

На правах рукописи



Самсонов Роман Олегович

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ НЕПРЕРЫВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ВОДОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар - 2006

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Кубанского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Хамракулов Тимур Курбанович

Официальные
оппоненты: доктор химических наук, профессор
Стрижов Николай Константинович

кандидат химических наук
Бозина Татьяна Владимировна

Ведущая организация: ГУП «Научно-исследовательский институт
безопасности жизнедеятельности Республики
Башкортостан», г. Уфа

Защита состоится 21 декабря 2006 г. в 14 часов на заседании
специализированного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном
университете по адресу:
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского
государственного университета:
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ.

Автореферат разослан «18» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Н.В. Киселева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. С развитием промышленности и транспортных средств все более важной становится контроль состава газообразных веществ на содержание водорода и оксида углерода. Эти соединения являются пожаро-, взрывоопасными и обладают токсичными, раздражающими свойствами. Обеспечение безопасности работ, связанных с созданием экологически чистого водородного топлива, производства аммиака, метанола, минеральных удобрений, также требуют контроля содержания H_2 и CO в различных газовых смесях. Поэтому определение дозврывоопасных концентраций H_2 и CO представляет одну из важнейших задач техники безопасности и решения различных противопожарных мероприятий.

Решение вышеперечисленных актуальных вопросов возможно при дальнейшей разработке автоматических, непрерывных методик, создание на их основе сенсоров, газоанализаторов, обладающих необходимыми метрологическими характеристиками.

Перспективно использовать терموкаталитическую методику, основу которой составляет соответствующий сенсор, для непрерывного автоматического определения содержания водорода и оксида углерода в окружающей среде. Преимуществом данной методики являются простота применения в аналитической практике, возможность автоматизации технологического и информационного процесса, способствующая сбору и накоплению аналитической информации. Поэтому задача создания новой термокаталитической методики, сенсоров и газоанализаторов для непрерывного автоматического определения водорода и оксида углерода в газовых смесях является актуальной задачей современной аналитической химии.

Данная диссертационная работа выполнена по плану научно-исследовательских работ «Исследование природной среды, геофизических процессов, интегрированных систем «человек – машина – среда», их влияние на свойства сложных технических задач, для решения проблем обороноспособности, информационной, сейсмической, экологической и экономической безопасности; согласно Постановлению Президента Российской академии наук и Федерального агентства правительственной связи и информации при президенте Российской Федерации № 25/21 от 27 июня 2000 г., номер государственной регистрации 01. 200. 202. 360.

Цель работы. Заключалась в разработке и создании термокаталитической методики, селективных термокаталитических сенсоров и газоанализаторов с улучшенными метрологическими параметрами для непрерывного автоматического определения водорода и оксида углерода в газовых смесях.

Задачи. В процессе выполнения работы были решены следующие задачи:

1. Установлена активность и стабильность оксидов Co, Ni, Cu, Bi, Zn, Cr, V, Zr и других соединений, а также селективности каталитических систем для чувствительного элемента терموкаталитического сенсора водорода и оксида углерода.
2. Установлены оптимальные параметры окисления H_2 и CO на поверхности катализатора измерительного и компенсационного чувствительного элемента сенсора.
3. Разработана селективная терموкаталитическая методика, созданные на ее основе сенсоры водорода, оксида углерода и соответствующие газоанализаторы.
4. Способ приготовления и аттестации поверочных газовых смесей H_2 и CO с воздухом в широких интервалах концентраций (на уровне ПДК и выше) для оценки метрологических характеристик разработанной методики, сенсоров и газоанализаторов.
5. Изучено влияние различных факторов (температуры, давления и др.) на метрологические характеристики разработанных сенсоров и газоанализаторов.
6. Обоснование и реализация созданной селективной терموкаталитической методики с улучшенными метрологическими характеристиками для непрерывного автоматического определения H_2 и CO в воздухе, выхлопных газах, транспортных средств и технологических газах.

Научная новизна. Обоснован способ обеспечения селективности терموкаталитической методики, основанный на использовании термочувствительных элементов (измерительного и компенсационного) сенсоров, содержащих катализаторы, обладающие различной активностью к компонентам газовой смеси.

Установлена возможность применения различных по природе смеси оксидов металлов, в качестве катализаторов измерительного и компенсационного чувствительного элемента селективных терموкаталитических сенсоров водорода и оксида углерода.

Изучено влияние некоторых факторов (состав газовой смеси, температура и др.) на селективность, метрологические, эксплуатационные и другие характеристики терموкаталитических сенсоров водорода и оксида углерода.

Практическая значимость работы. Разработаны селективная терموкаталитическая методика, на ее основе созданы сенсоры, автоматические газоанализаторы для непрерывного определения H_2 и CO в газовых смесях. Разработанные сенсоры, газоанализаторы отличаются от существующих селективностью, экспрессностью, надежностью и другими метрологическими характеристиками. Экспериментальные образцы

созданных сенсоров и автоматических газоанализаторов нашли применение как переносные приборы для анализа различных газовых смесей.

На защиту выносятся:

- результаты изучения активности индивидуальных оксидов металлов и их смесей при окислении горючих веществ, положенные в основу разработки селективной термокаталитической методики определения водорода и оксида углерода в газовых смесях;
- экспериментальные данные по изучению окисления H_2 и CO на поверхности катализатора измерительного и компенсационного чувствительного элемента термокаталитического сенсора;
- термокаталитическая методика, созданные на ее основе сенсоры и газоанализаторы непрерывного селективного автоматического определения H_2 и CO в газовых смесях;
- способ приготовления и аттестации поверочных газовых смесей H_2 и CO в воздухе;
- результаты влияния напряжения источника питания, температуры, давления, влажности газовой смеси и другие факторы на метрологические характеристики разработанных селективных термокаталитических сенсоров и газоанализаторов.

Апробация работы.

Материалы диссертации изложены на Международном конгрессе по аналитической химии «ICAS-2006», VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006», конференции молодых ученых Сочинского научно-исследовательского центра РАН (г. Сочи).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, состоящей из 6 глав, выводов и списка литературы (104 наименования). Работа изложена на 127 страницах, содержит 10 рисунков и 38 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Современное состояние аналитических методов и приборов для определения водорода и оксида углерода

Литературные данные показали, что правильное и экспрессное определение опасных, вредных веществ в газовых смесях, в частности в воздухе, возможно с помощью аналитических методов, исключających

длительный отбор пробы. При этом необходимо, по результатам анализа своевременно информировать (сигнализировать) о достижении опасной концентрации в газовой смеси канцерогенных, токсичных и пожаро-, взрывоопасных веществ. Большинство существующих методик определения H_2 и CO требуют применения громоздкой аппаратуры и соответственно имеют стационарный характер применения. Часто определение H_2 и CO представляет длительный и сложный процесс. Он является многоступенчатым и неавтоматизированным. Одним из перспективных методов экспрессного, автоматического и непрерывного определения рассматриваемых веществ в газовых смесях являются электрохимические и термокаталитические методы, которые обладают широким диапазоном определяемых концентраций, имеют высокую степень автоматизации. Это, в свою очередь, позволяет оперативно получать точную и правильную информацию для последующего принятия соответствующего решения. Поэтому термокаталитический метод был принят за основу при разработке селективной, экспрессной, автоматической методики непрерывного определения H_2 и CO в газовых смесях.

2. Разработка технологического процесса изготовления селективных термокаталитических сенсоров водорода и оксида углерода

Принцип определения газообразного вещества термокаталитическим сенсором основан на измерении количества тепла, выделяющегося при химической реакции каталитического окисления. В конструктивном плане термокаталитический сенсор представляет собой пару чувствительных элементов и пару резисторов, включенных в мостовую схему. Оба чувствительных элемента находятся в реакционной камере. При попадании горючего компонента в реакционную камеру происходит его сгорание на обоих чувствительных элементах. На элементе, покрытом слоем катализатора, происходит горение с большой скоростью, и это приводит к более сильному разогреванию данного элемента. Соответственно, в результате разогрева происходит изменение сопротивления одного чувствительного элемента. В результате этого происходит разбаланс мостовой схемы и возникновение сигнала, который регистрируют. Количество выделившегося тепла зависит от содержания окисляемого вещества, участвующего в реакции. Аналитический сигнал термокаталитического сенсора измеряется в виде его выходного напряжения, которое пропорционально концентрации определяемого компонента в газовой смеси.

Чувствительные элементы сенсора в зависимости от назначения подразделяют на измерительный и компенсационный. В чувствительном измерительном элементе его поверхность покрывали пористым носителем.

Он состоял из слоя оксида алюминия в форме шарика, закрепленного на платиновом микропроводе толщиной платиновой жилы 0,01 мм. Его дополнительно покрывали катализатором. Термокаталитическая методика и созданные на ее основе сенсоры удовлетворяли требованиям взрывозащиты, устойчивости к механическим воздействиям и сохраняли свои метрологические характеристики в течение 1500 ч непрерывной работы без дополнительной корректировки показаний оператором.

На основании проведенных опытов, для изготовления чувствительных элементов использовали остеклованный платиновый микропровод с диаметром платиновой жилы 0,01 мм.

Измерительный компенсационный элемент состоял также из остеклованного микропровода толщиной 0,3 мм, число витков составляло от 10 до 20 (в зависимости от характера задач). Мы разработали совокупность операций и их последовательность исполнения при создании термокаталитического сенсора. Она состояла из перемотки остеклованного платинового микропровода и изготовления из нее спиралей элементов, приварки спиралей к стойкам транзисторной колодки, нанесение на спираль носителя из оксида алюминия и активной компоненты на носитель, подбора чувствительных элементов, сборки термокаталитических элементов.

3. Приготовление и аттестация стандартных газовых смесей водорода и оксида углерода с воздухом

Разработка методик, сенсоров газоанализаторов затруднена без соответствующих газоздушных смесей, их разбавления до необходимой концентрации, точного измерения расходов и очистки от примесей газоразбавителя.

В аналитической практике для приготовления газовых смесей применяют статические и динамические методы. Первые основаны на измерении параметров состояния (объемов и давления), вторые — на измерении потоков (расходов смешиваемых компонентов) или параметров газосмесительных устройств (конструктивных и режимных факторов). Независимо от способа приготовления газовых смесей требуется, чтобы газ, используемый в качестве исходного, имел чистоту не менее 99,5%.

Наиболее удобны в обращении газовые смеси, получаемые статическим методом, путем смешивания соответствующих объемов газа под давлением в стальных баллонах. Такой способ прост, универсален и имеет минимальную ошибку приготовления.

Данный метод позволяет получить в определенном диапазоне стабильные концентрации водорода, метана, оксида, и диоксида углерода, аммиака и других газов, чаще всего в азоте.

В частности, термокаталитическое определение горючего компонента возможно в присутствии кислорода, необходимого для окисления определяемого вещества при высокой температуре.

Мы, для определения (от ПДК и выше) в различных газовых смесях, водорода, метана и оксида углерода, использовали газо-воздушные смеси, приготовленные постепенным вводом в герметичную емкость (стальной баллон) отдельных компонентов газа, содержание которого в газовой смеси прямо пропорционально изменению давления, после дозировки соответствующего компонента к общему давлению смеси. Для приготовления градуировочных смесей H_2 и CO использовали смесительную установку повышенного давления. Она состояла из стального баллона с воздухом, манометров, вентилях, баллона для градуировочной смеси исходного чистого газа, вакуумного насоса, вакуумметра и медных трубок. Дозируемые компоненты из баллонов поступали в смесительную установку в объеме, соответствующем отношению парциальных давлений.

Другие компоненты газовой смеси в баллон дозировали последовательно. Дозировку соответствующего газа проводили под давлением, превышающем давление в баллоне со смесью, чтобы не произошло утечки компонентов из смеси. После дозировки каждого компонента измеряли давление смеси. Готовую газовую смесь H_2 , CO хранили при температуре $20 \pm 5^\circ C$. Содержание каждого компонента в газовой смеси X_i , % вычислили по уравнению:

$$X_i = (P_i / P) \cdot 100\%,$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента; P – общее давление, кПа.

Приведенный метод расчета содержания компонентов в газовой смеси не учитывал поправку на неидеальное поведение компонентов. Для более точного определения состава приготовленной газовой смеси H_2 и CO с воздухом использовали хроматограф Газохром 3101. Минимально определяемая концентрация данным прибором составляла по H_2 – $1 \cdot 10^{-4}$ % об., CO – $4 \cdot 10^{-4}$ % об. Для градуировки хроматографа использовали чистые газы, где содержание основного компонента составляло 99,9 %.

При анализе газовой смеси с помощью дозатора вводили в хроматографическую колонку и измеряли высоту пика определяемого компонента в анализируемой смеси при объеме рабочей дозы $0,50 \text{ см}^3$. Этот объем соответствовал такому же количеству чистого компонента, вводимого градуировочным устройством. Для удобства использования зависимости высоты хроматографического пика от объема дозы компонента. Шкалу абсцисс графика градуировали непосредственно в

объемных процентах концентрации определяемого компонента, который соответствовал объему дозатора используемого в анализе.

На основании полученных результатов строили градуировочный график в координатах h - c (h – высота, хроматографического пика, мм; c – концентрация определяемого компонента в смеси, % об.), который использовали при определении содержания компонентов в газо-воздушной смеси. Микроконцентрации газовых смесей с H_2 или CO получали разбавлением исходным, с помощью генератора – разбавителя (623 ГР – 03) и генератора чистого воздуха (925 ГЧ-02) производства КНПО «Аналитприбор».

4. Создание селективных терموкаталитических сенсоров для автоматического непрерывного определения водорода и оксида углерода

Для разработки термокаталитической методики и создания на ее основе селективного термокаталитического сенсора автоматического определения H_2 и CO изучили их окисление на различных катализаторах. Опыты проводили на установке, основными узлами которой являлись: реактор с катализатором, устройство для ввода горючих газов, пробоотборник, газовый хроматограф. Температуру в реакторе регулировали терморегулятором с точностью $1^\circ C$. Стандартную газовую смесь подавали в реактор из баллонов. После прохождения стандартной газовой смеси через слой катализатора, находящегося в реакторе, смесь с помощью крана-дозатора периодически определенными порциями подавали на хроматограф. За критерий пригодности катализатора для создания чувствительного элемента термокаталитического сенсора выбрали полноту окисления H_2 и CO . Учитывая, что полнота окисления H_2 или CO зависит от состава катализатора температуры процесса, концентрации реагирующих веществ, соотношения компонентов в газовой смеси, пропускаемой через реактор, исследовали также влияние этих факторов.

При выборе катализатора чувствительного элемента мы исходили из следующих требований:

1. Окисление H_2 и CO при непрерывной подаче их к поверхности должно происходить практически полностью.
2. Сохранение работоспособности в широком интервале температуры. Присутствие воды в газовой смеси не должно влиять на степень окисления определяемого компонента.

Вышеперечисленным требованиям, на наш взгляд, должны были удовлетворять катализаторы на основе металлов платиновой группы и оксиды металлов – Co , Mn , Ni , Zn и др. В качестве носителя выбрали оксид алюминия, поскольку в окислительно-восстановительных реакциях он

малоактивен. Наряду с активностью и стабильностью катализатора, важное внимание уделяли изучению селективности окисления H_2 и CO .

Катализаторы были приготовлены пропиткой носителя растворами индивидуальных солей (нитраты, карбонаты или оксалаты) с последующим высушиванием (в течение 3 часов при $120^\circ C$) и прокаливанием при температуре разложения солей в токе воздуха (в течение 3 часов). Платиновые катализаторы готовили пропиткой носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим высушиванием в течение 3 часов при $120^\circ C$ и прокаливания в воздухе в течение 3 часов.

Подбор катализатора и оптимального условия окисления горючих веществ проводили при 100, 150, 200, 250 и $300^\circ C$, скорости подачи газовой смеси 10 л/ч, содержания в газовой смеси (% об.): H_2 – 2,20; CO – 2,45; паров бензина – 2,00; CH_4 – 2,50.

Реакции окисления горючих газов детально изучены на Pt и Pd. Эти катализаторы универсальны и имеют невысокую селективность. Оксиды металлов являются активными и селективными. Они обладают способностью ускорить одну из несколько одновременно протекающих реакций. Поэтому мы выбрали данные катализаторы для решения поставленной перед собою задачи.

Существующие теории катализа не позволяют предсказать селективность катализатора и поэтому данный параметр устанавливается экспериментально. Результаты эксперимента показали, что на всех изученных катализаторах приготовленных из оксидов металлов происходит окисление водорода при $100^\circ C$. На оксидах Co , Mn , Zn и Ni окисление водорода при $200^\circ C$ находятся в интервале от 60 до 100%. Опыты, проведенные в интервале от 100 до $300^\circ C$, позволили установить следующий ряд активности оксидов металлов при окислении водорода: $Co_3O_4 > MnO_2 > Cu_2O > SnO_2 > CuO > ZnO > CdO > Cr_2O_3 > Fe_3O_4 > V_2O_5 > Bi_2O_3$. Наблюдается возрастание активности металлов при окислении водорода с увеличением расстояния между атомами металлов и кислорода в молекуле. Наиболее высокая селективность при окислении водорода в присутствии CO наблюдали на катализаторе Cu_2O и ZrO_2 . В табл. 1 приведены данные зависимости степени окисления изученных горючих газов от состава катализатора.

Таблица 1.

Зависимость степени окисления горючих газов от состава катализатора
($n=5$, $P=0.95$)

| Состав катализатора, % | Степень окисления ($x \pm \Delta x$), % | | |
|---------------------------|---|---------------|-----------------|
| | H_2 | CH_4 | CO |
| $Co_3O_4 - MnO_2$ (90-10) | 100,0 \pm 0,5 | 6,0 \pm 0,2 | 100,0 \pm 0,5 |
| $Co_3O_4 - MnO_2$ (75-25) | 100,0 \pm 1,5 | 4,5 \pm 0,1 | 100,0 \pm 1,0 |

| | | | |
|---|----------------|--------------|----------------|
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ (50-50) | $100,0\pm 0,5$ | $1,0\pm 0,1$ | $100,0\pm 0,5$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ (25-75) | $98,0\pm 0,5$ | - | $100,0\pm 0,5$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ (10-90) | $86,0\pm 0,6$ | - | $100,0\pm 0,6$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ (90-10) | $100,0\pm 1,0$ | $4,5\pm 0,1$ | $100,0\pm 0,6$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ (75-25) | $100,0\pm 0,5$ | $2,1\pm 0,1$ | $100,0\pm 0,4$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ (25-75) | $100,0\pm 0,5$ | - | $97,0\pm 0,2$ |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ (10-90) | $100,0\pm 0,7$ | - | $93,0\pm 1,0$ |
| $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ (50-25-25) | $100,0\pm 0,5$ | - | $100,0\pm 0,6$ |
| $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ (25-25-50) | $100,0\pm 0,5$ | - | $100,0\pm 1,0$ |
| $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ (70-10-20) | $49,5\pm 0,5$ | - | $77,0\pm 0,5$ |
| $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ (70-20-10) | $41,0\pm 0,3$ | - | $73,0\pm 0,5$ |

Проведенные исследования показали, что катализаторы на основе оксидов индивидуальных металлов не обеспечивают селективность термokatалитического окисления H_2 , и соответственно, определения одного компонента в смеси H_2 , CO , CH_4 и паров бензина. Подобная смесь газов часто встречается в различных природных и технологических объектах.

Учитывая, что каталитическая активность и селективность индивидуальных оксидов металлов, может быть изменена в разной степени добавлением к ним других оксидов, образующих твердые растворы или новые химические соединения, мы изучили смеси оксидов металлов (Co , Bi , Mn , Mo , Zr и др.), полученных в разных соотношениях. Установили, что каталитическая активность катализаторов на основе смеси оксидов при окислении рассматриваемых горючих газов, в большинстве случаев выше, чем у катализаторов на основе индивидуальных оксидов. Из изученных каталитических систем при окислении H_2 наиболее селективными являются смесь оксида меди (I) и циркония (IV). Она была использована в качестве катализатора в сенсоре водорода. Изучение активности и селективности смеси оксидов, при окислении горючих газов, позволили выбрать в качестве катализаторов измерительного элемента термokatалитического сенсора оксида углерода $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$, $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ или $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$. Эти катализаторы характеризуются наиболее высокой активностью при окислении оксида углерода. Влияние соотношения отдельных компонентов на характеристики подобранных каталитических систем изучали при температуре 175°C , скорости подачи газовой смеси 20 л/ч. Содержание компонентов в смеси (% об.) указано выше.

Установили, что оптимальным является соотношение компонентов, влияющих на активность катализаторов – $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MnO}_2$ (50-50%) ; $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ (25-75%); $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ (25-50-25%).

Увеличение или уменьшение концентрации компонентов в смеси катализаторов по сравнению с указанным оптимальным содержанием, приводит к ухудшению активности окисления.

Указанные катализаторы целесообразно использовать для термочувствительного элемента сенсора оксида углерода. Однако, во всех случаях, одновременно с оксидом углерода происходит окисление водорода, что исключает возможность его селективного определения в смеси. Одним из возможных способов создания селективного термокаталитического сенсора оксида углерода в присутствии H_2 является использование термочувствительных элементов с катализаторами, обладающими различной активностью к компонентам газовой смеси. При этом выходной сигнал первого элемента (чувствительный) пропорционален суммарной концентрации CO и H_2 , выходной сигнал второго элемента (сравнительный) пропорционален концентрации H_2 . Разность сигналов первого и второго элемента пропорциональна концентрации CO .

Установили, что в качестве катализатора сравнительного элемента можно использовать $Cu_2O - ZrO_2$ (30-70%). На этом катализаторе происходит 100%-ное окисление H_2 в присутствии CO , CH_4 и бензина. Влияние сернистых соединений на активность катализатора изучали на примере диоксида серы. Определяли степень окисления CO вводимого в поток SO_2 - воздух, через каждые 50 ч. Степень окисления CO контролировали газохроматографическим методом. Установили, что из выбранных катализаторов чувствительного элемента термокаталитического сенсора CO наиболее устойчивым к действию SO_2 оказался катализатор на основе смеси $Co_3O_4 - MnO_2$ (50-50%), который не изменил своей активности в течение 2000 ч. непрерывной работы. Он был выбран в качестве катализатора для чувствительного элемента селективного термокаталитического сенсора CO в присутствии H_2 , CH_4 и паров бензина. В табл. 2 приведены в качестве примера данные термокаталитического селективного определения оксида углерода в воздухе на выбранном катализаторе состоящем из 50% Co_3O_4 и 50% MnO_2 .

Таблица 2

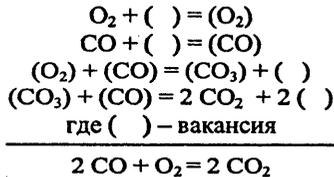
Селективное определение оксида углерода в воздухе
($n = 5$, $P = 0,95$)

| Введено, % об. | Найдено оксида углерода, % об. | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|-----------------|
| | $\bar{x} \pm \Delta x$ | S | $Sr \cdot 10^2$ |
| CO (1,26) | $1,26 \pm 0,06$ | 0,05 | 2,9 |
| CO (1,26) + CH_4 (1,30) | $1,28 \pm 0,03$ | 0,03 | 1,8 |
| CO (0,44) + CH_4 (1,30) | $0,48 \pm 0,01$ | 0,01 | 2,2 |

| | | | |
|------------------------------------|-----------|------|-----|
| CO (1,26) + CH ₄ (2,50) | 1,24±0,04 | 0,03 | 2,5 |
| CO (1,26) + H ₂ (1,20) | 1,24±0,05 | 0,04 | 2,9 |
| CO (0,44) + H ₂ (1,20) | 0,43±0,01 | 0,03 | 2,1 |
| CO (1,26) + H ₂ (2,66) | 1,22±0,04 | 0,03 | 2,4 |
| CO (1,26) + NH ₃ (1,00) | 1,23±0,02 | 0,02 | 1,6 |
| CO (0,44) + NH ₃ (1,00) | 0,43±0,01 | 0,01 | 2,0 |
| CO (1,26) + NH ₃ (2,00) | 1,25±0,04 | 0,03 | 2,4 |
| CO (1,26) + бенз. (1,40) | 1,21±0,03 | 0,02 | 1,6 |
| CO (0,44) + бенз. (1,40) | 0,42±0,01 | 0,01 | 2,3 |
| CO (1,26) + бенз. (2,00) | 1,22±0,04 | 0,03 | 2,3 |

Используя выбранные катализаторы и условия проведения анализа газовых смесей, изготовили термокаталитический сенсор для определения H₂ и CO. При поступлении анализируемого газа на: измерительный элемент происходит полное окисление CO + H₂; компенсационный элемент – окисляется только H₂. В результате выходной сигнал чувствительного элемента пропорционален концентрации H₂ + CO; а компенсационного пропорционален – H₂. Разность сигналов измерительного и компенсационного элементов соответствует концентрации CO в газовой смеси.

Изучение на основании экспериментальных данных взаимодействия H₂ и CO на рассмотренных катализаторах, привело к мнению, что наиболее вероятный механизм их окисления относится к «ассоциативному» типу. Примером является схема окисления CO. Например:



Можно предположить, что при взаимодействии CO и (O) образуются не газообразные молекулы CO₂, а адсорбированные, которые затем десорбируются с очень небольшой скоростью. Рассмотренная схема включает в себя взаимодействие адсорбированного CO с поверхностным кислородом в качестве стадии, определяющей наблюдаемую скорость катализа. Окисление согласно рассмотренной схеме сопровождается одновременно адсорбцией O₂ и CO, взаимодействием их в адсорбционных слоях и десорбции, которое имеет разное значение в зависимости от природы катализатора и его состава. По рассмотренному

«ассоциативному» типу работает не вся поверхность катализатора, а только часть его, т.к. активная поверхность значительно меньше общей поверхности катализатора. Молекулы CO и O₂, достигнув активной поверхности катализатора, реагируют между собой с высокой скоростью, не зависящей от концентрации CO. Поэтому на активной поверхности катализатора образуется нулевая CO. Дефицит молекул кислорода, обуславливающий постоянный перенос молекул CO и O₂ из общего объема к активной поверхности, пропорционален концентрации CO. Изучение окисления CO на катализаторе Co₃O₄ – MnO₂ (50-50%) от линейной скорости газового потока показало, что в интервале температур окисления 150-300^oC наблюдается возрастание степени окисления CO при увеличении линейной скорости потока от 0,50 до 1,00 см/с. Дальнейшее увеличение линейной скорости до 4,0 см/с не оказывает существенного воздействия на окисление. Следовательно, в интервале линейной скорости 0,5-1,0 см/с окисление оксида углерода протекает в диффузионной области и она осложнена транспортом реагирующих веществ к внешней поверхности катализатора. При линейных скоростях газового потока 1,0 см/с и выше внешне диффузное торможение не наблюдается.

Исследования активности индивидуальных оксидов металлов и их смесей при окислении горючих веществ позволили выбрать катализаторы для измерительного и компенсационного чувствительного элемента термокаталитического сенсора оксида углерода. Предложена возможная схема окисления горючих веществ на выбранных катализаторах, и установлены оптимальные условия, обеспечивающие протекание изучаемого процесса в кинетической области.

5. Подбор условий и разработка селективного термокаталитического сенсора водорода

Для непрерывного автоматического определения H₂ в газовых смесях, основываясь на выше рассмотренные экспериментальные данные, создали селективный термокаталитический сенсор водорода. Он включал в себя: два чувствительных элемента (измерительный и компенсационный), два резистора, включенные в мостовую схему. Чувствительный измерительный элемент имел каталитическое покрытие Cu₂O - ZrO₂ (30-70%), обеспечивающее полное окисление водорода в присутствии CO, NH₃, CH₄.

Сенсор работал следующим образом. При подаче внешнего напряжения на чувствительный элемент происходил нагрев платиновой спирали. Водород, поступая с другими газами в камеру сенсора, селективно окисляется на чувствительном элементе. В результате этой реакции, сопротивление спирали изменяется и в уравновешенной мостовой

схеме возникает разбаланс, величина которого пропорциональна концентрации H_2 .

В процессе выполнения экспериментальных работ выбрали оптимальные условия внешнего напряжения, подаваемого на сенсор, динамические и градуировочные характеристики, стабильность и селективность. Все опыты были проведены в соответствии с ГОСТом 13320-81 «Газоанализаторы промышленные автоматические». Зависимость величины сигнала сенсора от питания изучали в диапазоне 1,0±3,0 В. Эксперименты проводили при нормальных условиях и концентрации H_2 – 1,22% об. Оптимальным напряжением для термокаталитического сенсора оказалось равным 1,6 В. Динамические характеристики были изучены при скачкообразном изменении концентрации H_2 на входе сенсора. В опытах концентрации H_2 были равны 1,60; 2,20 и 2,64% об. Установили, что переходное время сенсора составляет 8±10 с. Градуировочную характеристику сенсора определяли при 20°С, давление 760 мм рт. ст. и относительной влажности 60%. Концентрация H_2 в газовой смеси составляло от 0,39 до 5,02% об. Установили, что в изученном интервале зависимость аналитического сигнала сенсора от концентрации H_2 в газовой смеси имеет прямолинейный характер.

Изучение стабильности работы сенсора, проведенное при 1000 ч., концентрации H_2 – 1,60 % об. показало, что выходной сигнал в течение изученного времени сохраняется постоянным. Изучение изменения выходного сигнала сенсора, которое оценивали по максимальному расхождению между значениями величин, полученных за определенный период времени при постоянстве условий эксперимента, составляло 1,2%. Селективность сенсора H_2 определяли в присутствии CO, CH_4 и NH_3 . Эксперименты проводили при напряжении сенсора 1,8 В, $t = 20^\circ C$, $P = 730 \pm 10$ мм. рт. ст., концентрации H_2 от 0,81 до 1,59% об. Из данных табл.3 видно, что разработанный сенсор позволяет селективно определять H_2 в присутствии CO, CH_4 и NH_3 с погрешностью не более 2,5%.

Таблица 3

Результаты определения содержания водорода в воздухе (mg/m^3) цеха химического комбината по производству аммиака
($n = 5$, $P = 0,95$)

| Время определения (месяц, год) | Термокаталитическим методом | | Газохроматографическим методом | |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| | $x \pm \Delta x$ | $Sr \cdot 10^2$ | $x \pm \Delta x$ | $Sr \cdot 10^2$ |
| 10.01.2005 | $55,5 \pm 1,1$ | 1,6 | $53,0 \pm 0,7$ | 1,1 |
| 07.03.2005 | $70,0 \pm 1,0$ | 1,6 | $76,0 \pm 0,6$ | 0,6 |
| 23.04.2005 | $66,3 \pm 0,8$ | 0,9 | $64,8 \pm 0,9$ | 1,2 |
| 17.05.2005 | $58,0 \pm 0,7$ | 1,0 | $57,2 \pm 0,9$ | 1,3 |

| | | | | |
|------------|----------------|-----|----------------|-----|
| 11.07.2005 | $79,0 \pm 1,0$ | 1,0 | $80,6 \pm 0,8$ | 0,8 |
| 09.08.2005 | $86,2 \pm 0,9$ | 0,8 | $84,9 \pm 1,0$ | 1,0 |
| 21.09.2005 | $71,0 \pm 0,8$ | 0,9 | $75,0 \pm 1,3$ | 1,4 |
| 17.10.2005 | $79,0 \pm 1,0$ | 1,0 | $80,0 \pm 0,7$ | 0,7 |

На основе разработанной термокаталитической методики и сенсора водорода был разработан малогабаритный автоматический газоанализатор (МАГ-Н₂) для измерения концентрации Н₂ в газовой смеси.

Газоанализатор состоял из двух блоков, размещенных внутри корпуса: 1-верхний блок, 2-нижний. В верхнем блоке смонтировали: цифровой преобразователь, стабилизатор напряжения, усилитель сигнала от термокаталитического сенсора. В нижнем блоке находятся: компрессор для автоматического отбора газовой пробы, фильтры для очистки анализируемой газовой смеси от механических примесей и термокаталитический сенсор.

На примере анализа стандартных газовых смесей Н₂ установили, что:

1. метрологические характеристики термокаталитического сенсора при эксплуатации в составе газоанализатора практически не изменяются;
2. разработанный автоматический газоанализатор позволяет непрерывно, автоматически и селективно определять водород в газовой смеси в присутствии СО, СН₄ и NH₃ и паров бензина.

6. Оптимизация условий и разработка термокаталитического сенсора оксида углерода

Используя выбранные катализаторы и оптимальные условия проведения анализа, изготовили термокаталитический сенсор селективного определения СО в смеси токсичных, пожаро, взрывоопасных газовых смесей. Сенсор оксида углерода представлял собою пару чувствительных элементов и пару резисторов, включенных в мостовую схему. Чувствительные элементы, помещенные в реакционную камеру, представляли собою платиновую спираль, запеченную оксидом алюминия в виде небольшого шарика, на который нанесен катализатор. Для чувствительного измерительного элемента катализатором выбрали Со₃О₄ – MnO₂ (50-50%), компенсационного – Cu₂O – ZrO₂ (30-70%).

При определении СО в газовой смеси, сенсор работал следующим образом. На катализаторе измерительного элемента происходит полное окисление смеси Н₂+СО. На катализаторе компенсационного чувствительного элемента окисляется только Н₂. В результате выходной сигнал чувствительного измерительного элемента пропорционален суммарной концентрации СО + Н₂, а выходной сигнал чувствительного элемента пропорционален концентрации Н₂. Разность сигналов измерительного и компенсационного элементов пропорциональна

концентрации СО в газовой смеси. Программа испытания разработанного сенсора была идентична ранее рассмотренному. В результате опытов было выбрано: величина напряжения питания, время готовности и динамические градуировочные характеристики, стабильность и селективность определения СО разработанным сенсором. Установили, что наиболее высокий сигнал сенсора наблюдается при величине напряжения питания равно 2,5 В. Это значение было постоянным в других экспериментах. Разработанный сенсор имел время реагирования 1-2 с., постоянную времени не более 6 с., время установления показаний < 8 с, полное время измерения < 10 с.

Установленные динамические характеристики сенсора позволяют проводить экспрессное определение содержания СО в газовых смесях. Зависимость сигнала сенсора от концентрации СО в газовой смеси изучали в интервале от 1,15 до 11,80% об. Установили, что в изученном интервале зависимость сигнала сенсора от концентрации оксида углерода имеет прямолинейный характер.

Опыты показали, что в течение 1500 ч непрерывной работы, сигнал сенсора практически не изменяется. За указанное время максимальное расхождение сигнала сенсора не превышало 2,5%, что соответствует требованию ГОСТа 13320-81. Селективность определения СО термokatалитическим сенсором достигали за счет использования измерительных и чувствительных компенсационных элементов, покрытых каталитической смесью из оксидов кобальта и марганца, а также меди и циркония. Установили, что разработанный сенсор позволяет селективно определять СО в газовых смесях, где одновременно присутствуют H_2 , NH_3 , CH_4 (природный газ) и пары углеводородов (бензин, дизельное топливо). На основе термokatалитической методики и сенсора оксида углерода был разработан малогабаритный автоматический анализатор, идентичный ранее рассмотренному, водородному. Метрологические характеристики газоанализатора также были установлены по ГОСТу 13320-81. Были определены диапазон измерения, основная абсолютная и приведенная погрешность при изменении параметров окружающей среды, установлена устойчивость к перегрузкам по концентрации и т.д. Проверку метрологических параметров проводили при $t = 20 \pm 5$ °С, давление 730 ± 10 мм рт. ст. относительной влажности – 30-80%. Установили, что разработанный газоанализатор оксида углерода:

1. имеет прямолинейную зависимость сигнала от концентрации до 5,00 % об.;
2. абсолютная погрешность измерения в указанном диапазоне концентраций составляет 0,25%, а основная – 5% отн.;
3. дополнительная погрешность в диапазоне от 10 до 45 °С, изменение давления и влажности соответствуют требованиям ГОСТа.

Дополнительно были проведены сравнительные испытания разработанной термокаталитической методики, сенсора и газоанализатора с существующими газоанализаторами, аналогичного класса. Они показали, что термокаталитическая методика, газоанализатор не уступают имеющимся аналогам. По некоторым параметрам (масса, габаритные размеры, селективность и т. д.) термокаталитический даже превосходит широко используемые на практике анализаторы СО.

Изучение возможности разработанной методики, сенсоров и газоанализаторов проводили на различных предприятиях производства чугуна, фарфоровых изделий, строительных материалов (жженный кирпич) и котельных установок. В связи с особым состоянием атмосферы (температура выше 1000 °С, наличие агрессивных частиц) в рабочем пространстве изучаемых объектов (туннельные печи обжига фарфоровых и кирпичных заводов, газовые вагранки и сушки литейных форм; топки котельных установок) разработали специальное охлаждающее устройство, состоящее из кварцевой трубки и фильтра холодильника для отбора анализируемой газовой смеси. Часть кварцевой трубки устанавливали непосредственно в рабочем пространстве исследуемого объекта. Контроль содержания СО в составе смесей газовых горелок, туннельных печах был необходим с целью экономного режима сжигания топлива и поддержания теплотехнического режима. Обычно на практике для определения СО применяют переносные химические газоанализаторы (типа ВТИ, ГХИ – 3 и др.), либо газовые хроматографы (Газохром – 3101).

Результаты определения содержания оксида углерода в топках и отходящих газах котельных установок показали, что содержание определяемого компонента изменяется от 0,63 до 0,74 % об., в отходящем газе печей обжига кирпича от 0,30 до 0,50 % об. Данные измерения содержания СО, выполненные термокаталитическим методом совпали с результатами химического и газохроматографического анализа, а также указали на существование зависимости СО от условий регулирования технологического процесса.

Измерения содержания СО, выполненные в 2004 и 2005 гг. (период с 01.10.2004 г. по 31.10.2005 г.) на различных улицах г. Сочи, показали, что в утреннее и вечернее время концентрации изменяются. Вечером и утром содержание СО в два раза выше чем в обеденное и ночные часы. Наиболее высокая концентрация 6 мг/м³ оксида углерода зарегистрирована в 8 ч. утра на Краснодарском кольце г. Сочи.

Разработанную термокаталитическую методику использовали для определения содержания Н₂ в атмосферном воздухе химического комбината по производству аммиака, а также измерения СО в отработанных газах транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания. Измерения проводили в соответствии с ГОСТом 172203-87 «Охрана природы и атмосферы, норма и методы измерений содержания

оксида углерода и углеводородов в отработанных газах автомобилей с бензиновыми двигателями».

Результаты измерения H_2 в атмосферном воздухе дополнительно контролировали газовым хроматографом «Цвет – 100», а оксида углерода – оптически, с помощью прибора «Инфралит» (Германия).

Данные, приведенные в таблицах 3 и 4 подтвердили, что разработанная селективная термокаталитическая методика, сенсоры и газоанализаторы, вполне применимы для автоматического определения H_2 и CO в различных газовых смесях, оценки работы транспортных средств и выбора оптимальных условий его эксплуатации:

- по точности и воспроизводимости не уступают газохроматографическим и оптическим методам;
- сохраняют преимущества по экспрессности, портативности и простоте в эксплуатации.

Таблица 4

Определение содержания оксида углерода в выхлопных газах
транспортных средств
($n = 5, P = 0,95$)

| Марка автомобиля | Степень отработки двигателя, тыс. км | Окта- новое число бензина | Найдено оксида углерода, % об. | | | |
|---------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | | Термокаталити- чески | | Оптически | |
| | | | $x \pm \Delta x$ | $Sr \cdot 10^2$ | $x \pm \Delta x$ | $Sr \cdot 10^2$ |
| ВАЗ- 2106 | 46 | 92 | $0,9 \pm 0,1$ | 2,8 | $1,0 \pm 0,1$ | 2,9 |
| ВАЗ- 2106 | 46 | 76 | $1,4 \pm 0,1$ | 2,6 | $1,5 \pm 0,1$ | 2,7 |
| ВАЗ –2107 | 51 | 92 | $1,2 \pm 0,1$ | 2,6 | $1,2 \pm 0,1$ | 2,4 |
| ВАЗ –2107 | 51 | 76 | $1,5 \pm 0,1$ | 2,1 | $1,4 \pm 0,1$ | 2,3 |
| ВАЗ –2109 | 37 | 92 | $0,5 \pm 0,1$ | 2,9 | $0,6 \pm 0,1$ | 2,8 |
| ВАЗ –2109 | 37 | 76 | $1,1 \pm 0,1$ | 2,4 | $1,0 \pm 0,1$ | 2,9 |
| ВАЗ –2110 | 41 | 92 | $0,7 \pm 0,1$ | 2,7 | $0,7 \pm 0,1$ | 2,7 |
| ВАЗ –2110 | 41 | 76 | $1,4 \pm 0,1$ | 2,1 | $1,3 \pm 0,1$ | 2,1 |
| ГАЗ –21 | 76 | 92 | $1,9 \pm 0,1$ | 2,0 | $1,8 \pm 0,2$ | 2,0 |
| ГАЗ –21 | 76 | 76 | $2,4 \pm 0,2$ | 1,9 | $2,4 \pm 0,2$ | 2,0 |
| ГАЗ –24 | 61 | 92 | $1,7 \pm 0,1$ | 2,1 | $1,7 \pm 0,1$ | 2,0 |
| ГАЗ –24 | 61 | 76 | $2,9 \pm 0,2$ | 1,8 | $2,8 \pm 0,2$ | 1,7 |
| ГАЗ –3110 | 58 | 92 | $1,5 \pm 0,1$ | 2,7 | $1,6 \pm 0,1$ | 2,1 |
| ГАЗ –3110 | 58 | 76 | $2,5 \pm 0,2$ | 2,0 | $2,6 \pm 0,2$ | 1,9 |
| Москвич –412 | 43 | 92 | $1,9 \pm 0,1$ | 2,1 | $1,9 \pm 0,2$ | 2,2 |
| Москвич –412 | 43 | 76 | $2,4 \pm 0,1$ | 2,0 | $2,5 \pm 0,2$ | 2,0 |

| | | | | | | |
|---------------|----|----|---------------|-----|---------------|-----|
| ЛАЗ (автобус) | 84 | 76 | $3,2 \pm 0,2$ | 1,6 | $3,3 \pm 0,2$ | 1,7 |
| ЗИЛ-130 | 71 | 76 | $3,6 \pm 0,2$ | 1,5 | $3,5 \pm 0,2$ | 1,6 |

Выводы

1. Разработаны селективные термокаталитические методики определения водорода и оксида углерода из смеси токсичных, пожаро- и взрывоопасных газов. Созданные на основе этих методик сенсоры, газоанализаторы позволяют контролировать водород и оксид углерода в различных газовых смесях.
2. Выявлены закономерности окисления водорода и оксида углерода в присутствии оксидов металлов. Полученные результаты позволили подобрать катализаторы для чувствительных элементов селективных термокаталитических сенсоров.
3. Показано, что селективное окисление водорода происходит на катализаторе, состоящем из Cu_2O и ZrO_2 (состав 30-70%), а оксида углерода в присутствии паров бензина и CH_4 на катализаторах состава Co_3O_4 и MnO_2 (состав 50-50%) и $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{MoO}_3$ (состав 50-50%).
4. Экспериментально подтверждена возможность создания селективных газоанализаторов с использованием измерительных и компенсационных термочувствительных элементов, содержащих катализаторы различной активности к компонентам газовой смеси.
5. Установлены основные метрологические и эксплуатационные характеристики разработанных селективных термокаталитических сенсоров и созданных на их основе автоматических газоанализаторов при определении водорода и оксида углерода. Показано, что возможно определение данных газообразных веществ в широком интервале их концентраций термокаталитическими газоанализаторами, которые обладают метрологическими и эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям ГОСТа.
6. Разработанные селективная термокаталитическая методики, сенсоры и газоанализаторы применимы для автоматического непрерывного определения водорода и оксида углерода в отходящих газах промышленных предприятий, в выхлопных газах транспортных средств и атмосферном воздухе.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Hamrakulov T.K., Samsonov R.O., Melnik A.V. Thermocatalytic sensors for carbon oxide and methane defenation (2-P227) // «ICAS-2006» International Congress on Analytical Sciences, June, 25-30, 2006. - Moscow, 2006. - P. 640.

2. Хамракулов Т.К., Самсонов Р.О. Экспрессное автоматическое определение водорода термокаталитическим методом // Материалы VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», 26-30 сентября 2006 г. - Самара, 2006.- С. 283-284.
3. Хамракулов Т.К., Самсонов Р.О. Автоматическое непрерывное определение оксида углерода в атмосфере термокаталитическим методом // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - Ростов-на-Дону, 2006. - № 4. - С. 71-73.
4. Самсонов Р.О., Хамракулов Т.К. Селективное термокаталитическое определение водорода и оксида углерода в газовых смесях // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. - Краснодар, 2006. - № 3. - С. 94-98.
5. Хамракулов Т.К., Самсонов Р.О. Разработка катализатора для селективного термокаталитического сенсора водорода и оксида углерода // Материалы VII конференции СНИЦ РАН «Проблемы устойчивого развития регионов рекреационной специализации», 20 сентября 2006 г. - Сочи, 2006 г. - С. 324-336.
6. Хамракулов Т.К., Самсонов Р.О., Мельник А.В. Приготовление и аттестация газовых смесей водорода, метана и оксида углерода // Заводская лаборатория. - 2006 - Т. 72 - № 12. - С. 22-23.
7. Хамракулов Т.К., Самсонов Р.О. Термокаталитическое непрерывное определение водорода и оксида углерода в газовых смесях // Заводская лаборатория. - 2007 - Т. 73 - № 3. - С. 9-10.

Формат 60x90/16.
Бумага офсетная.
Гарнитура шрифта Таймс.
Усл.печ.л. 1,22.
Тираж 100 экз.

Издательство ООО «Стерх»
г. Сочи, ул. Новоселов, 5а