

**Термокондуктометрический метод детектирования водорода
в многокомпонентных газовых смесях**

Л. М. Василяк, С. П. Ветчинин, В. Я. Печеркин, Ю. Б. Яненко

Выполнен теоретический анализ возможностей термокондуктометрического метода и рассчитаны коэффициенты теплопроводности газовых смесей с малой примесью водорода, используя разбиение газовой смеси на две компоненты, одна из которых состоит из смеси тяжелых молекул, а другая – легкий водород. Для уменьшения влияния неконтролируемого изменения концентрации газовой смеси было предложено проводить дополнительные измерения теплопроводности компоненты из смеси тяжелых газов, для чего водород удалялся путем каталитического сжигания.

Ключевые слова: водород, кислород, газовые смеси, термокондуктометрический метод, газовые сенсоры, теплопроводность газов.

Ссылка: Василяк Л. М., Ветчинин С. П., Печеркин В. Я., Яненко Ю. Б. // Прикладная физика. 2019. № 2. С. 60.

Reference: L. M. Vasilyak, S. P. Vetchinin, V. Ya. Pecherkin, and Yu. B. Yanenko, Prikl. Fiz., No. 2, 60 (2019).

Введение

В настоящее время активно развивается направление «водородная энергетика» [1, 2], в рамках которой создаются технологии использования водорода в различных энергетических устройствах как большой мощности, так и малой, например, в автомобилях, малогабаритных источниках электротока, и т. д. Основными движущими факторами этого являются задачи перехода на экологически безопасные энергоносители, а водород в этих вопросах занимает лидирующее положение, поскольку при его сгорании выделяется только

вода. Водород является экологически безопасным высококалорийным топливом, его можно производить и транспортировать, при этом водород не токсичен. Однако применение водорода всегда осложняется его высокой взрывоопасностью в широком диапазоне давлений, причем взрывоопасны даже малые концентрации в воздухе – около 4 %. Пределы и условия горения и детонации водорода в зависимости от различных условий являются пристальным объектом исследования [2–6]. Соответственно и задача оперативного и точного определения малых концентраций водорода в газовых смесях, а также утечек водорода является актуальной.

Для обнаружения содержания водорода существуют различные методы, приборы и датчики, работа которых основана на измерении физических параметров и свойств среды или сенсора (например, электрической проводимости, теплопроводности, оптической плотности, коэффициента рассеяния и т. д.), значения которых зависят от концентраций определяемых компонентов [7, 8]. Существуют избирательные и неизбирательные методы измерения. В неизбирательных методах проводится измерение свойств пробы газа

Василяк Леонид Михайлович¹, гл.н.с., д.ф.-м.н.

Ветчинин Сергей Петрович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.

Печеркин Владимир Яковлевич¹, с.н.с., к.ф.-м.н.

Яненко Юрий Борисович², гл. конструктор.

¹ Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

Тел. 8(495) 484-18-10. E-mail: vasilyak@ihed.ras.ru

² АО «СКТБЭ».

Россия, 129226, Москва, ул. Сельскохозяйственная, 12.

Статья поступила в редакцию 27 марта 2019 г.

© Василяк Л. М., Ветчинин С. П., Печеркин В. Я., Яненко Ю. Б., 2019

(например, плотности или теплопроводности), которые зависят от относительного содержания всех компонентов. Такие методы могут применяться для анализа бинарных и псевдобинарных газовых смесей, в которых варьируется содержание только определяемого компонента, а соотношение концентраций остальных компонентов не изменяется. В избирательных методах измеряемое свойство зависит от содержания определяемого компонента.

Следует отметить, что простых прямых селективных методов измерения концентрации водорода в многокомпонентных газовых смесях практически не существует, а имеющиеся корректно работают только при определенных условиях. Большинство выпускаемых датчиков водорода до недавнего времени было основано на электрохимических и термохимических принципах действия [9, 10]. Их основным недостатком было малое быстродействие.

Для анализа водорода в бинарных газовых смесях широко применяется термокондуктометрический метод, обладающий целым рядом преимуществ, в том числе высокой чувствительностью к водороду, надёжностью, большим ресурсом, относительной простотой реализации. Поэтому его постоянно модернизируют, например, увеличивая чувствительность путем применения специальных сплавов [9], уменьшают размеры [11], применяют специальные материалы для работы в кислородных смесях [12], меняют способ измерения температуры [13]. Однако данный метод не обладает селективностью, так как однозначно не определяет наличие водорода, и поэтому в многокомпонентных смесях возникают сложности с его применением.

Целью данной работы является проведение теоретического анализа возможностей термокондуктометрического метода для измерения малых концентраций водорода в газовых многокомпонентных смесях с неконтролируемым переменным составом, содержащих кислород, а также экспериментальная проверка метода в этих условиях.

Расчеты коэффициентов теплопроводности газовой смеси

В основе термокондуктометрического метода лежит изменение интенсивности теп-

лообмена в системе «нагретое тело – анализируемая смесь» в результате изменения состава и, соответственно, теплопроводности анализируемой смеси. Первичный измерительный преобразователь термокондуктометрического прибора представляет собой чувствительный элемент, размещённый в измерительной камере, в которую подается анализируемая смесь. В качестве чувствительного элемента чаще всего используют терморезистор, который нагревается проходящим через него стабилизированным электрическим током. Терморезистор может представлять собой остеклованную нить или спираль из материала, обладающего значительным и стабильным температурным коэффициентом сопротивления – например, платина. Основные погрешности измерений связаны с изменением температуры окружающей среды, а также с изменением неконтролируемых газовых компонент.

Теплопроводность газовой смеси различных газов определяется потоками тепла отдельных компонент и их перемешиванием между собой, а также зависит от концентрации компонент, но не является, вообще говоря, аддитивной функцией ее состава. Строгое теоретическое вычисление теплопроводности газовой смеси на основе кинетического уравнения Больцмана отсутствует. Последовательное вычисление коэффициентов переноса газовых смесей в приближении Энскага-Чепмена наталкивается на значительные математические трудности, и в общем виде найти выражения для этих коэффициентов не удается [14]. Коэффициент теплопроводности строго может быть вычислен без дополнительных упрощений только для смеси различных газов с одинаковой массой молекул, либо для бинарной смеси легких частиц в атмосфере тяжелого газа. При этом концентрация легких частиц должна быть много меньше, чем концентрация тяжелых, чтобы столкновениями легких частиц между собой можно было пренебречь [15, 16]. Для практических расчетов коэффициента теплопроводности многоатомной газовой смеси, состоящей из частиц с неравной массой, пользуются эмпирически полученными приближенными выражениями [15, 16]. В критическом обзоре [17] по различным методам расчета теплопроводности указывается, что основное значение имеет состав

смеси и свойства молекул, из которых она состоит. Одним из методов расчета в [17] предлагается разбивать смесь на несколько групп с аналогичными свойствами, вычислять теплопроводность смеси газов в каждой группе, а затем вычислять результирующую теплопроводность по всем группам.

Нами анализировалась задача нахождения коэффициента теплопроводности смеси, состоящей из водорода и молекулярных газов (кислород 70–93,4 об. %, углекислый газ 2–25 об. %, пары воды 0,58–5,35 об. %, что соответствует относительной влажности 95 % при 0 °С и 35 °С соответственно) в диапазоне температур нагрева датчика 400–600 К. Такие задачи возникают в технологических процессах, связанных с получением водорода и кислорода из воды, хранением водорода, в водородной энергетике, а также на предприятиях, использующих открытое водородное пламя в различных технологических процессах (производство кварца и изделий из него и т. п.).

Для теоретического анализа теплопроводности многокомпонентной системы с малой концентрацией водорода нами был использован следующий последовательный метод: 1) смесь анализируемых газов была разделена на две группы – водород и смесь тяжелых газов; 2) вычислялась теплопроводность λ_0 группы из тяжелых газов; 3) теплопроводность смеси λ вычислялась как теплопроводность бинарной смеси, состоящей из легкого водорода и тяжелой компоненты с теплопроводностью λ_0 .

Структура выражения для коэффициента теплопроводности бинарной смеси следует из строгой кинетической теории газов и позволяет рассматривать предельные случаи. Такой подход обоснован тем, что тяжелые компоненты не сильно отличаются по массам и по теплопроводности, а также для данного случая все эти газы молекулярные. Для вычисления средней теплопроводности тяжелой компоненты использовалось уравнение А. Васильевой с поправками Мэсона и Саксена [15, 16], коэффициенты теплопроводности каждого газа брались из справочников [18, 19]. Данное уравнение приемлемо для вычисления коэффициента теплопроводности смеси как полярных, так и неполярных молекулярных газов. Как показывают расчеты, оценка погрешности

теплопроводности смеси с помощью этого уравнения не превышает 3–4 % для температур ниже 1000 К. Результаты расчетов теплопроводности тяжелой компоненты газовой смеси, состоящей из кислорода, углекислого газа и паров воды, показывают, что с ростом температуры на каждые 100 К теплопроводность повышается в среднем на 20 %, что иллюстрируется рис. 1. Основной вклад в теплопроводность тяжелой компоненты смеси вносит кислород, концентрация которого максимальна, и который имеет наибольшую теплопроводность. Вклад паров воды при их максимальной концентрации 5,35 об. % незначителен и составляет не более 8 %. Температурные зависимости теплопроводности различных смесей при концентрации водорода 4 % (линии 3–6), а также водородной смеси с концентрацией водорода более 90 об. % (линия 7) приведены на рис. 1. Из него видно, что добавление 4 об. % водорода повышает теплопроводность кислородных смесей почти вдвое. Следует отметить, что вычисление коэффициента теплопроводности по аддитивному закону приводит к ошибке 8–10 % по сравнению с использованным здесь подходом.

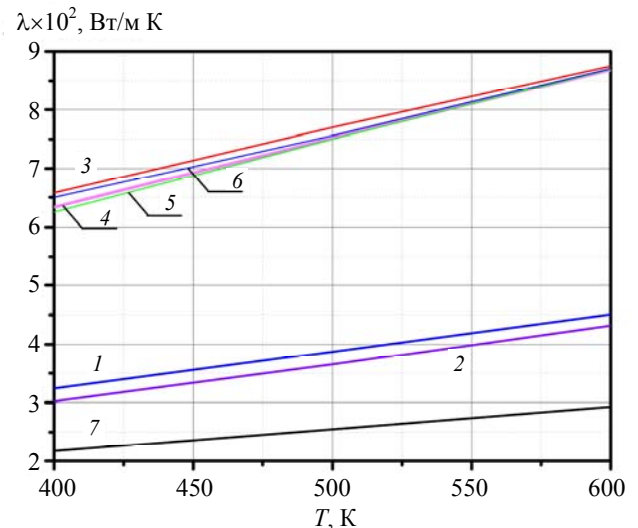


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности λ (для тяжелых компонент λ_0 для кривых 1, 2) от температуры поверхности датчика в зависимости от состава смеси. «Тяжелые» смеси: 1 – 90,65 % O_2 + 5,35 % H_2O ; 2 – 71 % O_2 + 25 % CO_2 . Кислородо-водородные смеси; 3 – 4 % H_2 + 96 % O_2 ; 4 – 4 % H_2 + 90,65 % O_2 + 5,35 % H_2O ; 5 – 4 % H_2 + 70,4 % O_2 + 0,58 % H_2O + 25 % CO_2 ; 6 – 4 % H_2 + 66,0 % O_2 + 5,35 % H_2O + 25 % CO_2 . Водородная смесь: 7 – 90,65 % H_2 + 4 % O_2 + 5,35 % H_2O (Масштаб для кривой 7: $\lambda \times 10 \text{ Вт/м К}$).

Чувствительность метода увеличиваются с понижением температуры поверхности датчика. Наибольшую чувствительность датчик имеет при температуре его поверхности 400 К. Крутизна зависимости чувствительности от концентрации водорода возрастает при уменьшении коэффициента теплопроводности тяжелой компоненты и при увеличении ее молекулярной массы. При малой концентрации водорода (менее 2 об. %) коэффициент теплопроводности бинарной смеси линейным образом зависит от концентрации водорода, так как теплопроводность водорода почти на порядок больше средней теплопроводности тяжелой компоненты и всегда растет с увеличением концентрации молекулярного водорода, а также с увеличением температуры.

Зависимости относительной величины вклада водорода в суммарную теплопроводность $\Delta\lambda/\lambda_0$ от концентрации водорода в пределах 1–4 об. % при температуре поверхности датчика 400 К и 500 К при различных концентрациях паров воды и углекислого газа приведены на рис. 2.

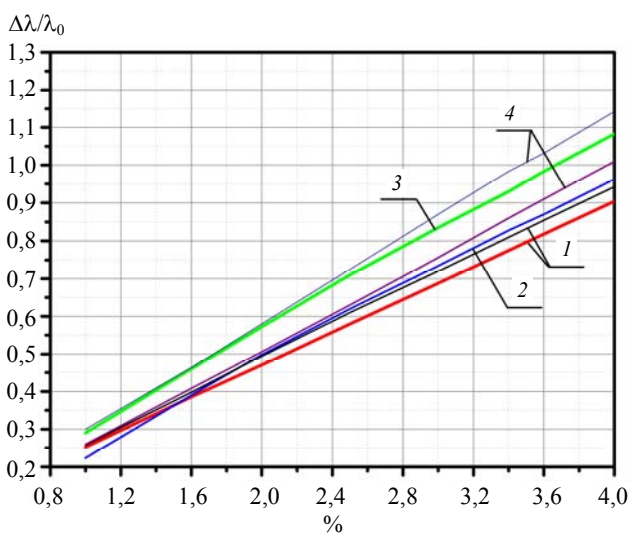


Рис. 2. Относительные изменения коэффициентов теплопроводности $\Delta\lambda/\lambda_0$ кислородных смесей в зависимости от концентрации водорода. 1 – кислород-водородная смесь при $T = 400$ К и 500 К; 2 – Кислород-водородная смесь при концентрации $H_2O - 5,35$ % при $T = 400$ К; 3 – кислород-водородная смесь при концентрации $H_2O - 0,58$ % + CO_2 25 % при $T = 400$ К; 4 – кислород-водородная смесь при концентрации $H_2O - 5,35$ % + CO_2 25 % при $T = 400$ К и 500 К. Верхние кривые для 1 и 4 соответствуют $T = 400$ К, нижние – $T = 500$ К.

В отличие от бинарных смесей, в многокомпонентных смесях, в которых концентра-

ции компонент изменяются, могут возникнуть отклонения в отклике датчика, которые невозможно однозначно интерпретировать без дополнительных измерений, например, измерения концентрации одной из компонент смеси. Изменение состава тяжелых компонент, содержащих кислород и углекислый газ, будет давать дополнительную погрешность при определении концентрации легкой компоненты, т. е. водорода. Влияние неконтролируемых компонент на показания датчика наиболее сильно сказывается при малой концентрации водорода меньше 1 об. %. Поскольку концентрация паров воды изменяется в относительно небольших пределах, а ее теплопроводность не сильно отличается от кислорода и углекислого газа, то ее влияние на погрешность измерений будет невелико. На теплопроводность тяжелой компоненты наиболее сильно влияет неконтролируемая концентрация двуокиси углерода, которая может достигать до 25 об. %. Для снижения погрешностей необходимо проводить калибровку при разных значениях концентраций паров воды и углекислого газа.

Эксперимент

Поскольку проведение калибровки окончательно не решает проблемы влияния неконтролируемого изменения концентрации углекислого газа, то были проанализированы возможные схемы измерений для уменьшения влияния неизмеряемых компонентов в смеси газов. Одним из вариантов является исключение неизмеряемых компонентов из смеси. Пары воды устраняются за счёт применения холодильника. При этом также исключается возможность попадания капельной влаги на чувствительный элемент. Для сорбции диоксида углерода существуют химические фильтры, однако их сорбционной ёмкости недостаточно для длительного применения, следовательно, необходимы расходные материалы. Использование дополнительных селективных датчиков на практике означает переход к другому методу измерений.

Принципиально другим подходом повышения точности измерений является отказ от исключения неизмеряемых компонентов из смеси и переход к получению смеси, не со-

держатель контролируемый компонент (водород) – «нулевой» смеси. При этом в циклическом режиме производятся измерения и сопоставление двух сигналов – от начальной газовой смеси с водородом и от смеси без водорода. Фактически такая схема измерений аналогична по исполнению выполненным расчетам, при которых смесь была распределена на две компоненты, а именно, смесь тяжелых газов и легкий водород. Удаление из смеси водорода можно реализовать с использованием его каталитического сжигания, поскольку в смеси много кислорода.

Экспериментальная проверка такого метода проведена на установке, схема которой приведена на рис. 3. Газовая смесь из баллона после увлажнения может проходить через каталитическую секцию для сжигания водорода или в обход катализатора, что задается с помощью электропневматического клапана. Далее газовая смесь поступает в осушитель, в

котором при температуре $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит конденсация большей части паров воды. Вода из осушителя стекает во влагосорбник. После осушителя газовая смесь подается в термокондуктометрический датчик. С датчика сравниваются два сигнала от двух образцов газовой смеси: один образец после прохождения газовой смеси через каталитическую секцию, а другой – начальная смесь, подаваемая в обход каталитической секции. Вклад водорода содержится в разнице этих двух сигналов. Оценивалось влияние на разностный выходной сигнал термокондуктометрического датчика диоксида углерода и паров воды при концентрации водорода в газовой смеси 2,3–2,46 об. %. Установлено, что при содержании диоксида углерода в диапазоне от 0 до 18 об. % и начальной относительной влажности 10–100 % разностный выходной сигнал позволяет определить концентрацию водорода с погрешностью не более 0,05 об. % водорода.

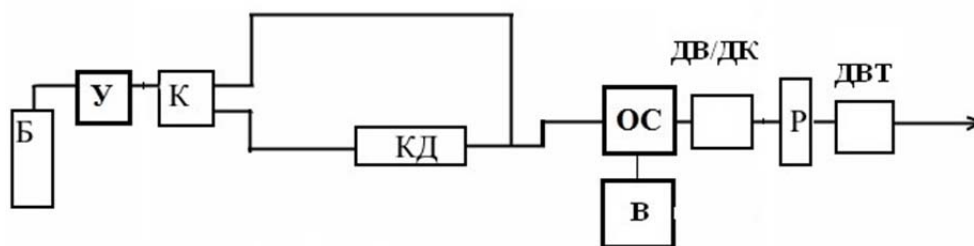


Рис. 3. Схема эксперимента. Б – баллон с подаваемой газовой смесью; У – увлажнитель газовой смеси; К – клапан электропневматический; КД – каталитическая секция; ОС – осушитель; В – влагосорбник; Р – ротаметр; ДВ/ДК – термокондуктометрический датчик; ДВТ – датчик относительной влажности и температуры.

Заключение

Предложен метод расчета коэффициента теплопроводности газовых смесей с водородом, используя разбиение газовой смеси на две компоненты, одна из которых состоит из смеси тяжелых молекул, а другая – легкий водород. Несмотря на то, что данный подход газового анализа многокомпонентных водородосодержащих газовых смесей был протестирован на конкретных смесях, аналогичная схема измерений применима для гораздо более широкого круга задач из различных отраслей. При понижении температуры датчика чувствительность метода увеличиваются,

однако относительная погрешность возрастает. Оптимальной является температура поверхности датчика 400–450 К. Крутизна зависимости чувствительности от концентрации водорода возрастает при уменьшении коэффициента теплопроводности тяжелой компоненты и при увеличении ее молекулярной массы.

Поскольку концентрация паров воды изменяется в относительно небольших пределах, то ее влияние на погрешность измерений будет невелико. Наибольшую погрешность при измерении теплопроводности вносит углекислый газ. Для уменьшения влияния неконтролируемого изменения концентрации углекис-

лого газа было предложено проводить дополнительные измерения теплопроводности компоненты из смеси тяжелых газов, для чего водород удалялся путем каталитического сжигания. Такое проведение измерений соответствует используемой теоретической модели расчета путем разбиения смеси на тяжелую компоненту и водород. Экспериментально показано, что в широких пределах изменения концентрации углекислого газа в смеси 0–18 % погрешность измерения концентрации водорода не превышала 0,05 % при концентрации водорода в диапазоне 2,3–2,5 % об. Данные подходы, причем как теоретического расчета, так и экспериментальных измерений, могут быть применены и для других газовых смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фортков В. Е., Попель О. С. Энергетика в современном мире. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011.
2. Sherif S. A., Goswami D. Y., Stefanakos E., Steinfeld K. A. Handbook of hydrogen energy. (CRC Press/ Taylor & Francis Group, 2014).
3. Bivol G. Y., Golovastov S. V., Golub V. V. // Shock Waves. 2018. Vol. 28. No. 5. P. 1011.
4. Zhang B. // Combustion and Flame. 2016. Vol. 169. P. 333.
5. Bivol G. Y., Golovastov S. V., Golub V. V. // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2016. Vol. 43. P. 311.
6. Bivol G. Y., Golovastov S. V., Golub V. V. // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41. No. 12. P. 1167.
7. Sberveglieri G. (ed.) Gas Sensors: Principles, Operation and Developments – New York: Springer, 1992.
8. Yamazoe N. // Sens. Actuators. B. 2005. Vol. 108. P. 2.
9. Романова И. // Электроника: НТБ. 2011. № 1. С. 00107.
10. Krivetskiy V., Efitorov A., Arkhipenko A., Vladimirova S., Rumyantseva M., Dolenko S., Gaskov A. // Sensors and Actuators. B: Chemical. 2018. Vol. 254. P. 502.
11. Francia G. Di, Alfano B., Ferrara V. La. // J. Sensors. 2009. P. 659275.
12. Moos R., Izu N., Rettig F., Reiß S., Shin W., Matsubara I. // Sensors. 2011. Vol. 11. P. 3439.
13. Liess M. // J. Sens. Sens. Syst. 2015. No. 4. P. 281.
14. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
15. Шапков А. Г., Абраменко Т. М. Теплопроводность газовых смесей. – М.: Энергия, 1970.
16. Бретинайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. – М. Л.: Химия, 1966.
17. Lemmon E. W. // Inter. J. Thermophys. 2003. Vol. 24. No. 4. P. 991.
18. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.
19. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. – М.: Энергоатомиздат, 1991.

PACS: 51.20.+d; 07.07.Df

Thermoconductometric method of hydrogen detection in multicomponent gas mixtures

L. M. Vasilyak¹, S. P. Vetchinin¹, V. Ya. Pecherkin¹, and Yu. B. Yanenko²

¹Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences
Bd. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia
E-mail: vasilyak@ihed.ras.ru

²JSC “SDEBE”
12 Selskohozyastvennaya st., Moscow, 129226, Russia

Received March 27, 2019

The theoretical analysis of the thermoconductometric method capability was carried out and the coefficients of thermal conductivity of gas mixtures with a small admixture of hydrogen were calculated using the gas mixture splitting into two components, one of which consists of a mixture of heavy molecules, and the other – light hydrogen. To reduce the effect of uncontrolled changes in the concentration of the gas mixture, it was proposed to carry out additional

measurements of the thermal conductivity of the mixture of heavy gases, from which hydrogen was removed by catalytic combustion.

Keywords: hydrogen, oxygen, gas mixture, thermoconductometric analyzer, gas sensor, gas thermal conductivity.

REFERENCES

1. I. V. E. Fortov and O. S. Popel. *Energy in the modern world* (Dolgoprudny, Izd. Dom "Intellect", 2011) [in Russian].
2. S. A. Sherif, D. Y. Goswami, E. Stefanakos, and K. A. Steinfeld. *Handbook of hydrogen energy* (CRC Press/Taylor & Francis Group, 2014).
3. G. Y. Bivol, S. V. Golovastov, and V. V. Golub, *Shock Waves* **28**, 1011 (2018).
4. B Zhang, *Combustion and Flame* **169**, 333 (2016).
5. G. Y. Bivol, S. V. Golovastov, and V. V. Golub, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **43**, 311 (2016).
6. G. Y. Bivol, S. V. Golovastov, and V. V. Golub, *Technical Physics Letters* **41**, 1167 (2015).
7. G. Sberveglieri (ed.) *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments* (Springer, New York, 1992).
8. N. Yamazoe, *Sens. Actuators B.* **108**, 2 (2005).
9. I. Romanova, *Electronics: STB. No. 1*, 00107 (2011).
10. V. Krivetskiy, A. Efitorov, A. Arkhipenko, S. Vladimirova, M. Rumyantseva, S. Dolenko, and A. Gaskov, *Sensors and Actuators. B: Chemical.* **254**, 502 (2018).
11. G. Di Francia, B. Alfano, and V. La Ferrara, *J. Sensors.* 659275 (2009).
12. R. Moos, N. Izu, F. Rettig, S. Reiß, W. Shin, and I. Matsubara, *Sensors*, No. 11, 3439 (2011).
13. M. Liess, *J. Sens. Sens. Syst.*, No. 4, 281 (2015).
14. S Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases (3rd ed.)*. (Cambridge University Press, 1970).
15. A. G. Shashkov and T. M. Abramenko, *Thermal conductivity of gas mixtures* (Moscow, Energy, 1970) [in Russian].
16. S. Bretschneider, *Properties of gases and liquids. Engineering methods of calculation* (Moscow – Leningrad, Khimiya, 1966) [in Russian].
17. E.W. Lemmon // *Inter. J. Thermophysics* **24** (4), 991 (2003).
18. N. B. Vargaftik, *Handbook of thermophysical properties of gases and liquids* (Moscow, Nauka, 1972) [in Russian].
19. *Handbook on Physical magnitudes*. Ed. by I. S. Grygoriev and E. Z. Meiliov. (Moscow, Energoatomizdat, 1991) [in Russian].