

Вопросы безопасности потребления бытового газа

Коваль Юрий Анатольевич
главный инженер компании СЭА

Резюме

Рассмотрены методы измерения утечек бытового газа, а также технические параметры наиболее подходящих для данных применений металл-оксидных полупроводниковых датчиков фирмы FIGARO.

Ключевые слова: одоризация, метан, FIGARO, TGS2611-C00

В бытовых условиях существует две основные разновидности газоснабжения: привычный нам магистральный газ (метан), поступающий по трубам, и газовые баллоны со сжиженным газом (смесь пропана и бутана), находящимся под давлением. Утечка газа в доме или в газовом трубопроводе может вызвать отравление живого организма или привести к разрушительному взрыву.

Есть много признаков, которые можно использовать, чтобы определить, есть ли утечка. Характерный запах, который выделяет пропан, бутан или одорированный бытовой газ метан, становится сильнее вблизи места утечки. В качестве одоранта в настоящее время используют вещества, обладающие резким неприятным запахом, например, этилмеркаптан. Одоризация газа производится на выходном трубопроводе из газораспределительной системы, так как метан без одоранта не имеет запаха. Газ, поступающий бытовым потребителям, должен быть одорирован, а поступающий на промышленные предприятия, может не подвергаться одоризации. Сигнальная норма объемной концентрации газа в помещении должна составлять 1/5 нижнего концентрационного предела самовоспламенения горючих газов (НКПР). НКПР для метана – 5%, а для пропан-бутановой смеси – 2%. Минимальное количество одоранта в газе должно быть таким, чтобы при сигнальной концентрации газа в помещении ощущался запах одоранта. Из этих условий рассчитана норма расхода одорантов. Для этилмеркаптана она составляет 16 г на 1000 м³ газа. Одоризацию следует проводить путем автоматического ввода одоранта, количество которого пропорционально расходу газа [1].

Утечка газа из небольшого отверстия может вызвать шипение и свист, которая определяется на слух. В месте утечки газа из трубопровода, можно визуально обнаружить бурые пятна на белом снеге или пожелтевшую траву.

Как только появилось представление о том, на каком участке может быть утечка, поверхность вдоль газовых труб или кранов необходимо покрыть мыльной водой, после чего, в местах утечки будут образовываться пузыри.

Однако, самый надежный способ – установить современный электронный сигнализатор утечки газа. Прибор своевременно предупредит о малейшей утечке световой и звуковой сигнализацией.

Пропан и бутан тяжелее воздуха, а метан легче, поэтому и располагать соответствующие сигнализаторы утечки на пропан (С₃H₈)/бутан (С₄H₁₀) рекомендуется ближе к полу, а на метан (СН₄) - ближе к потолку.

На магистральных трубопроводах часто используется Система Обнаружения Утечек (СОУ) - автоматизированная информационная система, контролирующая целостность стенки трубопровода.

Трубопроводные системы являются одним из самых экономичных и безопасных способов транспортировки газов, нефти, нефтепродуктов и других жидкостей. В качестве средства транспортировки на большие расстояния трубопроводы имеют высокую степень безопасности, надёжности и эффективности. Большая часть трубопроводов в независимости от транспортируемой среды разрабатываются исходя из срока эксплуатации порядка 25 лет. По мере старения они начинают отказывать, появляются утечки в конструкционно слабых местах соединений, точках коррозии и участках, имеющих небольшие структурные повреждения материала. Кроме того, есть и другие причины, приводящие к появлению утечек, такие как случайное повреждение трубопровода, террористические акты, диверсии, воровство продукта из трубопровода и т. д.

Главная задача систем обнаружения утечек (СОУ) состоит в том, чтобы помочь владельцу трубопровода выявить факт утечки и определить её местоположение. Наиболее общая классификация СОУ приведена в стандарте I130, разработанного API [5].

Согласно этой классификации, СОУ подразделяются на системы на базе процессов, происходящих в трубопроводе и СОУ на базе процессов, происходящих вне трубопровода. Системы первого вида используют контрольно-измерительное оборудование (датчики давления, расходомеры, датчики температуры и т.д.) для мониторинга параметров транспортируемой среды в трубопроводе, например, система обнаружения утечек по волне давления. Системы второго вида используют контрольно-измерительное оборудование (ИК-радиометры, тепловизоры, детекторы паров, акустические микрофоны, волоконно-оптические датчики и т.д.) для контроля параметров вне трубопровода.

По характеру измеряемого физического параметра сигнализатором утечки газа, методы обнаружения бытового газа можно разделить согласно классификации Jonata [2] на четыре вида: акустические, термокаталитические, оптические и полупроводниковые.

Акустические методы основаны на измерении поглощения или скорости распространения звуковых и ультразвуковых волн в газовой смеси. Методы не избирательны и применяются, в частности, для определения CH_4 , O_2 , H_2 в бинарных и псевдобинарных смесях. Минимально определяемые концентрации (МОК) метода от 0,001 до 0,1 %. Бинарные, или двухсоставные газовые смеси состоят из одного газа носителя, например, азота, и одного анализируемого компонента, например, метана. Псевдобинарные – это многокомпонентные газовые смеси, которые при определенных условиях по некоторому физико-химическому свойству могут рассматриваться как бинарные.

Термокаталитические методы основаны на беспламенном сжигании (окислении) газа на поверхности каталитически активного элемента сенсора и измерении количества выделившегося при этом тепла, которое пропорционально концентрации горючего газа. Термокаталитическим методом находят содержание, напр., He , CO_2 , H_2 , CH_4 в бинарных и псевдобинарных смесях (МОК от 0,01 до 0,1 %. Данный метод используют для избирательного определения CO , CH_4 , O_2 , H_2 , контроля в воздухе взрывоопасных и пожароопасных примесей (смесей газообразных углеводородов, паров бензина и т.д.). Например, при определении метана, его сжигают в присутствии катализатора (Pt и Pd на активном пеллисторе Al_2O_3). Количество выделившегося тепла, пропорциональное концентрации CH_4 , с помощью терморезисторов преобразуют в электрический сигнал, который регистрируют. МОК метода от 0,001 до 0,01 %.

В оптических методах измеряют оптическую плотность (абсорбционные методы), интенсивность излучения (эмиссионные методы), коэффициент преломления (рефрактометрический). Абсорбционные методы, основанные на измерении селективного поглощения ИК, УФ или видимого излучения контролируемым компонентом, применяют, например, для избирательного определения NO_2 , O_3 , H_2S , SO_2 , CS_2 , формальдегида, фосгена, Cl_2 , паров Hg , Na , Pb и других. МОК метода от 0,00001 до 0,01 %. Широко используется оптикоакустический метод, основанный на пульсации давления газа в приемнике излучения при поглощении прерывистого потока излучения, прошедшего через анализируемый газ. Метод позволяет определять CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , ряд органических соединений. МОК метода от 0,001 до 0,01 %. Источники излучения в абсорбционных методах - лампы накаливания, ртутные, водородные, ртутно-кадмиевые, кадмиевые, нихромовые спирали.

Рефрактометрический метод используется для определения CO_2 , CH_4 , ацетилена, SO_2 и др. в бинарных и псевдобинарных смесях. МОК метода около 0,01 %. Интерферометрический оптический метод основан на измерении смещения интерференционных полос в результате изменения оптической плотности газовой смеси при изменении концентрации определяемого компонента. Применяется, например, для определения CO_2 и CH_4 в воздухе. МОК метода около 0,01 %.

В полупроводниковых методах измеряют сопротивление полупроводника (пленки или монокристалла), взаимодействующего с определяемым компонентом газовой смеси. Методы применяют для измерения содержания H_2 , метана, пропана, бутана, O_2 , оксидов углерода и азота, галогенсодержащих соединений и др. МОК метода от 0,00001 до 0,001 % [3].

Сравнение этих четырех видов датчиков приведены в таблице 1, а их относительные размеры и энергопотребление приведены на рисунке 1 [4].

Таблица 1. Сравнение сенсоров бытового газа по методу обнаружения.

Метод обнаружения бытового газа	Преимущества	Недостатки
Акустический	Высокая чувствительность, надежность, быстрый отклик	Пьезоэлектрическая подложка имеет температурную зависимость
Оптический	Высокая чувствительность, стабильность в течение продолжительного времени, хорошая селективность	Большие габариты, высокая стоимость, высокое энергопотребление
Полупроводниковый	Невысокая стоимость, длительный срок службы, быстрый отклик	Относительно слабая селективность, дрейф электропроводности в зависимости от температуры и влажности, чувствительность к интерференционным газам
Термокаталитический	Невысокая стоимость, быстрый отклик, широкий диапазон измеряемой концентрации	Эффект “отравления” катализатора. Химический катализатор со временем истощается, и чувствительность датчика снижается.

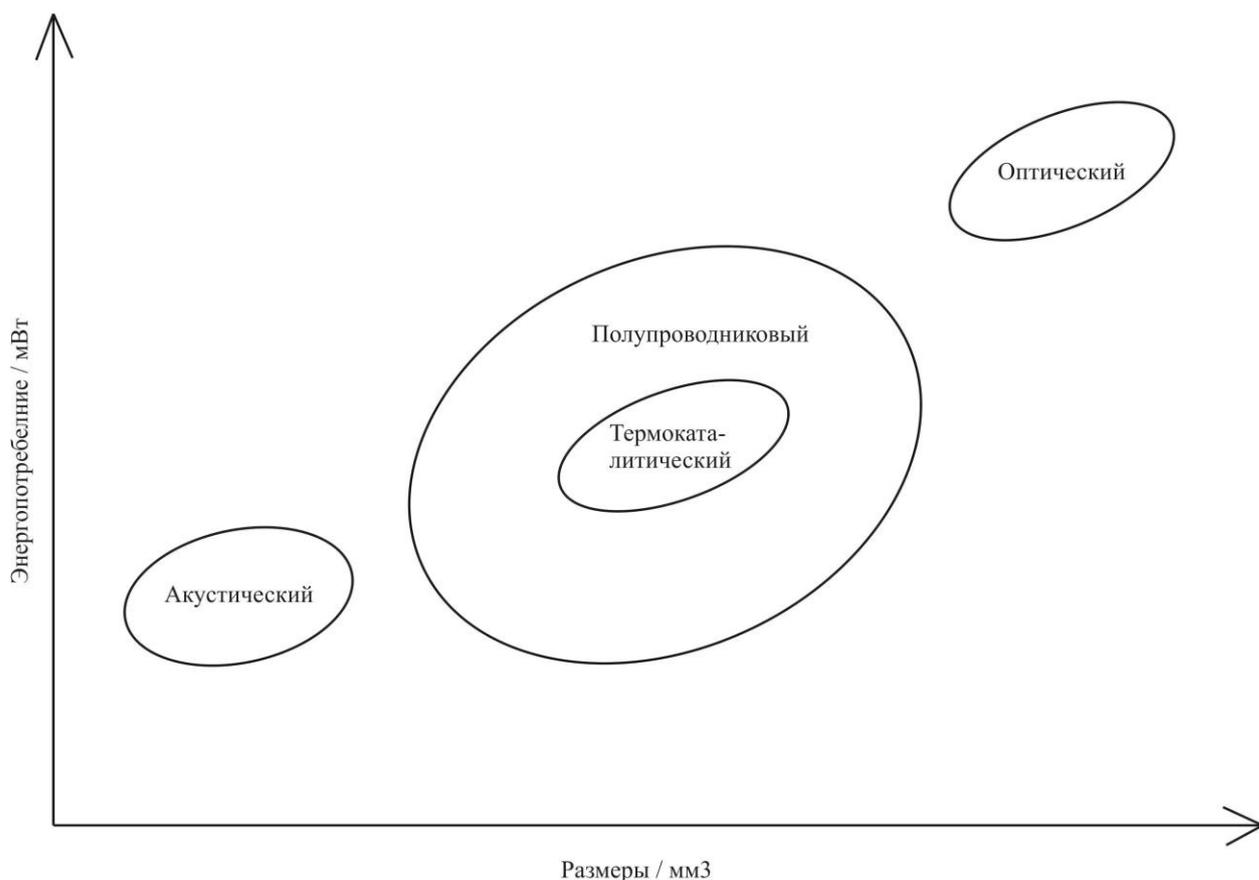


Рис. 1. Сравнение сенсоров бытового газа по габаритным размерам и энергопотреблению.

Полупроводниковые датчики первых поколений, установленные на поверхности керамических трубок, например, TGS816 (см. табл. 2), легко миниатюризируются с применением толстопленочной технологии изготовления интегральных схем, в которой используется техника трафаретной печати на подложке. Использование метал-оксидного полупроводникового (МОП) полевого транзистора в популярном датчике газа TGS2611-C00 компании FIGARO (см. табл. 2), позволяет значительно снизить его энергопотребление и габаритные размеры. Принцип работы датчика газа на базе полевого транзистора основывается на изменении порогового напряжения транзистора, когда молекулы газа попадают на материал затвора. Материал затвора, изготовленный из таких материалов, как палладий или платина, чувствителен только к водороду. Однако, в последнее время было сделано много работ по улучшению конструкции затвора полевого транзистора полупроводникового датчика газа за счет использования наноматериалов, таких как карбоновые нанотрубки [6] и графен [7], или тонкого слоя с инверсией заряда [8].

Потребность в дальнейшей миниатюризации и снижении энергопотребления стимулирует исследователей делать разработки полупроводниковых датчиков газа с непосредственной интеграцией чувствительной структуры в виде Микроэлектромеханической системы (МЭМС) с интегрированными схемами формирования сигнала [9]. Эта интеграция традиционно реализуется с использованием многокристального подхода, при котором датчик и схемы разрабатываются и изготавливаются на отдельных чипах, как это реализовано в МЭМС датчике метана TGS8410 компании FIGARO (см. табл. 2). Многочиповая интеграция обеспечивает независимую оптимизацию МЭМС датчика и комплементарных (КМОП) цепей. Это также обеспечивает большую гибкость при проектировании и изготовлении, поэтому требуется меньше времени на разработку. Однако, здесь возникают дополнительные расходы, связанные со сложными корпусными и проводными межчиповыми связями. Паразитная связь порождает дополнительный шум. Более продвинутый способ интеграции КМОП-МЭМС - это монолитный подход, где датчик и схемы разрабатываются и изготавливаются на одной подложке. Монолитная интеграция повышает производительность датчика за счет уменьшения его размера, потребляемой мощности и шума [10]. Высокая стоимость разработки и длительный цикл разработки могут быть компенсированы снижением стоимости корпуса для крупносерийного производства.

Полупроводниковые датчики измеряют изменение проводимости слоя оксида металла и играют важную роль в научных разработках и коммерческих продуктах, потому что имеют оптимальное соотношение цена/качество.

Компания FIGARO [11] является одним из мировых лидеров по объемам производства датчиков бытового газа и имеет много успешных разработок и внедренных в массовое серийное производство опытных образцов полупроводниковых и термокаталитических датчиков для данных применений, основные характеристики которых перечислены в таблице 2.

Таблица 2. Датчики бытового газа FIGARO.

Тип датчика	Метод обнаружения измеряемого газа	Особенности	Измеряемый газ	Диапазон измерения концентраций газа, ppm или %	Потребляемая мощность, мВт	Габаритные размеры диаметр x высота (мм) и вес (г)
TGS816	Полупроводниковый	Керамический корпус, стойкий к агрессивной окружающей среде	Метан, пропан, бутан	500 - 10,000 ppm	835	φ 19.5×16.5 мм 7.7 г
TGS2610-C00	Полупроводниковый	Быстрый отклик на сжиженный газ	Бутан, пропан,	1 - 25 % НКПР	280	φ 9.2×7.8 мм 1.2 г
TGS2610-D00	Полупроводниковый	Улучшенная селективность на сжиженный газ с помощью встроенного фильтра	Бутан, пропан,	1 - 25 % НКПР	280	φ 9.2×12.4 мм 1.4 г
TGS2611-C00	Полупроводниковый	Быстрый отклик на метан	Метан	1 - 25 % НКПР	280	φ 9.2×7.8 мм 1.2 г
TGS2611-E00	Полупроводниковый	Улучшенная селективность на метан с помощью встроенного фильтра	Метан	1 - 25 % НКПР	280	φ 9.2×12.4 мм 1.4 г
TGS2612-D00	Полупроводниковый	Одинаковые чувствительности на метан и сжиженный газ	Метан, пропан, бутан	1 - 25 % НКПР	280	φ 9.2×7.8 мм 1.2 г
TGS3870	Полупроводниковый	Одновременное детектирование СН ₄ и СО	Метан, СО	Метан: 1 - 25 % НКПР СО: 50-1000 ppm	280	φ 9.2×7.8 мм 1.2 г
TGS8410-C00	Полупроводниковый МЭМС	Улучшенная селективность на метан с помощью встроенного фильтра и малое энергопотребление	Метан	1 - 25 % НКПР	87	φ 9.2×13 мм 1.2 г
TGS6810-D00	Термокаталитический	Линейные характеристики во всем широком измеряемом диапазоне концентраций	Метан, пропан, бутан	0-100% НКПР	525	φ12.0×13.0 мм 1.5 г
TGS6812-D00	Термокаталитический	Высокая точность при измерении высоких концентраций газа	Водород, метан, пропан, бутан	0-100% НКПР	525	φ12.0×13.0 мм 1.5 г

Литература

1. Лит.: Райт Р. Х., Наука о запахах, пер. с англ., М., 1966; Эстрин Р. Я., Техника безопасности в газовом хозяйстве, 2 изд., М., 1972
2. Janata J. Principles of Chemical Sensors. 2nd ed. Springer; Dordrecht, The Netherlands: 2009
3. Коллеров Д.К., Метрологические основы газоаналитических измерений, М., 1967; Тхоржевский В. П.
4. Naotian Liu , Li Zhang , King Ho Holden Li and Ooi Kiang Tan
Microhotplates for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Applications—Towards the CMOS-MEMS Monolithic Approach
5. Стандарт 1130 API (Американский институт нефти)
6. Zhang, T.; Mubeen, S.; Myung, N.V.; Deshusses, M.A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. Nanotechnology 2008, 19
7. Sharma, B.; Kim, J.S. MEMS based highly sensitive dual FET gas sensor using graphene decorated Pd-Ag alloy nanoparticles for H₂ detection. Sci. Rep. 2018, 8.
8. Peris, M.; Escuder-Gilabert, L. A 21st century technique for food control: Electronic noses. Anal. Chim. Acta 2009, 638, 1–15
9. Gardner, J.W.; Guha, P.K.; Udea, F.; Covington, J.A. CMOS Interfacing for Integrated Gas Sensors: A Review. IEEE Sens. J. 2010, 10, 1833–1848
10. Barrettino, D.; Graf, M.; Zimmermann, M.; Hagleitner, C.; Hierlemann, A.; Baltes, H. A smart single-chip micro-hotplate-based gas sensor system in CMOS-technology. Analog Integr. Circuits Signal Process. 2004, 39, 275–287
11. www.figaro.co.jp

Natural gas consumption safety issues

Koval Yuri Anatolyevich
SEA chief engineer

Summary

Methods of measuring natural gas leaks, as well as the technical parameters of the FIGARO metal oxide semiconductor sensors most suitable for these applications, are considered.

Keywords: odorization, methane, FIGARO, TGS2611-C00