостей при експлуатації, мала споживана потужність, невисока вартість і простота виготовлення, можливість серійного виготовлення. Проте його застосування для безперервного контролю теплоти згорання природного газу в побуті є неможливим, тому що в процесі експлуатації знижується його чутливість та давач потребує постійного калібрування. Тому в подальшому дослідженні необхідно розробити режими роботи при яких можна забезпечити достатню точність вимірювання та збільшити термін експлуатації термокаталітичних давачів.

Інформаційні джерела

- 1.Шинкарук Х.М. Застосування термокаталітичного методу для визначення теплотворної здатності природного газу / Х.М. Шинкарук, С.А. Чеховський // Системи обробки інформації. – 2018. – № 4(155). – С. 161-165
- 2.Гринчук, А.П. Разработка газовых сенсоров для контроля горючих газов / А.П. Гринчук, И.А. Таратын, В.В. Хатько // Приборы и методы измерений. – 2010. – № 1. – С. 51–55.

3. Таратын, И.А. Особенности сенсорного отклика термokatалитических газовых сенсоров с различным типом нагревателя / И.А. Таратын, В.В. Хатько // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011. – № 3. – С. 53–57.
4. Голованов В.В. Адсорбция и каталитическое окисление метана сенсорами на основе легированного платиной оксида индия/ В.В. Голованов, Б.В. Назарчук, В.В. Голованова// Журнал нано- та електронної фізики Том 8 № 4(1), 2016.
5. Герашенко О.А., Федоров В.Г., «Теплові і температурні вимірювання»: Довідкове керівництво. Київ: «Наукова думка», 1965.
6. Ф.Ф. Волькенштейн, Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции М.: Наука: 1987.

Шинкарук Х.М., Чеховский С.А.

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа, ул. Карпатская, 15, г. Ивано-Франковск, Украина, 76000
kh.shynkaruk@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДАТЧИКА В СРЕДЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В работе подробно рассмотрены принцип работы и особенности функционирования термokatалитических датчиков и приведены краткие сведения об их развитии. Учитывая требования, которым должен соответствовать датчик, выбрано для исследования наиболее оптимальный. Проведены экспериментальные исследования чувствительности термokatалитических датчиков, с использованием природного газа различного состава, определенного хроматографическим методом. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения датчиков, в качестве чувствительных элементов для контроля качества природного газа. Указаны проблемные вопросы, связанные с нестабильностью сенсоров в процессе эксплуатации. Установлено, что термokatалитические датчики не могут обеспечить непрерывный контроль качества газа длительный период времени, поскольку в процессе эксплуатации снижается их чувствительность.

Ключевые слова: термokatалитический датчик, природный газ, теплота сгорания природного газа.

Shinkaruk H., Chekhovsky S.

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, ul. Karpatskaya, 15, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76000
kh.shynkaruk@gmail.com

PECULIARITIES OF OPERATION OF THE THERMOCATALYTIC SENSOR IN THE NATURAL GAS

The work describes in detail the principle of operation and features of the functioning of the thermocatalytic sensors and provides brief information about their development. Considering the specified requirements, which the sensor must comply with, the most optimal one is chosen for research. Experimental studies of the sensitivity of thermocatalytic sensors were carried out using natural gas of various compositions determined by the chromatographic method. The results obtained indicate the possibility of using sensors as sensitive elements for monitoring the quality of natural gas. The indicated problematic issues related to the instability of sensors during operation. It has been established that thermocatalytic sensors cannot provide continuous monitoring of gas quality for a long period of time, since its sensitivity decreases during operation.

Key words: thermocatalytic sensor, natural gas, calorific value of natural gas.