

ДАТЧИК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ В УСЛОВИЯХ НЕПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

А.К. Демин, С.И. Сомов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219 Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

Демин Анатолий Константинович - заведующий лабораторией высокотемпературного электролиза газов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Область научных интересов: электрохимия твердых оксидных проводников, электрохимические устройства на твердых оксидных проводниках, моделирование процессов в электрохимических устройствах.

Сомов Сергей Иванович - старший научный сотрудник лаборатории высокотемпературного электролиза газов, кандидат химических наук. Область научных интересов: сенсоры на твердых оксидных проводниках, каталитические и электрохимические процессы в электрохимических устройствах на твердых оксидных проводниках.

Кислородные датчики - единственный тип электрохимических устройств с твердыми оксидными электролитами, которые широко применяются в практике. Наиболее известны потенциометрические датчики, которые, в частности, предназначены для измерения парциального давления кислорода в смеси с другими газами. Некоторые особенности этих датчиков делают их применение не всегда удобным. Для работы потенциометрических датчиков требуется газ с определенным содержанием кислорода, который подают на электрод сравнения. Абсолютная точность определения содержания кислорода тем меньше, чем больше его концентрация. Потенциал рабочего электрода датчика зависит от парциального давления кислорода по логарифмическому закону, и требуется специальный преобразователь для перевода значений потенциала в концентрацию.

Определенными достоинствами при измерении концентрации кислорода обладает так называемый амперометрический датчик с диффузионным барьером (АДДБ), концепция которого рассмотрена, например, в [1]. Важной особенностью этого датчика является возмож-

ность измерять концентрацию (мольную долю) кислорода при любом давлении анализируемого газа. Для АДДБ не требуется стандартной газовой смеси. Показания датчика получают в единицах силы тока, который практически пропорционален концентрации кислорода вплоть до 20 об. %.

Наш опыт работы с АДДБ показал, что этот датчик очень чувствителен даже к малейшим колебаниям давления окружающего газа. Изменения давления газа при неизменной концентрации кислорода приводят к изменению показаний датчика, что уменьшает точность измерений, а в определенных условиях делает использование АДДК невозможным. Все это обусловило проведение анализа особенности работы таких датчиков в условиях изменяющегося давления окружающего газа с целью выяснения возможности устранения или ослабления их негативных свойств.

Общие положения

В общем случае амперометрический датчик состоит из камеры и диффузионного барьера. Барьером может служить узкий круглый канал (рис. 1). По крайней мере часть стенки камеры представляет собой твердый электролит

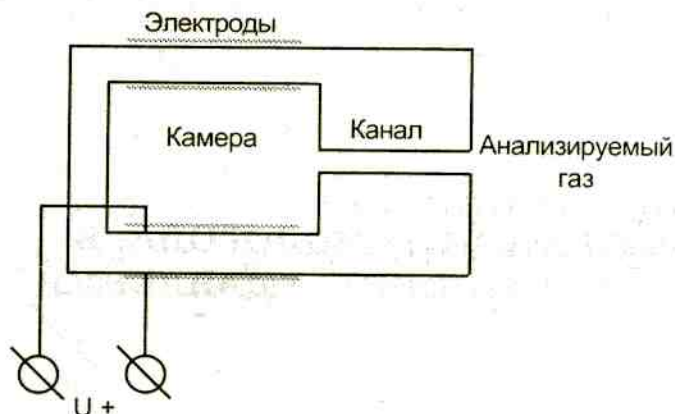


Рис.1. Схема амперометрического датчика

с кислородно-ионной проводимостью. На внутренней и внешней поверхностях стенки из электролита находятся электроды. Датчик помещают в анализируемый газ, нагревают и прикладывают напряжение между электродами таким образом, чтобы кислород откачивался из камеры. Если напряжение достаточно велико (0.5 - 0.7 В), то очень быстро концентрация кислорода в камере становится пренебрежимо малой. После этого, если давление анализируемого газа не изменяется, датчик работает в стационарном режиме.

Как показано в статье С.И.Сорнова*, поток кислорода в диффузионном канале представляет собой совокупность диффузионного и конвективного потоков. Однако при малом содержании кислорода в смеси основным механизмом переноса кислорода в камеру является диффузия. Для упрощения выкладок здесь мы ограничимся именно этим случаем, то есть пренебрежем стационарным конвективным потоком кислорода в камеру и будем считать, что перенос кислорода в канале в стационарных условиях осуществляется исключительно за счет диффузии.

Из первого закона Фика следует, что диффузионный поток кислорода из окружающего пространства в камеру J_d пропорционален мольной доле кислорода X вне камеры:

$$J_d(ox) = (pD/RT)BX, \quad (1)$$

где p - давление газа, D - коэффициент диффузии кислорода в смеси газов, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, $B = S/L$ - пара-

метр диффузионного канала, L - длина канала, S - площадь поперечного сечения канала. Произведение pD при данной температуре не зависит от общего давления газа, поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению. Именно поэтому диффузионный поток кислорода в камеру однозначно определяется концентрацией кислорода в анализируемом газе.

Поступление кислорода в камеру компенсируется откачкой его из камеры кислородным насосом. Ясно, что ток откачки пропорционален диффузионному потоку:

$$I_{ct} = 4FJ_d(ox), \quad (2)$$

где F - постоянная Фарадея. Из (1) и (2) можно получить выражение для мольной доли кислорода в анализируемом газе как функцию тока откачки:

$$X = I/4FKB\Theta^{0.8}, \quad (3)$$

где $K = p_0 D_0 / RT_0$ - константа, $T_0 = 273K$, $p_0 = 10^5$ Па, D_0 - коэффициент диффузии при T_0 и p_0 , $\Theta = T/T_0$. Здесь использована типичная зависимость коэффициента диффузии в газах от температуры $D \propto T^{1.8}$.

Влияние изменения давления анализируемого газа на работу датчика

Рассмотрим случай, когда давление газа скачком увеличивается на некоторую величину Δp и затем остается постоянным. Из-за разности давлений внутри и вне камеры возникает конвективный поток газа в камеру. Средняя по поперечному сечению канала скорость потока определяется законом вязкого течения. В первый момент эта скорость равна

$$v_0 = \Delta p r_h^2 / f_1 \eta L, \quad (4)$$

где r_h - так называемый гидравлический радиус канала (равный геометрическому радиусу для круглого канала и зазору - для плоского), f_1 - геометрический фактор (он равен 16 для круглого канала и 24 - для плоского), η - вязкость газа. Конвективный поток газа в первый момент составляет

$$J_{v0} = (P \Delta p / f_1 \eta RT) B r_h^2, \quad (5)$$

S.I. Sornov. Application of Gas-Diffusive Solid Electrolyte Cell for Analysis of Gas with High Oxygen Contents. // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. P. 263 - 265.

Разность давлений вне и внутри камеры со временем уменьшается, что приводит и к уменьшению конвективного потока. Спустя некоторое время давление внутри камеры сравнивается с внешним давлением и конвективный поток прекращается. Это происходит тогда, когда в камеру войдет количество газа, определяемое соотношением

$$N = \Delta p V / RT, \quad (6)$$

где N - количество молей, V - объем камеры. Можно показать, что конвективный поток зависит от времени следующим образом:

$$J_v = J_{v0} \exp(-t/\tau), \quad (7)$$

где

$$\tau = N / J_{v0} = f_{11} V / p_0 B r_h^2 \quad (8)$$

- константа, равная промежутку времени, за который конвективный поток ослабевает в 2,73 раза (так называемое характерное время датчика). Парциальный поток кислорода равен

$$J_v(\text{ox}) = X J_v, \quad (9)$$

Таким образом, непосредственно после скачка давления возникает конвективный поток кислорода в камеру дополнительно к его диффузионному потоку. Ток откачки возрастает и не соответствует содержанию кислорода в окружающем газе.

Если активность электродов высока и, следовательно, ток откачки пропорционален полному потоку кислорода в камеру (идеальный случай), относительное увеличение тока откачки равно отношению полного и диффузионного потоков кислорода:

$$I/I_{\text{ст}} = 1 + (X J_{v0} / J_d(\text{ox})) \exp(-t/\tau). \quad (10)$$

Второе слагаемое в правой части (10) представляет собой зависимость относительной ошибки измерения от времени.

В действительности ток откачки непосредственно после скачка давления не достигает максимально возможного значения, в первую очередь, из-за недостаточной активности электродов. Поэтому начальный ток после скачка давления может быть существенно меньше, чем в идеальном случае. Поскольку в любом случае ток откачки должен компенсировать поступление в камеру дополнительного количества кислорода, откачка всегда продолжается долъ-

ше, чем это следует из идеальной модели. Время, в течение которого ток датчика заметно превышает стационарный ток датчика, называют переходным временем датчика. Оно может многократно превосходить характерное время датчика.

Таким образом, в течение некоторого времени после повышения давления анализируемого газа ток откачки не соответствует концентрации кислорода в нем. К последствиям, аналогичным и ступенчатому увеличению давления, приводит кратковременное увеличение давления с последующим его восстановлением (импульсное изменение давления), если длительность импульса больше характерного времени датчика. При повышении давления газа конвективный поток переносит в камеру датчика некоторое количество газа, содержащего большое количество кислорода. При возвращении давления к исходному значению конвективный поток выносит из камеры то же количество газа, но содержание кислорода в нем меньше, чем в анализируемом газе. В целом ток откачки возрастает.

Интересно отметить, что ток откачки возрастает и в результате отрицательного импульса давления: пока давление вне камеры ниже, чем внутри, из нее выходит некоторое количество газа с ничтожным содержанием кислорода, а после восстановления внешнего давления в камеру возвращается то же количество газа с большим содержанием кислорода.

Если изменения давления газа происходят сравнительно редко, скачки тока откачки можно игнорировать. Однако при частых изменениях давления газа его анализ с помощью известных типов датчиков становится невозможным.

Амперометрический датчик, нечувствительный к изменениям давления газа

Как следует из (10), критерием приемлемой работы датчика может быть соотношение

$$(X J_{v0} / J_d(\text{ox})) \exp(-t/\tau) < \delta, \quad (11)$$

где δ - допустимая относительная ошибка. Отсюда видно, что есть два пути снижения негативных последствий непостоянства давления анализируемого газа - это уменьшение характерного времени датчика или уменьшение нестационарного конвективного потока газа в камеру. Из сопоставления (11) с зависимостями (1), (5) и (8) следует, что первый связан с уменьшением объема камеры, второй - с изменением

параметров канала.

Из (8) следует, что с уменьшением объема камеры уменьшается время поступления в камеру дополнительного кислорода и, следовательно, объем входящего кислорода, хотя начальный конвективный поток кислорода при неизменных параметрах канала остается прежним. Фактически в этом случае датчик быстрее возвращается к правильным показаниям и при малом объеме камеры в основном работает в стационарном режиме.

Изменения параметров канала целесообразно проводить таким образом, чтобы уменьшение нестационарного конвективного потока в камеру не сопровождалось существенным изменением диффузионного потока (желательно, чтобы стационарный ток откачки оставался в пределах, удобных для измерения). Этого можно достичь двумя путями. Первый связан с заполнением канала пористой средой с тем, чтобы размеры пор были много меньше размера канала, а пористость - высокой. В этом случае диффузионный поток уменьшится незначительно, в то время как конвективный поток - очень сильно, поскольку, как следует из (1) и (5), отношение конвективного потока к диффузионному пропорционально квадрату радиуса кана-

ла. Вторым способом заключается в изменении геометрии канала, а именно, переход к узкому плоскому каналу. Как и в предыдущем случае, отношение конвективного потока к диффузионному пропорционально квадрату гидравлического радиуса канала, в связи с чем в достаточно узких каналах конвективный поток становится пренебрежимо мал.

Из (8) следует, что характерное время датчика при постоянном отношении площади сечения канала к его длине обратно пропорционально квадрату гидравлического радиуса канала. В связи с этим в случае пористых или узких каналов характерное время датчика может быть очень велико. Однако это не играет существенной роли, если конвективный поток много меньше диффузионного.

Влияние различных факторов на рабочие параметры датчика проиллюстрировано с помощью таблицы. Для удобства сопоставления принято, что для всех типов датчиков параметр $V = 10^{-3}$ см, что соответствует, например, круглому каналу диаметром 0,2 мм и длиной 3 мм. Датчики находятся в смеси $0,9N_2 + 0,1O_2$, стационарное давление 10^5 Па, температура $550^\circ C$. Стационарный ток составляет в этом случае 0,8 мА.

Как видно из таблицы, даже сравнитель-

Зависимость рабочих характеристик датчиков от их геометрических параметров и условий работы

	Круглый канал	Круглый канал	Круглый канал	Круглый пористый канал	Плоский канал
Диаметр или зазор, мм	0,2	0,2	0,2	0,2	0,005
Объем камеры, см ³	0,1	0,1	0,001	0,1	0,1
Диаметр пор, мм	-	-	-	0,005	-
Пористость, %	-	-	-	50	-
Скачок давления, Па	-	1000	1000	1000	1000
$J_{v0}(ox)/J_d(ox)$	-	32	32	0,04	0,1
Характерное время, с	-	10^{-2}	10^{-4}	10	1

но небольшое относительное изменение давления анализируемого газа (1%) приводит к многократному увеличению потока кислорода в камеру диффузионного датчика с обычными параметрами (ср. колонки 1 и 2). Увеличение тока не столь значительно, и переходное время датчика много больше характерного времени, приведенного в таблице. Уменьшение объема камеры приводит к уменьшению характерного времени датчика (колонка 3) и, как следствие, переходного времени. Датчик быстро начинает

давать правильные показания. Заполнение канала пористой средой или изменение его геометрии приводят к тому, что конвективный поток не вносит заметного вклада в общий перенос кислорода в камеру, ток откачки практически не меняется и к тому же сравнительно быстро приходит к стационарному значению (колонки 4 и 5).

Заключение

Проведенный анализ является теорети-

ческой базой для совершенствования конструкции амперометрического датчика для определения концентрации кислорода в газовых смесях в том случае, если давление в них изменяется. В данной статье не преследовалась цель предложить конкретную конструкцию

датчика. Однако не видно каких-либо трудностей на пути практической реализации изложенных здесь идей. Наиболее перспективным путем нам представляется комбинация уменьшения объема камеры и изменения параметров канала.

* * * * *



ВОЛЬТА
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
ФИРМА



**Приборы для аналитического
контроля природных
промышленных и сточных вод,
пищевых продуктов,
газовых сред -**

**производство, реализация,
методическое обеспечение,
гарантийное обслуживание**

198020, Санкт-Петербург, наб. Обводного кан., 150
«Химаналит», НТФ «Вольта»
тел. (812) 186-72-89, тел./факс (812) 186-65-89
E-mail: volta@infopro.spb.su