

К ВОПРОСУ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Канд. техн. наук, доц. НАЗАРОВ В. И.

Белорусский национальный технический университет

Принцип действия термохимических сенсоров базируется на измерении количества теплоты, выделяемой при реакции каталитического окисления определяемого компонента анализируемой газовой смеси. Наибольшее распространение получили термохимические сенсоры, в которых каталитическое окисление определяемого компонента происходит на твердом гранулированном катализаторе. Полезный тепловой эффект каталитического окисления в этих сенсорах измеряется с помощью термосопротивления. Такие сенсоры применяются для определения концентраций оксида углерода в пределах 0,01–0,5 мг/л.

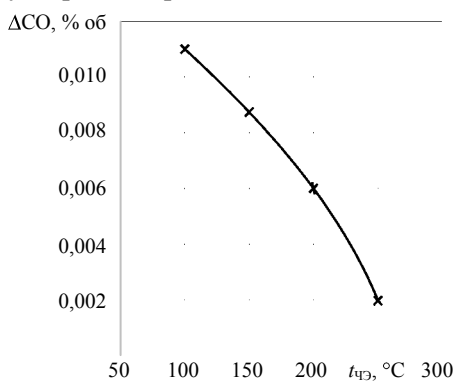


Рис. 1. Зависимость погрешности измерения концентрации CO от температуры в зоне чувствительного элемента при подаче эталонной бинарной смеси CO + N₂ с концентрацией CO = 0,054 % об.

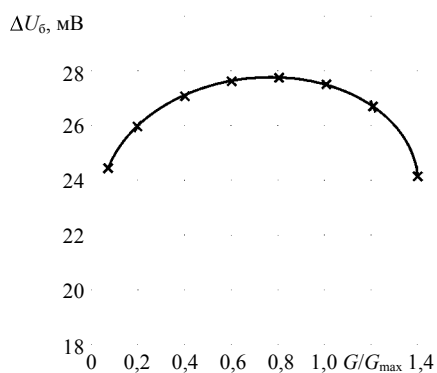


Рис. 2. Изменение теплового эффекта каталитического окисления CO при относительном изменении расхода бинарной смеси CO + N₂ с концентрацией CO = 1 % об., $t_{чЭ} = 250$ °C и $G_{max} = 63$ л/ч

Для рассматриваемых сенсоров важной характеристикой является температурный режим, при котором происходит реакция каталитического окисления. На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость погрешности измерения концентрации CO от температуры в зоне чувствительного элемента. Рост абсолютной погрешности измерения ΔCO со снижением температуры здесь объясняется падением каталитической активности палладиевого катализатора чувствительного элемента.

Существенную погрешность при измерении концентрации оксида углерода вносит также скорость протекания газовой смеси через чувствительный элемент. На рис. 2 представлена экспериментальная кривая, характеризующая такую зависимость. Как видно, полезный тепловой эффект (температура катализатора) сначала повышается с ростом расхода, но только до определенного значения, после чего величина теплового эффекта начинает падать за счет увеличения проскока, т. е. из-за того, что часть оксида уг-

лерода не успевает окисляться на катализаторе. Это приводит к снижению чувствительности сенсора, которая определяется отношением изменения температуры Δt к изменению концентрации оксида углерода ΔC_{CO} и может быть выражена следующим аналитическим выражением:

$$\frac{\Delta t}{\Delta C_{CO}} = b\bar{t} \left[1 - a\bar{G} \left(\bar{G}^{-(c-1)} + k \right) \right], \quad (1)$$

где b , a , k , c – коэффициенты, зависящие от геометрических размеров и тепловых характеристик сенсора; \bar{t} – удельная температура реакции окисления, °C/%; \bar{G} – удельный расход газа, подаваемого на сенсор.

Так как при мостовой измерительной схеме напряжение разбаланса составляет

$$\Delta U_6 \cong \frac{U_0}{4R_{t0}} \Delta R_t, \quad (2)$$

а изменение термосопротивления $\Delta R_t = R_{t0} \beta \Delta t$, то

$$\Delta U_6 = 0,25U_0 \beta \bar{t} b \left[1 - a\bar{G} \left(\bar{G}^{-(c+1)} + k \right) \right] \Delta C_{CO}. \quad (3)$$

Здесь U_0 – напряжение питания измерительной мостовой схемы, В; β – температурный коэффициент электрического сопротивления платины, °C⁻¹, R_{t0} – сопротивление платинового термосопротивления при нулевой температуре, Ом.

Максимальная чувствительность термохимического сенсора будет наблюдаться при

$$\frac{dU_6}{dG} = 0$$

или

$$\frac{d \left(\Delta C_{CO} A - \Delta C_{CO} A a \bar{G}^{-c} - A a k \bar{G} \Delta C_{CO} \right)}{dG} = -\Delta C_{CO} A a (-c) \bar{G}^{-(c-1)} - A a k \Delta C_{CO} = 0.$$

Тогда

$$\frac{k}{c} = \bar{G}_{opt}^{-(c+1)} \quad \text{и} \quad \bar{G} = \left(\frac{c}{k} \right)^{\frac{1}{c+1}}. \quad (4)$$

Здесь $A = 0,25U_0 \beta \bar{t} b$.

Так, для сенсора газоанализатора типа АГТ-СО при $a = 0,1$; $c = 0,36$; $k = 0,7$; $b = 360$ будем иметь $\bar{G}_{opt} = 0,6$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

К погрешности измерения приводит также изменение теплопроводности газовой смеси в зоне чувствительного элемента. Коэффициент теплопроводности газовой смеси может быть определен из выражения

$$-\lambda S \frac{dt}{dL} \tau = Q.$$

В этом выражении Q – количество теплоты, проходящей за время τ под воздействием градиента температуры $\frac{dt}{dL}$ через площадь S . Так как теплопроводность газа значительно зависит от температуры

$$\lambda = \lambda_0(1 + \gamma t),$$

то

$$Q = -S \frac{dt}{dL} \tau \lambda_0(1 + \gamma t). \quad (5)$$

Предполагая, что практически вся теплота, выделенная чувствительными элементами, передается стенкам цилиндрического керамического фильтра за счет теплопроводности газовой смеси, выражение (5) можем записать как

$$Q = -2\pi r \lambda_0 \left(1 + \gamma t \right) \frac{dt}{dr},$$

где $\frac{dt}{dr}$ – градиент температуры газа в радиальном направлении, и далее

$$Q = \frac{2n\lambda}{\ln \frac{D}{d}} (t_n - t_c) \quad (6)$$

Здесь t_n – температура чувствительного элемента, °C; t_c – температура стенки фильтра, °C; λ – коэффициент теплопроводности газа при $t = (t_n + t_c)0,5$, Вт/(м·°C); D – диаметр керамического фильтра, м; d и l – соответственно диаметр и длина проводника сенсора, м.

Однако

$$Q = \alpha I^2 R, \quad (7)$$

где I – сила тока в термосопротивлении, А; R – электрическое сопротивление сенсора, Ом; α – поправочный коэффициент на теплоотдачу через токопроводящий элемент, свободную тепловую конвекцию и тепловое излучение ($\alpha = 0,95$).

Приравняв (6) и (7), получаем

$$t_n - t_c = \frac{\ln \frac{D}{d}}{2nl} \frac{I^2 R}{\lambda} \alpha.$$

Изменение же сопротивления проводника, нагретого током, зависит от теплопроводности окружающей его газовой смеси

$$\Delta R = \frac{q \ln \frac{D}{d}}{2nl} \beta I^2 R^2 \alpha \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2}. \quad (8)$$

Здесь R – сопротивление проводника сенсора при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, Ом.

Тогда изменение напряжения на измерительной диагонали моста с эталонным и рабочим сенсорами составит

$$\Delta U_6 = \frac{U_0 (R_{\text{э}} - R_{\text{р}}) \Delta R}{UR (R + \Delta R)}, \quad (9)$$

где U_0 – напряжение питания мостовой схемы, В; $R_{\text{э}}$, $R_{\text{р}}$ – сопротивления соответственно эталонного и рабочего сенсоров, Ом; $\bar{R} = (R_{\text{э}} + R_{\text{р}}) / 2$; $\Delta R \cong \Delta R_{\text{э}} \cong \Delta R_{\text{р}}$.

При этом абсолютная погрешность измерения СО составит

$$\Delta \text{СО} = \Delta U_6 \frac{\Delta \lambda}{K_c}. \quad (10)$$

Здесь K_c – коэффициент преобразования сенсора, $\frac{\text{мВ}}{\% \text{ об.}}$; $\Delta \lambda$ – изменение коэффициента теплопроводности газовой смеси, Вт/(м·°C).

В табл. 1 приведена зависимость абсолютной погрешности изменения СО от изменения коэффициента теплопроводности газовой смеси $\Delta \lambda$.

Таблица 1

$\Delta \text{СО}$, ppm	38	79	123	174	228
$\Delta \lambda \cdot 10^{-3}$, Вт/(м·°C)	2	4	6	8	10
ΔR , Ом	0,1	0,21	0,33	0,47	0,62

Так, если для эталонной газовой смеси ($\text{N}_2 + \text{CO}$) коэффициент теплопроводности составляет $41,31 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C), а коэффициент теплопроводности реальных газов в зоне чувствительного элемента равен $38,7 \times 10^{-3}$ Вт/(м·°C) [1], то $\Delta \lambda = 2,6 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C). Значит, дополнительная абсолютная погрешность измерения $\Delta \text{СО} = 50,3$ ppm, или $\Delta \text{СО} = 0,0053\%$ об. При расчетах были приняты следующие данные (для АГТ-СО): $K_c = 26$ мВ/% об.; $D = 8$ мм; $d = 0,03$ мм; $I = 0,07$ А; $R_{\text{р}} \cong 20$ Ом; $R_{\text{э}} \cong 19$ Ом (при $t_{\text{ис}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$); $l = 0,02$ м; $U_0 = 1,5$ В.

Существенная дополнительная абсолютная погрешность при измерении СО может вызываться также неоптимальным значением тока питания мостовой измерительной схемы чувствительного элемента. На рис. 3 приведена зависимость разбаланса мостовой схемы ΔU_6 от тока I .

Экспериментально было установлено, что оптимальное значение тока питания мостовой схемы лежит в пределах 0,06–0,08 А. Дополнительная погрешность, вызванная изменением температуры внешней среды, также имеет место при измерении оксида углерода. В табл. 2 приведены экспериментально найденные поправки для АГТ-СО.

Таблица 2

Электронный блок	Кабель	Датчик
------------------	--------	--------

	18 0 °C	$\Delta t = \pm 10$ °C	$\Delta t = \pm 10$ °C
$\Delta U_6, \text{мВ}$	30 ppm	$\Delta \text{CO} = \pm 2$ ppm	$\Delta \text{CO} = \pm 50$ ppm

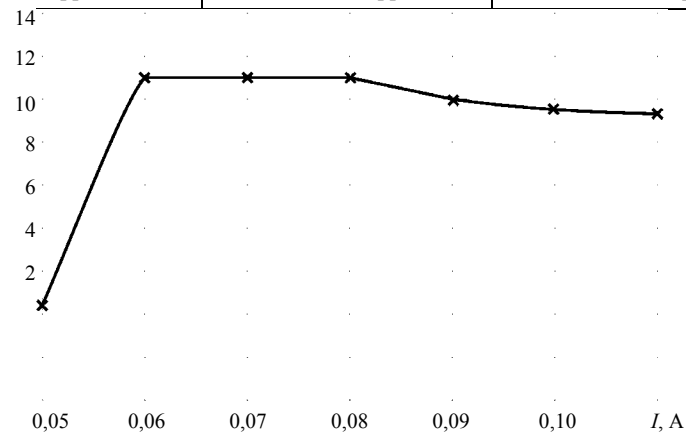


Рис. 3. Зависимость разбаланса ΔU_6 мостовой схемы чувствительного элемента АГТ-СО от тока питания I

Также было исследовано влияние угла установки датчика относительно горизонтали и угла разворота датчика относительно вертикальной плоскости. На рис. 4 и 5 приведены результаты.

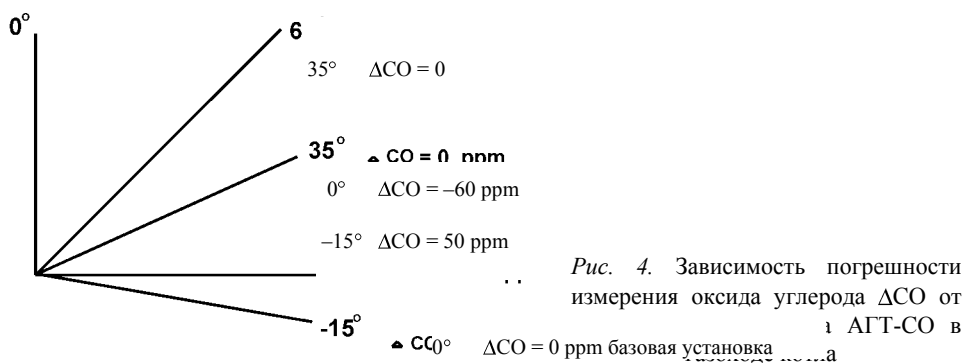


Рис. 4. Зависимость погрешности измерения оксида углерода ΔCO от угла установки датчика АГТ-СО в газоходе котла

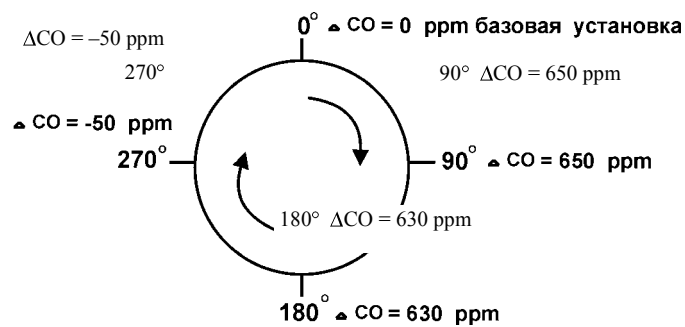


Рис. 5. Зависимость абсолютной погрешности измерения оксида ΔCO от разворота датчика АГТ-СО при установке в газоход котла

ВЫВОД

Определены дополнительные погрешности при измерении концентрации оксида углерода термохимическими сенсорами. Получен ряд аналитических выражений по расчету данных погрешностей, а также поправок на отклонения внешних факторов от допустимых.

ЛИТЕРАТУРА

1. П а в л е н к о, В. А. Газоанализаторы / В. А. Павленко.– М.; Л.: Машиностроение, 1965. – 296 с.

Представлена кафедрой ТЭС

Поступила 7.07.2006

УДК 621.4: 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ИХ ГОРЕНИИ

Канд. техн. наук АССАД М. С.

Барановичский государственный университет

Обострение энергоэкологических проблем привело к интенсивному поиску новых, более эффективных видов топлива в рамках потенциальных энергосырьевых ресурсов. Одним из таких видов топлива для двигателей внутреннего сгорания является водород.

Механизм сгорания водорода при низких давлениях ($p < 0,2$ МПа) достаточно подробно исследован и верифицирован на большом количестве экспериментальных данных, где быстрые цепные реакции с участием радикалов Н, ОН и О [1–5] являются доминирующими в процессе протекания химических реакций.

Область высоких давлений, характеризующаяся сменой механизмов высокотемпературного окисления водорода, недостаточно исследована. С ростом начального давления смеси ($p > 0,2$ МПа) возрастает роль реакции разветвления цепей с участием молекулы HO_2 , которая образуется в ходе тримолекулярной реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ и способствует отводу активных атомов водорода из реакций быстрого цикла, определяющих воспламенение при пониженных давлениях. Кроме того, существующие кинетические схемы горения водорода при высоких давлениях не подтверждены детальными экспериментальными данными. Вместе с тем перспективы использования водорода в двигателях внутреннего сгорания требуют более глубокого понимания особенностей горения водорода с воздухом при относительно высоких давлениях, соответствующих давлениям в завершающей стадии такта сжатия двигателя.

Одним из основных свойств водорода является высокая скорость высокотемпературного окисления, поэтому изучение данной характеристики