

УДК 621.317: 541.13

DOI: <http://doi.org/10.20535/2219-3804202019169274>**Ю. В. Бобков¹**, доцент, к.т.н.

КАЛОРИМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР КОНЦЕНТРАЦІЇ ОЗОНУ

En

Calorimetric methods for ozone concentration measuring can be used to measure ozone concentration at the outlet of the ozone generator in the working zone and in the ozone residue products. However, their distribution is restrained by the lack of the appropriate sensors, which makes their development sufficiently relevant.

The calorimetric measurement method is based on the fact that, when ozone is destructed, its enthalpy has a value of 144,4 kJ/mol. This allows to determine its concentration in the gas mixture by measuring the temperature.

The analysis showed that the single-channel flow measurement scheme is the simplest and the most efficient. In order to reduce the measurement time and to take into account the actual temperature of the receiving ozone-containing gas mixture, at the same time it is expedient to determine the temperature of this mixture before and directly in the zone of ozone decomposition using two separate temperature converters. The temperature difference measured by the transducers is proportional to the amount of decomposed ozone, i.e., its concentration in the gas mixture.

The construction of the ozone concentration sensor is proposed. The initial temperature of the gas mixture and the temperature in the sensor chamber are measured using two temperature converters, in which diffusion silicon diodes of low power 2D104A are used.

The industrial destroyer of ozone "Crete-6" is used for ozone decomposition. It is located in the copper radiator cavity of the sensor in the form of densely packed granules. This ensures a uniform heat recovery from the sites of ozone chemical decomposition.

The sensor housing is isolated inside by fluoroplastic gasket and thermostatically is protected by Styrofoam.

The performed calculations and studies have shown that the sensor resolution at a concentration is 55,5 mg/m³.

The study of the sensor dynamic properties indicated that the most intense rise in temperature is observed during the first 30 minutes of the sensor, and after 1 hour its subsequent change is not significant. Moreover, for the first 15 minutes the signal level of the sensor reaches 70%. Its change for this period of time is the closest to linear dependence. Therefore, it is expedient to use sensor readings 15 minutes after the start of measurements.

Ru

Проведенный в работе анализ показал возможность создания сенсора концентрации озона в озono-кислородной смеси на основе теплового эффекта разложения озона на катализаторе и применения для преобразователей температуры обычных полупроводниковых диодов.

В качестве катализатора разложения озона было решено использовать промышленный разрушитель озона «Крот-6».

¹ КПІ ім. Ігоря Сікорського

В результате проведённых исследований была разработана конструкция калориметрического сенсора концентрации озона и определены его основные характеристики. Было установлено, что разрешающая способность сенсора по концентрации составляет $55,5 \text{ мг/м}^3$, а его максимальное быстродействие - 15 минут.

Вступ

На сучасному етапі для задач очищення та знезараження води, повітря, продуктів харчування широко застосовується озон O_3 . Широке використання він також знайшов в медицині для проведення озонотерапевтичних процедур у хірургії, стоматології, дерматології тощо. Тому застосовується широка номенклатура спеціальних генераторів озону. У якості цих генераторів часто, особливо для медичних цілей, застосовують активатори кисню, що вироблюють озono-кисневі суміші із концентрацією озону у межах від 20 до 250 мг/м^3 .

Одночасно озон є дуже токсичним газом, який потребує спеціальних захисних заходів під час його використання, тому широко застосовуються спеціальні каталітичні руйнівники озону. Вочевидь, що для ефективного захисту персоналу від шкідливого впливу озону необхідний постійний контроль його концентрації як на етапі генерації, так і у робочій зоні, а також у залишкових продуктах озонування [1]. Для вимірювання концентрації озону можуть застосовуватись різні методи, класифікація і розгляд яких наведені у [2]. Вимірювання концентрації озону ускладнює його дуже сильна окисна дія, що обмежує термін служби апаратури, зокрема сенсорів концентрації озону, а також їх значна інерційність. Так, термін придатності широко поширених електрохімічних сенсорів озону складає близько одного року. [3]

У той же час, достатньо цікавими є калориметричні методи виміру концентрації озону. Проте їх розповсюдження стримується відсутністю відповідних сенсорів. Тому аналіз і розробка калориметричних сенсорів концентрації озону є достатньо актуальними.

Постановка задачі

Калориметричний метод виміру заснований на тому, що за деструкції озону його ентальпія має значення $144,4 \text{ кДж/моль}$. Це дозволяє визначати його концентрацію у газовій суміші по зміні температури. Даний метод широкого поширення не здобув, тому що волога, що утримується у досліджуваній пробі, вносить істотну похибку і, крім того, відбувається достатньо швидке падіння активності каталізатора, на якому відбувається розкладання озону, внаслідок його травлення.

Незважаючи на зазначені недоліки, даний метод відрізняється надійністю та простотою. Слід також зазначити його переваги у разі одночасно-

Розділ 1. Інформаційні системи

го застосування каталітичних руйнівників озону для захисту від токсичного впливу озону. Доцільно суміщення цих двох етапів: вимірювання концентрації та розкладання озону.

Під час розробки калориметричних сенсорів також виникає питання високої роздільної здатності та точності вимірювання температури в умовах агресивного середовища, яким є озон.

Таким чином, необхідно розробити такий сенсор озону, що буде мати достатньо високу роздільну здатність, стійкість до агресивного середовища, достатній ресурс роботи та застосовувати відносно недорогі та поширені матеріали та технології.

Основна частина

Відомо декілька модифікацій вимірювачів концентрації озону на основі калориметричного методу [4]. Отже найчастіше використовується напівпровідниковий терморезистор, покритий каталізатором розкладання озону. Досліджувану газову суміш, що містить озон, і контрольну суміш, у якій він відсутній, піддають деструкції. По різниці температур, що заміряється у момент дослідів, визначають концентрацію озону в досліджуваній пробі. Недоліком цього вимірювача можна вважати двохканальність схеми та необхідність контрольної суміші, характеристики якої будуть впливати на точність вимірювання.

У іншому варіанті терморезистор включається у плече моста постійного струму, що збалансований за відсутністю озону у потоці газу. У разі наявності озону в газовій суміші з'являється сигнал у діагоналі моста, пропорційний його концентрації. Аналізатор працює стабільно за низьких концентраціях озону. У разі достатньо високих концентраціях, які одержані у сучасних озонаторах, відбувається швидке падіння активності каталізатора внаслідок його травлення, а також зсув нуля через залишковий сигнал на час до декількох годин після припинення подачі озону у вимірювальну комірку. Останнє явище пов'язане із адсорбцією озону і продукту його розкладання – кисню, на поверхні каталізатора з наступним розкладанням озону і десорбцією кисню у газову фазу.

Для усунення зазначених недоліків використовується режим роботи терморезистора за підвищених температур (до 300 °C). Терморезистор впресований у цементовключаючий каталізатор розкладання озону, усередині якого розміщена електроспіраль для його підігріву. Отож датчик постійно працює у режимі підвищеної температури, що збільшує його активність і стабільність. Після вимикання джерела озону нуль вимірювальної схеми встановлюється протягом декількох хвилин. Це свідчить про відновлення поверхні каталізатора. Нагрів каталізатора і резистора може варіюватися зміною напруги, що подається на електроспіраль. Заснований на описаному принципі прилад дозволяє робити виміри у межах від 0,01 до

10 об. %. Чутливість залежить від швидкості потоку і росте із її збільшенням у інтервалі 5-100 л/год.

Розробка сенсора концентрації озону

Проведений аналіз існуючих вимірювачів дозволяє сформуванати основні підходи для створення калориметричного сенсора концентрації озону.

Найбільш простою та ефективною є одноканальна проточна схема вимірювання. З метою зменшення часу виміру й урахування реальної температури озонвміщуючої газової суміші, що надходить, доцільно одночасно визначати температуру цієї суміші до і безпосередньо у зоні розкладання озону за допомогою двох окремих перетворювачів температури. Різниця температур, виміряних перетворювачами, буде пропорційна кількості розкладеного озону, тобто його концентрації в газовій суміші.

Для розкладання озону було вирішено використовувати промисловий руйнівник озону «Кріт-6» із наступними характеристиками: продуктивність по розкладанню озону при початковій концентрації озону у газовій суміші 20 г/м^3 – 2 г озону на 1 г каталізатора за годину; робочий ресурс – 5000 годин; кількість циклів регенерації – 20. «Кріт-6» є доступним, недорогим матеріалом у вигляді гранул із розмірами близько 1 мм. Доцільно передбачити у сенсорі можливість простої заміни руйнівника, що спрощує операції по відновленню його характеристик та подовженню ресурсу роботи.

У результаті була запропонована наступна конструкція сенсора концентрації озону (рис. 1).

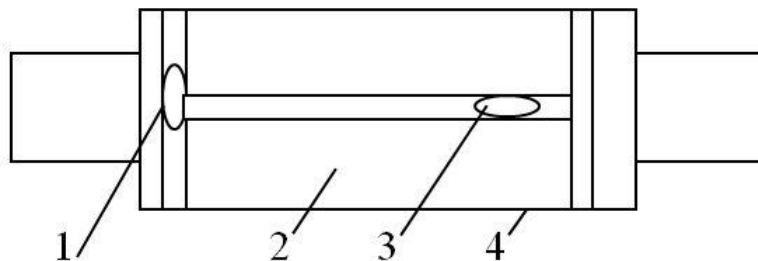


Рис. 1. Конструкція сенсора концентрації озону

На рис. 1 позначені:

- 1 – перетворювач температури ПТ1;
- 2 – радіатор, порожнини якого заповнені руйнівником озону «Кріт-6»;
- 3 – перетворювач температури ПТ2;
- 4 – корпус сенсора.

Вимір концентрації озону відбувається шляхом визначення різниці температур озонної суміші на вході сенсора та у зоні розкладання озону руйнівником «Кріт-6». Початкова температура газової суміші вимірюється

за допомогою перетворювача температури ПТ1, а температура у камері сенсора – ПТ2.

Для забезпечення високої швидкодії, високої роздільчої здатності та простоти узгодження із електронними компонентами вимірювального каналу у якості ПТ1 і ПТ2 доцільно застосовувати напівпровідникові перетворювачі температури. Вони забезпечують роздільчу здатність по температурі на рівні $0,1^{\circ}\text{C}$, але мають значну похибку, що обумовлена розкидом параметрів. Останнє може бути вирішено шляхом індивідуального визначення характеристик та їх підбором. У такому випадку з метою отримання високих метрологічних характеристик за низької вартості можна застосувати звичайні напівпровідникові діоди, визначивши їх параметри відповідно методики, викладеної у [5]. Для максимального наближення температури $p-n$ переходу до температури навколишнього середовища доцільно використовувати випрямні діоди 2Д104А – дифузійні кремнієві діоди малої потужності у пластмасовому корпусі габаритами $2 \times 1,5$ мм [5].

Таким чином, конструктивно ПТ1 і ПТ2 являють собою діоди типу 2Д104А, розташовані, відповідно, у середині фторопластової захисної оболонки, заповненої теплопровідною пастою, і у середині мідного радіатора, що забезпечує ефективний добір тепла із зони реакції.

Корпус сенсора ізольований із середини фторопластовою прокладкою й термостатований зовні пінопластовою оболонкою. Це забезпечує високий тепловий опір конструкції і гарну теплову ізоляцію теплових процесів від впливу зовнішнього середовища.

Руйнівник озону (РО) знаходиться в порожнині радіатора сенсора у вигляді щільно запакованих гранул. Кількість використаного руйнівника дозволяє із значним запасом забезпечити руйнацію мікроконцентрацій озону у газовій суміші. У разі необхідності розширення діапазону вимірювання у більшу сторону можна збільшити габарити сенсора та кількість застосованого РО. Тісний контакт РО із елементами мідного радіатора забезпечує рівномірний відбір тепла від ділянок хімічного розкладання озону. Завдяки високій теплопровідності мідного радіатора, у камері датчика відбувається вирівнювання температури та її ефективна передача до перетворювача ПТ2.

Розрахунок параметрів сенсора концентрації озону

Для оцінки можливостей обраного калориметричного методу виміру зробимо розрахунок основних параметрів сенсора концентрації озону на основі теплового ефекту. Розрахунок будемо робити для наступних даних: ентальпія озону – $144,4$ кДж/моль; витрата озono-кисневої суміші на виході генератора озону складає від 1 до 10 л/хв за рівнів концентрації озону від 20 до 250 мг/м³.

Розрахунки будемо робити для мінімальної витрати 1 л/хв або $60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$, оскільки для калориметричних вимірювачів чутливість підвищується із збільшенням витрат [4].

Визначимо зміну температури у камері сенсора, що відповідає концентрації 20 мг/м^3 і 250 мг/м^3 . Розрахунок будемо робити для стаціонарного режиму без урахування перехідних процесів.

Складемо рівняння теплового балансу:

$$Q = c_1 \cdot m_1 \cdot dT + c_2 \cdot m_2 \cdot dT + c_3 \cdot m_3 \cdot dT, \quad (1)$$

де Q – кількість тепла, що виділилася у результаті руйнації озону за час роботи;

c_1 – теплоємність руйнівника озону «Кріт -6»;

m_1 – маса руйнівника озону «Кріт -6»;

c_2 – теплоємність мідного радіатора;

m_2 – маса мідного радіатора;

c_3 – теплоємність кисню;

m_3 – маса кисню що пройшов через сенсор за час роботи;

dT – зміна температури за час проходженні реакції.

Під час складання рівняння теплового балансу враховувалися процеси теплообміну за допомогою нагрітого кисню (оскільки маса озону в озono-кисневій суміші невелика і він розкладається на руйнівнику, тому його наявність не враховувалася), а також передача тепла через мідний радіатор і масу руйнівника «Кріт-6». Теплоємність корпусу сенсора через його малу теплопровідність та додаткове термостатування у рівнянні не враховувалась, так само як і його теплообмін із навколишнім середовищем.

Розрахунок зробимо для часу роботи 1 година, вважаючи параметри режиму сталими. Маса кисню, що пройшов за 1 годину через сенсор у разі витрат $60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$ складає 85,7 г.

Маса і теплоємність складових частин датчика наведені у табл. 1.

За одну годину за концентрації озону в озono-кисневій суміші 20 мг/м^3 пройде $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ озону і виділиться 3,61 Дж тепла, а за концентрації 250 мг/м^3 – $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ озону і 45,12 Дж тепла, відповідно.

Таблиця 1.

Маса і теплоємність складових частин датчика

Елементи сенсора і газу	Теплоємність, Дж/г · К	Маса, г
Кисень	0,913	85,7 (за 1 год. роботи)
Мідний радіатор	0,385	10
Руйнівник озону	0,8	15

Розділ 1. Інформаційні системи

Розв'язуючи рівняння (1) відносно температури, отримаємо, що зміна температури у камері сенсора за одну годину за концентрації озону в озono-кисневій суміші 20 мг/м^3 складе $0,038^\circ\text{C}$, а за концентрації 250 мг/м^3 – $0,48^\circ\text{C}$.

Оскільки роздільча здатність діода 2Д104А по температурі складає $0,1^\circ\text{C}$, визначимо роздільчу здатність сенсора по концентрації озону в озono-кисневій суміші.

Із (1) легко знайти, що для зміни температури у камері сенсора на $0,1^\circ\text{C}$ потрібно виділення 10 Дж тепла. За мінімальної витраті 1 л/хв ($60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$) і часу роботи 1 година це буде відповідати концентрації озону $55,5 \text{ мг/м}^3$.

Для дослідження динамічних властивостей сенсора визначимо зміну температури у камері сенсора як функцію часу роботи, використовуючи рівняння теплового балансу (1) із перерахунком ваги кисню, що пройшов, і виділеної кількості теплоти за одиницю часу. Графік залежності зміни температури dT за час t проходження реакції для концентрації озону в озono-кисневій суміші 250 мг/м^3 і витраті 1 л/хв ($60 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{год}$) поданий на рис. 2.

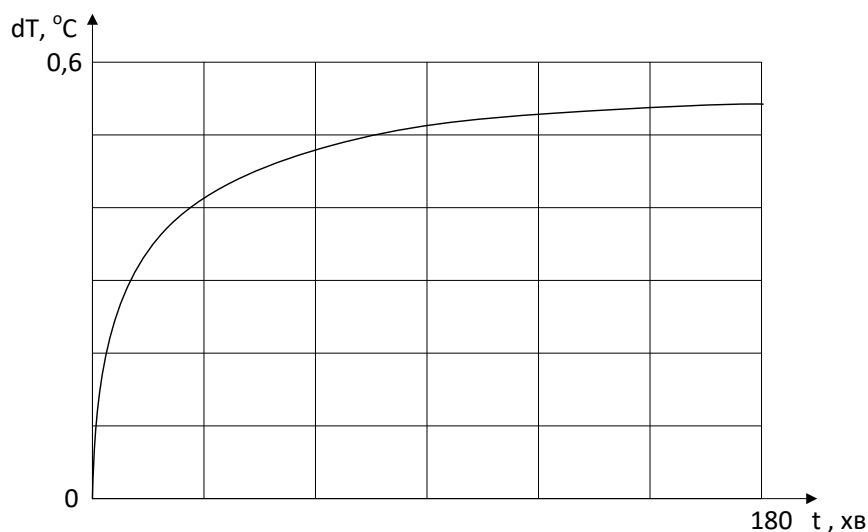


Рис. 2. Графік залежності зміни температури під час реакції

Із рис. 2 очевидно, що найбільш інтенсивний підйом температури спостерігається протягом перших 30 хвилин роботи сенсора, а через 1 годину її послідує зміна несуттєва. Причому, за перші 15 хвилин рівень сигналу сенсора досягає 70 % рівня сигналу через 1 годину роботи і його зміна за цей період часу найбільш близька до лінійної залежності. Таким чином, показання сенсора доцільно знімати через 15 хвилин після по-

чатку вимірів. У разі необхідності можлива подальша екстраполяція результатів із метою більш точного визначення значення концентрації озону.

Висновки

Проведений аналіз показав, що можливо створення сенсора концентрації озону в озono-кисневій суміші на основі теплового ефекту розкладання озону на каталізаторі із використанням напівпровідникових діодів як перетворювачів температури.

Була обрана одноканальна проточна схема вимірювання. У якості каталізатора розкладання озону було вирішено використовувати промисловий руйнівник озону «Кріт-6».

За результатами проведених розрахунків і досліджень була розроблена конструкція сенсора концентрації озону та визначені його основні характеристики. Отже роздільча здатність сенсора по концентрації складає $55,5 \text{ мг/м}^3$, а його максимальна швидкодія – 15 хвилин.

Список використаної літератури

1. Горелик Д. О. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. / Д. О. Горелик, Л. А. Конопелько. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 432 с.
2. Бобков Ю. В. Малогабаритный переносный индикатор-вимірювач концентрації озону / Ю. В. Бобков // Механіка гіроскопічних систем. – 2018. – № 36. – С. 70–79.
3. Бобков Ю. В. Дослідження електрохімічних сенсорів озону для малогабаритного переносного індикатора/вимірювача концентрації озону / Ю. В. Бобков // Інформаційні системи, механіка та керування. – 2016. – № 15. – С. 5–11.
4. Попович М. П. Измерение концентрации озона каталитическим анализатором / М. П. Попович, В. И. Шишняев и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 1992. Т. 33. № 2. – С. 132–133.
5. Бобков Ю. В. Построение температурной модели $p-n$ перехода / Ю. В. Бобков, О. Ю. Бобков // Механіка гіроскопічних систем. – 2011. – № 24. – С. 75–84.