

Jacek NAMIEŚNIK, Mariusz KRAWCZYK

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Próba zastosowania czujników katalitycznych do ciągłego pomiaru górnej granicy wybuchowości wodoru

prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik, prof. zw. PG

Kierownik Katedry Chemii Analitycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Aktualnie dziekan wydziału Chemicznego. Pełni również obowiązki Wiceprzewodniczącego Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk. Jego zainteresowania naukowe obejmują analitykę śladów, monitoring i analitykę zanieczyszczeń środowiska oraz instrumentację (budowa aparatury kontrolno-pomiarowej), a także ekotoksykologię. Jest autorem i współautorem ponad 140 publikacji, 150 komunikatów i referatów konferencyjnych oraz 6 książek.



mgr inż. Mariusz Krawczyk

Jest pracownikiem Katedry Chemii Analitycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej zatrudnionym na stanowisku specjalisty. Ukończył Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Gdańskiej i Studia Podyplomowe z Informatyki na Uniwersytecie w Leicester. Jego zainteresowania związane są z sensorami mieszanin gazowych, automatyzacją pomiarów i kalibracją czujników.



Streszczenie

Przedstawiono nową metodę ciągłego pomiaru zanieczyszczenia wodoru powietrzem w zakresie górnej granicy wybuchowości. Metoda polega na wykorzystaniu sensorów katalitycznego spalania umieszczonych w komorze przez którą przepływa badana próbka. Zawartość powietrza jest funkcją ilości powstałego ciepła podczas katalitycznego spalania wodoru wewnątrz sensora. Wskazano na możliwość zastosowania metody w przemysłowych instalacjach wykorzystujących wodór do chłodzenia generatorów prądu elektrycznego.

Abstract

New method of continuous measurement of hydrogen pollution with oxygen was presented. In the method a combustible gas sensor placed inside cell is applied. An investigated sample flows through a chamber. Oxygen concentration is a function of the heat quantity that was formed during catalytic combustion. The method can be applied in industry where hydrogen is used to cool electricity generators.

Wprowadzenie

Zjawisko wybuchu [4] jest możliwe do zainicjowania w mieszaninie gazu palnego i utleniacza np. powietrza tylko w ściśle określonym przedziale stężeń. Dolna granica wybuchowości **DGW** (*LEL* – *Lower Explosive Limit*) określa minimalne stężenie substancji mogącej reagować w procesie gwałtownego spalania, a górna granica wybuchowości **GGW** (*UEL* – *Upper Explosive Limit*) określa maksymalną ilość paliwa przy której mieszanina zawiera wystarczającą ilość utleniacza aby można zainicjować wybuch. Wartości **DGW** i **GGW** różnią się dla różnych substancji i podawane są zwykle w odniesieniu do powietrza. Stężenia substancji wybuchowych poniżej **DGW** i powyżej **GGW** pozwalają na bezpieczną pracę. Stąd w przypadku takich mieszanin konieczna jest znajomość aktualnych stężeń i najwygodniej jest je podawać w procentach **DGW** i **GGW**. Wartości wyrażone w tych jednostkach informują o stopniu zagrożenia co jest niezwykle istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa technicznego.

Zanieczyszczenia powietrza na stanowisku pracy lub w zamkniętych pomieszczeniach (ładownie, magazyny, itp.) gazami palnymi do poziomu kilku procent obj. [1] są najczęściej spotykanymi przypadkami i dotyczą zarówno instalacji przemysłowych np. nieszczelności zbiorników gazów jak również domowych instalacji gazowych. Pomiar stężeń mieszanin gazowych w zakresie **GGW**

jest znacznie rzadszy i znajduje zastosowanie w specyficznych warunkach przemysłowych jak np. nieszczelności rurociągów z gazami palnymi lub generatorów prądu chłodzonych wodorem. W przypadku rozszczelnienia takich instalacji może dojść do zanieczyszczenia układu powietrzem, co powoduje powstanie zagrożenia wybuchowego.

Problem ten dotyczy przede wszystkim wodoru. Własności tego gazu powodują, że znajduje on zastosowanie w niektórych gałęziach przemysłu. Bardzo dobra przewodność cieplna wodoru ($\lambda=0,186 \text{ W/mK}$, przy 20°C) sprawia, że jest on wykorzystywany w układach chłodzenia generatorów prądu. Ponadto, niska lepkość wodoru wpływa korzystnie na zmniejszanie oporów tarcia wirnika. Własności przewodnictwa cieplnego helu są podobne, ale około dwukrotnie większa lepkość oraz względy ekonomiczne powodują, że w praktyce stosowany jest wodór. Wymaga on jednak ciągłej kontroli czystości gazu ze względu na górną granicę wybuchowości wynoszącą w temperaturze pokojowej 25% objętości powietrza w wodorze [7].

Czujniki do pomiaru stężenia mieszanin wodoru i powietrza

Pomimo dostępności kilku rodzajów czujników wodoru w praktyce przemysłowej wykorzystuje się głównie dwa rodzaje. W krajowych zakładach wytwarzających energię elektryczną czystość wodoru kontroluje się przy pomocy analizatorów wykorzystujących czujniki termokonduktometryczne. Wadą tego typu urządzeń jest ich niska selektywność tzn. zdolność do pomiaru stężenia jednego gazu w obecności innych. Inną niedogodnością jest konieczność zapewnienia stałych warunków odniesienia względem, których mierzy się nieznane stężenie badanego gazu.

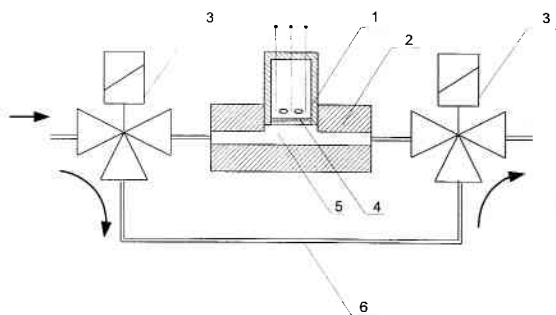
Drugim rodzajem czujnika przystosowanego do pomiaru stężenia wodoru w gazie jest termochemiczny czujnik katalityczny [2]. Przeznaczony do pomiaru stężenia gazów palnych w obecności utleniacza np. powietrza. Pierwszy raz zbudowany został w latach siedemdziesiątych [5]. Dzięki prostej konstrukcji, niskiej cenie i właściwościom pomiarowym takim jak duży sygnał wyjściowy, krótki czas odpowiedzi oraz wysokiej czułości znalazł szerokie zastosowanie do wykrywania i pomiarów zawartości w powietrzu gazów i par palnych zarówno w warunkach domowych jak i w przemyśle. Zasada jego działania polega na wykorzystaniu reakcji katalitycznego utleniania, której ciepło powoduje zmianę rezystancji detektora pracującego w układzie mostkowym [8].

Ze względu na bezpieczeństwo pracy instalacji przemysłowych ważnym zagadnieniem analitycznym jest ciągły pomiar czystości

wodoru. Stąd pomysł zastosowania dodatkowego czujnika pracującego na innej zasadzie niż dotychczas stosowane czujniki termokonduktometryczne. Wspominane uprzednio własności pomiarowe, dostępność oraz koszt detektora spowodowały wzięcie pod uwagę czujnika katalitycznego oraz próbę jego wykorzystania w innym niż dotychczas zakresie stężeń mieszanin gazów palnych. Przykładem takiego czujnika katalitycznego może być pelistor.

Mechanizm detekcji gazu w przypadku stosowania czujnika pelistorowego

Podczas pomiaru strumień gazów przepływa przez trójdrogowe zawory elektromagnetyczne i blok celki w której umieszczony jest czujnik jak to przedstawiono na rys. 1. Poprzez porowaty spiek, spełniający rolę tłumika płomienia, mieszanina dyfunduje do czujnika. W najprostszym przypadku ogrzany drut platynowy pełni rolę katalizatora procesu spalania i jednocześnie czujnika, którego rezystancja zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury spowodowanym ciepłem reakcji katalitycznego spalania [6]. Obecnie stosowane są czujniki [3] w których platynowy rezystor umieszczony jest w porowatej pastylce wykonanej z $\text{ThO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pokrytej katalizatorem np. palladem. Zasilanie elektryczne mostka Wheatstone'a powoduje nagrzanie elementu do temperatury od 300°C do 500°C , w której następuje katalityczne utlenianie mieszaniny gazów a ciepło reakcji zwiększa rezystancję drutu platynowego. Czujnik składa się z dwóch pastylek (*bead*) umieszczonych w przeciwnych „gałęziach” mostka, z których jedna jest aktywna, a druga nieaktywna – kompensuje zewnętrzne wpływy temperatury, ciśnienia i wilgotności mieszaniny gazowej. Zmiana rezystancji powoduje niezrównoważenie mostka, którego napięcie jest zależne od proporcji gazów w mieszaninie palnej.



Rys. 1. Schemat modułu aparaturowego z sensorem katalitycznym do pomiaru GGW w strumieniu mieszaniny gazów: 1 – pelistor, 2 – blok celki pomiarowej, 3 – elektromagnetyczne zawory trójdrogowe, 4 – spiek porowaty, 5 – komora sensora, 6 – obejście (*bypass*)

Cel pracy

Przeprowadzone pomiary miały na celu określenie możliwości zastosowania pelistorów, do ciągłego oznaczania zawartości powietrza w wodorze w zakresie górnej granicy wybuchowości.

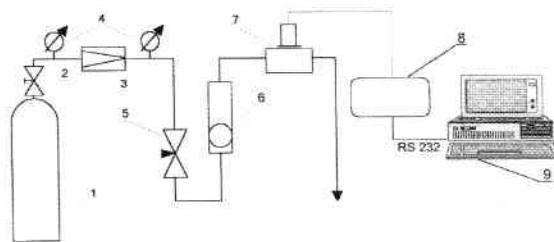
W ramach wstępnych prac zaplanowano realizację następujących zadań:

- Zbudowanie prototypu stanowiska pomiarowego.
- Opracowanie procedury pomiarów.
- Wytypowanie odpowiedniego czujnika do prowadzenia pomiarów modelowych z wykorzystaniem odpowiednich gazowych mieszanin wzorcowych.

Schemat układu pomiarowego

Na rys. 2 przedstawiono schemat ideowy stanowiska badawczego do prób wyznaczania GGW. W układzie wykorzystano przemysłowy

słowy pelistor 4P-90 firmy City Technology Ltd. [9], który może być przydatny do pomiarów GGW w praktyce przemysłowej ze względu na posiadane atesty. Dopuszczają one stosowanie tego czujnika do pracy w atmosferze zagrożonej wybuchem np. kopalniach czy na morskich platformach wydobywczych.



Rys. 2. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badań pelistora w zakresie GGW: 1 – butla z wodorem, 2 – zawór odcinający, 3 – reduktor, 4 – manometria, 5 – zawór iglicowy, 6 – rotametr, 7 – głowica sensora katalitycznego, 8 – multimetr cyfrowy, 9 – komputer PC

Pomiaru dokonywano z wykorzystaniem typowego układu mostkowego zasilanego napięciem stałym $3,3\text{V}$. Wymagane parametry elektryczne opisane są w specyfikacji technicznej [9] czujnika. W celu automatyzacji pomiarów zastosowano cyfrowy multimetr o rozdzielczości $0,01\text{ mV}$ i maksymalnej częstotliwości odczytu 1 odczyt/sekundę. Przyrząd połączony był z komputerem PC łączem szeregowym RS-232C. Dane były zbierane, przetwarzane i archiwizowane z wykorzystaniem programu „Scope View” firmy „Metex”.

Metodyka pomiarów

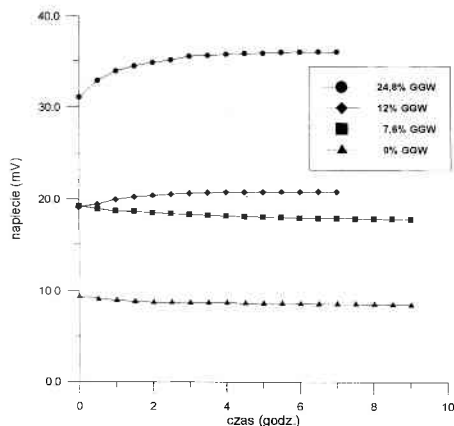
Do badań przygotowano w butlach czysty wodór oraz mieszaniny wodoru z zawartością powietrza na poziomie 1,9%, 3% i 6,2% (obj). Takie stężenia powietrza w wodorze odpowiadają odpowiednio 0%GGW, 7,6%GGW, 12%GGW, 24,8%GGW. Wybór stężeń podyktowany był bezpieczeństwem pomiarów oraz faktem, że taki zakres zanieczyszczenia wodoru powietrzem jest dopuszczalny w instalacjach chłodzenia generatorów prądu. Poprzez zawór redukcyjny, przy ciśnieniu $0,08\text{MPa}$, ustalano zaworem iglicowym stałe natężenie przepływu strumienia gazu $40\text{ cm}^3/\text{min}$.

Przyjęta metodyka pomiarów miała stanowić możliwie dokładną symulację warunków panujących w instalacji chłodzenia generatorów. W celu usunięcia powietrza, przez układ pomiarowy w czasie 5 minut przepuszczano strumień wodoru. Następnie włączano zasilanie pelistora. Przyjęto, że okres 5 minut jest wystarczająco długi do uzyskania stabilnej pracy czujnika (czyli inaczej mówiąc w tym okresie osiągnięta zostanie stała temperatura komory czujnika). Po tym okresie rozpoczynano pomiary rejestrując wartości napięcia sygnału w mostku pomiarowym w funkcji czasu. Procedurę tą powtarzano dla czterech mieszanin wodoru z powietrzem. Całkowity czas pomiaru, dla danej mieszaniny, wynosił co najmniej 7,5 godziny. Na rys. 3 zostały przedstawione zależności wartości sygnału odpowiedzi pelistora względem czasu dla czterech badanych mieszanin gazowych.

Po ustaleniu się linii zerowej możliwe było wyznaczenie odpowiedzi detektora w funkcji stężenia powietrza w wodorze przeliczając ją na wartości GGW, gdzie brak powietrza w wodorze oznacza 0%GGW, a 25% powietrza wskazuje 100%GGW, co przedstawiono na rys. 4.

Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych prac zbudowano moduł aparaturowy z czujnikiem katalitycznym oraz stanowisko pomiarowe. Opracowana została również procedura badawcza, a także wytypowano pelistor spełniający wymogi pracy w strefach zagrożenia wybuchem.

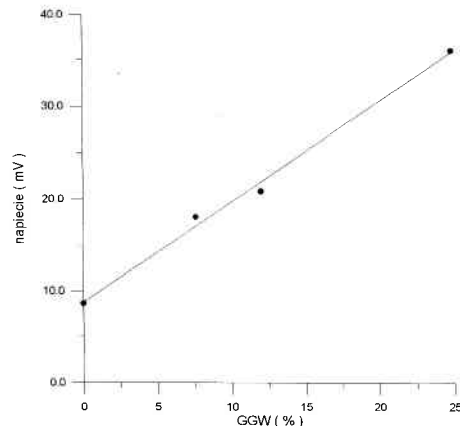


Rys. 3. Czas ustalania sygnału czujnika poliestrowego przy różnych stężeniach mieszaniny powietrza w wodrze.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że czas ustalania się sygnału wynosi ok. 5,5 godziny. Czas ten zależy od stężenia mieszaniny wodoru i powietrza. Czas ustalania się sygnału maleje wraz z zawartością powietrza w mieszaninie, a linia podstawowa, zmienia się w tym okresie w granicach kilku mV. W zakresie stężeń od 0% do 25% GGW odpowiedź sensora jest prawie liniowa. Wielkość sygnału: ok. 1mV/% GGW wskazuje na wysoką czułość pelistora.

Wnioski

Założone cele pracy zostały zrealizowane. Przedstawione powyżej wstępne badania pozwalają stwierdzić, że pomimo długiego czasu ustalania się wskazań czujnika możliwe jest wykorzystanie pelistorów jako dodatkowych eksplozometrów przeznaczonych do pomiarów stężeń gazowych mieszanin wybuchowych w zakresie Górnej Granicy Wybuchowości. Wydaje się jednak niezbędne sprawdzenie działania czujnika w dłuższym okresie czasu. Czujniki z katalitycznym utlenianiem mają sporo zalet: niska cena, trwałość i niezawodność. Pomiaru wykonywane przy ich pomocy bezpośrednio wyznaczają granicę wybuchowości. Nie wymagają one skomplikowanej obsługi, a pomiary dają się łatwo zautomatyzować. Duży syg-



Rys. 4. Zależność sygnału detektora od stężenia powietrza w wodrze.

nał wyjściowy powoduje, że koszt systemu pomiarowego nie jest wysoki w stosunku do korzyści jakie daje zwiększenie bezpieczeństwa układów do chłodzenia generatorów.

Doświadczenie zebrane w trakcie badań pozwoliło na zbudowanie prototypów pelistorowych analizatorów. Obecnie urządzenia te są przedmiotem prób eksploatacyjnych w warunkach przemysłowych w dwóch elektrociepłowniach w Gdańsku i Gdyni.

Literatura

- [1] M. BOWNIK, E. KOZŁOWSKI: Dogodny sposób sprawdzania eksplozometrów. *Pomiary Automatyka Kontrola* 1981, nr 7-8.
- [2] Z. BRZÓZKA, W. WRÓBLEWSKI: Sensory Chemiczne. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.*
- [3] S.J. GENTRY: Catalytic Devices, in: *Chemical Sensors. Chapman and Hall, New York 1988.*
- [4] K. GUMIŃSKI: Wykłady z chemii fizycznej. *PWN, Warszawa 1973.*
- [5] J. JANATA: Principles of Chemical Sensors. *Plenum Press, Inc., New York 1989.*
- [6] W. PUDLIK: Termodynamika Laboratorium miernictwa Ciepłego. *Politechnika Gdańska, Gdańsk 1986.*
- [7] M. RYNG: Bezpieczeństwo techniczne. *WNT, Warszawa 1980.*
- [8] A. SZULCE: Mostki elektryczne pomiarowe. *WNT, Warszawa 1977.*
- [9] <http://www.citytech.com>