

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРИБОРЫ**

УДК 53.082.7 + 654.949

**М. А. Гофман, М. В. Колечкин, О. И. Потатуркин, П. А. Чубаков**

*(Новосибирск)*

**ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА  
В ЦИФРОВЫХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ**

Рассматривается твердоэлектродный кислородный газоанализатор. Показано, что учет влияния производной температуры по времени позволяет уменьшить погрешность измерения концентрации кислорода до 0,1 об.%. Разработанный газоанализатор прошел успешные испытания в промышленных условиях.

**Введение.** При автоматизации производственных процессов в различных отраслях промышленности необходим контроль состава и анализ процентного содержания компонентов газовой смеси. Приборы, осуществляющие такой анализ (газоанализаторы), не только обеспечивают контроль и управление производственным процессом, но и позволяют создавать автоматизированные системы управления. Газоанализаторы могут применяться в различных технологических процессах: в теплоэнергетике, при выращивании полупроводниковых кристаллов, наблюдении за состоянием окружающей среды и контроле состава выхлопных газов автомобилей.

При производстве электрической энергии на тепловых электростанциях необходимо определять состав газовой смеси, полученной в результате горения легких углеводородов (метан, этан, пропан и т. п.). Информация о концентрации некоторых газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ ) позволяет оптимизировать процессы горения, а также оценивать герметичность котлов и газопроводов. Включение газоанализаторов в АСУ ТП дает возможность повысить КПД и безопасность электростанции.

Наиболее распространенные электрохимические датчики обладают рядом недостатков: небольшим сроком службы (2–6 мес.), ухудшением характеристик с течением времени, отравляемостью выбросами большой концентрации газа и т. д. Датчики на нехимической основе (например, твердоэлектродные) лишены этих недостатков. Поэтому для непрерывного контроля на тепловых электростанциях, где необходимо измерять концентрации кис-

лорода в пределах 0,1–10 об.%, целесообразно использовать газоанализаторы на основе твердых электролитов.

Цель данной работы – исследование путей повышения стабильности и точности измерений, а также расширение функциональных возможностей твердоэлектролитного газоанализатора кислорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) исследовать точность измерения концентрации кислорода в соответствии с уравнением Нернста; 2) определить возможность повышения точности измерений; 3) найти оптимальный режим стабилизации температуры чувствительного элемента датчика; 4) с учетом полученных результатов модернизировать кислородный газоанализатор и испытать его в промышленных условиях.

**Использование твердых электролитов для измерения концентрации кислорода.** Твердые электролиты обладают чувствительностью к ионам определенных элементов (кислород, водород и т. п.). Для определения концентрации кислорода в газовой смеси широкое распространение получили твердоэлектролитные ячейки, изготовленные из диоксида циркония с примесями оксидов различных металлов – кальция, иттрия и других [1–3]. Чувствительность твердых электролитов определяется высокой ионной проводимостью этих частиц, в то время как электронная проводимость сравнительно невелика.

На ячейку из твердого электролита наносят электроды, позволяющие измерять электрические потенциалы. Если концентрация кислорода вблизи электродов различна, то можно измерить разность потенциалов на электродах. Зависимость напряжения на твердоэлектролитной ячейке от концентрации кислорода описывается следующим уравнением [3, 4]:

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}, \quad (1)$$

где  $R = kN_A$  – универсальная газовая постоянная;  $F = eN_A$  – постоянная Фарадея ( $N_A$  – число Авогадро);  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации кислорода на электродах;  $T$  – температура (в градусах Кельвина);  $z$  – заряд ионов;  $U_0$  – напряжение смещения, не зависящее от концентрации и температуры.

Уравнение (1) (уравнение Нернста) описывает взаимосвязь ЭДС твердоэлектролитной ячейки с отношением концентраций кислорода на электродах. Если концентрация кислорода на одном из электродов известна, то концентрацию на другом можно определить из этого уравнения.

Однако существуют факторы, вносящие в ЭДС твердоэлектролитной ячейки добавочное напряжение (ЭДС смещения), не зависящее от соотношения концентраций кислорода и вносящее ошибку при вычислении ее по уравнению Нернста. Основные причины погрешности, согласно [3], следующие:

- наличие электронной проводимости уменьшает напряжение на ячейке, поток ионов через электролит и нарушает приэлектродное равновесие;
- измерение напряжения на электродах приводит к протеканию тока через ячейку, что вносит дополнительные искажения;
- твердые электролиты чувствительны к неоднородности температуры ячейки (их чувствительность примерно на один-два порядка больше, чем контакты двух металлов);

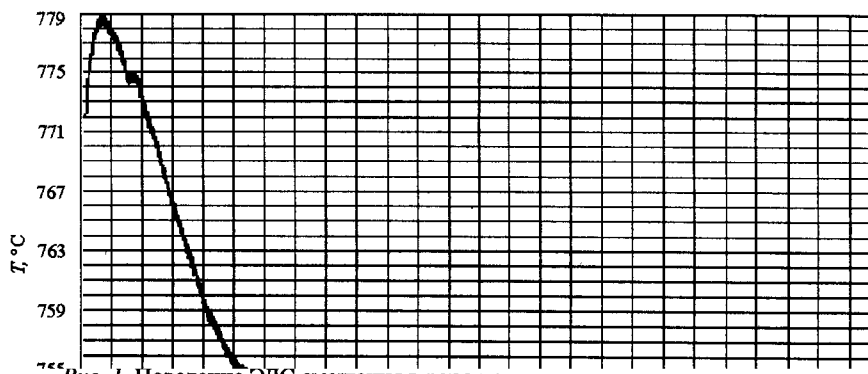


Рис. 1. Поведение ЭДС смещения в режиме плавного изменения температуры

— существует остаточное напряжение на ячейке, которое можно определить, измеряя напряжение ячейки при равенстве концентраций газа на электродах.

Необходимо выяснить, какой из перечисленных выше факторов вносит наибольший вклад в погрешность измерения концентрации кислорода. В конечном итоге эти факторы обуславливают появление добавочного напряжения, что при подстановке в уравнение Нернста приводит к ошибке. Поэтому для исключения влияния таких погрешностей необходимо определить причины возникновения и по возможности их устранить.

**Экспериментальное определение зависимости ЭДС смещения от температуры.** Эксперименты по определению ЭДС смещения проводились при условии равенства концентраций кислорода на электродах. Температура ячейки управлялась с помощью программного регулятора. Измерения проводились в двух различных режимах.

В первом случае (рис. 1) температура изменялась регулятором плавно на протяжении всего эксперимента от 749 до 775 °C ( $\Delta T = 26$  °C). При этом ЭДС смещения изменялась от 1,7 до 2,05 мВ ( $\Delta V = 0,35$  мВ).

Во втором случае (рис. 2) температура периодически изменялась от 749,6 до 750,3 °C ( $\Delta T = 0,7$  °C) с интервалом 10 с. ЭДС смещения в этом эксперименте изменялась от 1,85 до 2,15 мВ ( $\Delta V = 0,3$  мВ).

Таким образом, из графиков видно, что зависимость ЭДС смещения от температуры более чем на порядок ниже зависимости от ее производной по времени.

Предложено качественное объяснение этого факта, заключающееся в том, что процессы теплопроводности, происходящие в корпусе датчика, имеют различные скорости распространения тепла в ячейке. Поэтому температура распределена по объему ячейки неравномерно: на торцевых поверхностях, где расположены электроды, она имеет разное значение. Вследствие разности температур в твердом электролите возникает термо-ЭДС, которая при равенстве концентраций кислорода на электродах приводит к появлению электрического напряжения на ячейке.

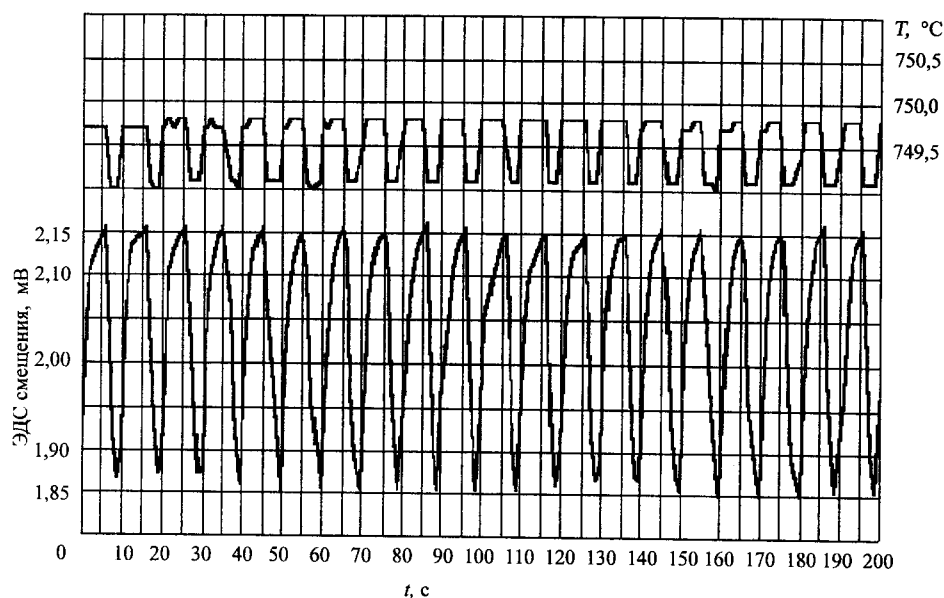


Рис. 2. Зависимость ЭДС смещения от периодического изменения температуры

В случае неравных концентраций кислорода термо-ЭДС вносит добавочную разность потенциалов, и определение концентрации с помощью уравнения Нернста приводит к погрешности. Например, при концентрации кислорода 10 об.% термо-ЭДС величиной 1 мВ приводит к погрешности около 0,3 об.%.

В связи с этим решено использовать плавный регулятор температуры чувствительного элемента, в результате чего температурная неравномерность по объему твердоэлектролитной ячейки сводится к минимуму. Следовательно, уменьшается переменная составляющая ЭДС смещения, что, в свою очередь, приводит к уменьшению погрешности измерений концентрации кислорода.

**Аппаратная реализация газоанализатора.** На основе полученных результатов разработан кислородный газоанализатор «Корвет  $O_2$ ». Прибор состоит из двух частей: датчика и измерительного блока.

Датчик крепится на фланце в газоходе, в котором определяется концентрация кислорода, и не требует пробоотбора. Схематически структура газоанализатора изображена на рис. 3.

Регулировка температуры чувствительной ячейки осуществляется с помощью нагревателя внутри датчика. Напряжение, подаваемое на нагреватель, регулируется в измерительном блоке с помощью симистора. Включение симистора осуществляет микроконтроллер. В качестве отображающего

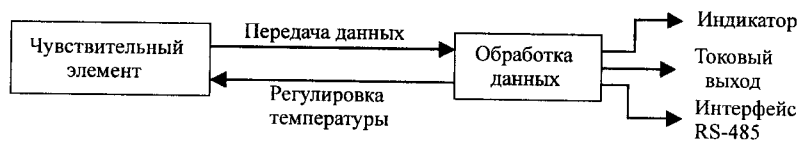


Рис. 3. Структурная схема кислородного газоанализатора

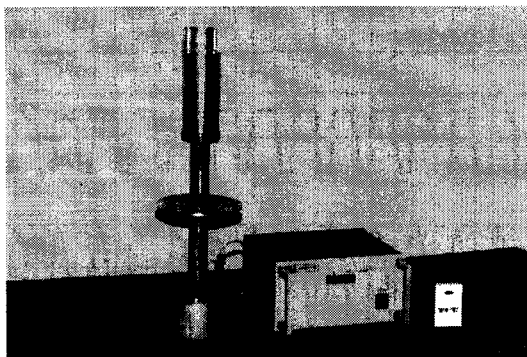


Рис. 4. Кислородный газоанализатор

устройства на управляющем блоке применяется 8-разрядный светодиодный индикатор.

Токовый выход предназначен для вывода сигнала на стандартные регистрирующие и исполнительные устройства. Источник тока реализован с помощью операционного усилителя, на один из входов которого подается управляющее напряжение, а на другой – напряжение с токоизмерительного резистора. Управляющее напряжение формируется с помощью ШИМ-генератора микроконтроллера, сигнал которого подается на интегрирующую цепочку, имеющую постоянную времени порядка 1 с.

Последовательная связь выполнена с использованием интерфейса RS-485, имеющего гальваническую развязку, что позволяет передавать информацию от газоанализатора на расстояние 1200 м.

Изготовленные опытные образцы модернизированного кислородного газоанализатора (рис. 4) с 1999 г. поставляются на Сургутскую ГРЭС-1, где за этот период успешно прошли испытания и опытную эксплуатацию в составе комплекса дистанционной диагностики процессов горения газообразных углеводородов [5].

**Заключение.** В работе показано, что для обеспечения заданной точности определения концентрации кислорода (абсолютная ошибка не превышает 0,1 об.%) в диапазоне до 10 об.% погрешности измерения температуры должны быть не более  $\pm 5$  °С, а ЭДС ячейки – не более  $\pm 0,2$  мВ. Учет температурной зависимости ЭДС смещения позволяет значительно повысить точность измерения концентрации кислорода. Температурная нестабильность чувствительного элемента находится в пределах  $\pm 5$  °С в температурном диапазоне 700–750 °С.

В результате испытаний и опытной эксплуатации в промышленных условиях на Сургутской ГРЭС-1 показаны высокие эксплуатационные качества, надежность и точность измерений модернизированного кислородного газоанализатора (погрешность менее 0,1 об.%).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЗАО ЭКОН и его директору Е. И. Чернову за полезные обсуждения, поставку твердоэлектролитных датчиков кислорода и рекомендации по их применению.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вечер А. А., Вечер Д. В. Твердые электролиты. Минск: Университетское изд., 1988.

2. **Физика электролитов. Процессы переносов в твердых электролитах и электродах** /Под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978.
3. **Аш Ж. Датчики измерительных систем.** М.: Мир, 1992.
4. **Гуревич Ю. Я. Суперионные проводники.** М.: Наука, 1992.
5. **Анцыгин В. Д., Борзов С. М., Васьков С. Т. и др. Оптимизация процессов горения на основе анализа параметров пламени** // Автометрия. 1999. № 5. С. 3.

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,  
E-mail: potaturkin@iae.nsk.su*

*Поступила в редакцию  
17 мая 2000 г.*

---

**Реклама продукции в нашем журнале – залог Вашего успеха!**