

КИЇВСЬКИМ ПОЛІТЕХНІЧНИМ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

ТРОЦЬ Адам Адамович

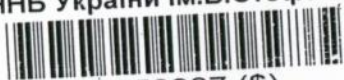
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ТВЕРДОЕЛЕКТРОЛІТНІ КОМБІНОВАНІ
ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ПАРЦІАЛЬНОГО ТИСКУ КИСНЮ

05.11.13 - прилади та методи контролю природного
середовища, речовин, матеріалів та виробів

Автореферат
дисертації на надання вченого ступеня
кандидата технічних наук

Київ 1993

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00753987 (\$)

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

ТРОЦЬ Адам Адамович

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ТВЕРДОЕЛЕКТРОЛІТНІ КОМБІНОВАНІ
ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ПАРЦІАЛЬНОГО ТИСКУ КИСНЮ

05.11.13 - прилади та методи контролю природного
середовища, речовин, матеріалів та виробів

Автореферат

дисертації на надання вченого ступеня
кандидата технічних наук

Київ 1993

AB 27.799

Робота виконана в Київському політехнічному інституті

Науковий керівник: доктор технічних наук,
професор
ТАЛАНЧУК Петро Михайлович

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,
професор Скрипник Ю.О.
кандидат технічних наук,
Недоступ В.М.

Провідна установа: Український НДІ АП, м.Київ.

Захист відбудеться "20" вересня 1993 р.
о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 068.14.08 при Київському політехнічному інституті (252056,
Київ-56, просп.Перемоги,37).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського
політехнічного інституту.

Автореферат розісланий "19" серпня 1993 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Бабак В.П.

Контроль технологічних процесів, якості сировини та готової продукції у багатьох галузях народного господарства в значній мірі являє собою контроль компонентного складу. Результат аналізу служить засобом управління технологічним процесом і показником якості продукції. Це справедливо по відношенню до енергетики, чорної та кольорової металургії, хімічної та нафтопереробної промисловості, промисловості силкатів, медицини, контролю чистоти навколишнього середовища, а також вакуумних установок та установок вирощування кристалів, систем управління роботою ДВЗ та багатьох інших.

Одним із основних хімічних елементів, інформацію про концентрацію, парціальний тиск або електрохімічну активність яких необхідно отримувати, виступає кисень.

Нині найбільше число аналізів проводиться фізичними і фізико-хімічними методами: хімічні, електрохімічні, з використанням паливних елементів, термокондуктометричні, акустичний, пневматичний, іонізаційний, оптичний, мас-спектрометричний, магнітний, з використанням напівпровідників, хроматографічні.

Найбільше поширення у вказаних областях отримали високотемпературні електрохімічні датчики на твердих електролітах, які мають аніонний характер провідності, завдяки своїй простоті, дешевізни, високій надійності, легковиміральному вихідному сигналові і строгій теоретичній робочій характеристикі для обох режимів роботи: кулонометричного і потенціометричного.

Практика показала, що найбільш ефективно їх застосування в енергетиці і металургії для контролю кількості кисню в вихідних газах котлів і металургійних печей, в кисневих цехах. Інформація про концентрацію кисню тут дозволяє судити про повноту протікаючих процесів і дає можливість оптимізації їх режиму роботи.

Однак вказаним датчикам притаманний ряд недоліків, обумовлюючих основну похибку вимірів в межах 2...15 % в вузькому виміральному діапазоні.

Усуненню багатьох недоліків, підвищенню точності і вирішенню проблем, пов'язаних як з дослідженням електрохімічних і дифузійних процесів, протікаючих на межі газу-електрод, електрод-електроліт і в об'ємі твердого електроліту, електронної і дірочної провідимостей, концентраційної е.с.с., подвійного електричного шару та інших; так і з вирішенням практичних питань впровадження твердих електролітів, буде сприяти дослідження опорних газових областей в об'ємі твердого електроліту, об'єднаних з потенціометричною у кулонометричною електрохімічно активними зонами, дозволить одержувати зрівняльний газовий електрод безпосередньо із аналізованого середовища в процесі вимірів, істотно розширити діапазон вимірювальних тисків, виключити необхідність визначення і стабілізації робочої температури і покращити точність вимірів.

Метою роботи є розробка основ створення методів проектування твердоелектролітних комбінованих вимірювальних перетворювачів /ПК ТЕКВП/ парціального тиску кисню.

Наукова новизна:

- Дослідження опорної газової області, замкнутої в об'ємі твердого електроліту, для виміру окремих компонент в газах.
- Методика конструювання ТЕКВП.
- Конструкції ТЕКВП.
- Математична модель ТЕКВП, побудована на термодинамічній рівновазі опорної газової області, динамічна і статична характеристики.
- З Методи, способи і режими виміру, які реалізуються на ТЕКВП.
- Вимірювальні схеми, які реалізуються з допомогою ТЕКВП.
- Теоретичне дослідження опорної газової області її енергетичної рівноваги.
- Доповнення до електрохімічної моделі роботи твердоелектролітного перетворювача, яке ґрунтується на визначенні іонної хмари.
- Технологія виготовлення ТЕКВП.

Практична цінність:

- Високостабільний газовий електрод порівняння, який дозволяє працювати в широкому діапазоні вимірів / від 0 до 100 % об./ з однаковою похибкою вимірів.
- Варіант вимірів, виключаючий підвід газу для порівняльного середовища.
- Робочий оптимум по температурі, який дає можливість виключити точне регулювання і стабілізацію температури.
- Можливість реалізації компенсаційного метода виміру, як одного із найбільш точних.
- Твердоелектролітний комбінований вимірвальний перетворювач, який працює в широкому діапазоні вимірвальних концентрацій, не потребує підведення порівняльного газового середовища, формує порівняльний газовий електрод безпосередньо із аналізованого газового середовища, не потребує термостабілізації.
- Вичислені експериментально величини заряду подвійного електричного шару.
- Конструкція нагрівача мелогобаритного, що включає біфільність намотки.

Апробація одержаних результатів.

Результати роботи були викладені на IX Всесоюзній конференції по фізичній хімії і електрохімії іонних розплавів і твердих електролітів, яка проходила в м. Свердловську 20-22 жовтня 1987 р.

Структура і об'єм дисертації.

Дисертація складається із: змісту, вступу, трьох глав, заключення, літератури і приложень. Дисертація розміщена на 184 аркушах.

В першій главі приведені основні фізико-хімічні властивості кисню, області застосування кисню, а також технічні області застосування кисню. На основі аналізу споживання хімічної промисловості і підприємств чорної і кольорової металургії складена таблиця діапазонів виміру кисню. Велика кількість діапазонів виміру кисню

ставити за необхідності проектування вимірвальних перетворювачів з широким діапазоном виміру. Перечислені методи визначення концентрації кисню і окремо розглянуті електрохімічні методи визначення кисню, основані на твердих електролітах, серед яких основними виступають потенціометричний і кулонометричний методи виміру. На основі аналізу літературних джерел складена узагальнена класифікація твердоелектролітних вимірвальних перетворювачів. Відпрацьовані узагальнені конструкції твердоелектролітних перетворювачів, основаних на використанні окремо потенціометричної і кулонометричної перетворювачів, які мають оптимальну конструкцію і характеристики. Висвітлений сучасний стан засобів виміру парціального тиску кисню, з застосуванням твердих електролітів. Описані методи виміру і конструкції ВП, які використовують потенціометричний і кулонометричний режими виміру одночасно. Розглянуті методи виміру і конструкції ВП, які дозволяють одержувати порівняльний газовий електрод безпосередньо із вимірвального середовища. Описані методи виміру і конструкції ВП, які не потребують визначення і стабілізації робочої температури. Розглянуті також методи виміру і ВП парціального тиску окремих газів і зокрема кисню, які реалізуються на твердих електролітах, дозволяють отримувати високу точність вимірів. Приведений докладний аналіз описаних методів і ВП в світлі вимог промисловості і доказана необхідність створення ТЕКВП, спроможного отримувати газовий електрод порівняння безпосередньо із вимірвального середовища, який працює в широкому діапазоні вимірвальних концентрацій кисню, який має температурний оптимум, в якому не потрібна стабілізація температури і при цьому суттєво підвищує точність вимірів. Приведена методика створення твердоелектролітних ВП з оптимальними і покращеними характеристиками.

В другій главі розроблена математична модель, яка основана на законі збереження і перетворення енергії, записане рівняння термодинамічної рівноваги опорної газової області. Під час розробки математичної

в Цій області
 матичної моделі ТЕКВП був урахований зібраний досвід. Серед найбільш близьких відзначимо математичні моделі: дифузійну тонкоплівкову Заїки Л.С.; фізико-хімічну Гераїмчука М.Д.; електрохімічну Патрушева Ю.М. і математичну модель, яка базується на законі масо-переносу і законі збереження маси, Фоміна М.М., Таланчука П.М.¹ і Сергеева В.В. Але відзначені моделі відрізняються загромадженістю математичних рівнянь і недостатньою адекватністю реальному ТЕКВП. В результаті аналізу експериментальних даних, а також аналізу наявних процесів розроблена нова математична модель, яка ґрунтується на законі збереження і перетворення енергії. Така модель є найбільш повною для розробленого ВП, і, судячи із досвіду математичного моделювання, такий підхід є найбільш універсальним. До твердоелектролітних ВП такий підхід впроваджено вперше і є оправданим в зв'язку з тим, що робота ТЕКВП пов'язана з перетворенням одного виду енергії в інші. Математична модель базується на записуванні Рівняння термодинамічної рівноваги опорної газової області. Під час експерименту було помічено, що при закачуванні кисню всередину камери існує межа по тиску, вище якого не можливо підняти тиск кисню. Крім того була встановлена температурна залежність, характер поведінки якої не можливо пояснити з позицій інших раніш відомих математичних моделей і тільки цілком зрозуміла з позицій нової моделі.

Рівняння термодинамічної рівноваги опорної газової області має вигляд:

$$W_{on}^n = W_{uz}^n + W_{kr}^z - W_{in}^z - W_{нoтepa} , \quad (1)$$

де W_{on}^n - потенціальна енергія опорної газової області; W_{uz}^n - потенціальна енергія газу вимірковального середовища; W_{kr}^z - електрична енергія, яка підводиться до кулонометричної зони; W_{in}^z - електрична енергія, яка генерується на потенціометричній зоні; $W_{нoтepa}$ - втрати потенціальної і електричної енергій.

Потенціальна енергія опорної газової області

$$W_{\text{ан}}^{\text{н}} = W_{\text{нч}}^{\text{он}} + W_{\Delta P_{\text{O}_2}} + W_{\text{нагере}}^{\text{он}} \quad (2)$$

де $W_{\text{нч}}^{\text{он}}$ - початкова потенціальна енергія газу в опорній області;
 $W_{\Delta P_{\text{O}_2}}$ - потенціальна енергія кисню, який закачується кулонометричною зоною;
 $W_{\text{нагере}}^{\text{он}}$ - потенціальна енергія втрат, пов'язана з кисневою проникливістю стінок опорної газової області.

Після нескладних міркувань для початкової потенціальної енергії газу в опорній газовій області маємо:

$$\Delta W_{\text{он}} = W_{\text{нч}}^{\text{он}} \pm \Delta W_{\text{он}} \quad (3)$$

де $\Delta W_{\text{он}}$ - потенціальна енергія газу, яка залежить від умов виготовлення ВП /параметр, пов'язаний з технологією виготовлення/.

Електрична енергія, яка подається на кулонометричну зону:

$$W_{\text{кз}}^{\text{з}} = W_{\text{O}_2}^{\text{з}} + W_{\text{г.с.}}^{\text{з}} \quad (4)$$

де $W_{\text{O}_2}^{\text{з}}$ - електрична енергія, яка витрачається на дозування кисню;
 $W_{\text{г.с.}}^{\text{з}}$ - електрична енергія, яка витрачається на створення ~~дв~~ подвійного електричного шару.

В результаті будемо мати:

$$\Delta W_{\text{он}} + W_{\Delta P_{\text{O}_2}} + W_{\text{нагере}} = W_{\text{O}_2}^{\text{з}} + W_{\text{г.с.}}^{\text{з}} - W_{\text{нз}} - W_{\text{нагере}} \quad (5)$$

Після проведення розшифровки кожного записаного виду енергії, остаточно рівняння термодинамічної рівноваги опорної газової області буде мати вигляд:

$$\left(P_{\text{нч}}^{\text{нч}} - P_{\text{г}} \right) V + \frac{iRT}{nF} + W_{\text{нагере}} = nF(U_{\text{нз}} - E_{\text{нз}}) + \frac{\epsilon_0 \epsilon U_{\text{нз}}^2}{2} Sd - \frac{\epsilon_{\text{н}}}{2} \frac{A}{x} \exp(-U_{\text{с}}/kT) \operatorname{ch}(2e(\psi - \psi_0)/kT) - W_{\text{нагере}} \quad (6)$$

Після аналізу факторів, які впливають на роботу ТЕКВП на базі розробленої математичної моделі, серед яких суттєвими є: початковий тиск в опорній газовій області, об'єм опорної газової області, струм дозування, робоча температура, час дозування, напруга живлення, напруга Нернста, заряд подвійного електричного шару, електрохімічний еквівалент одного моля робочого газу, показники провідності /іонної, електронної і дірочної/, електрохімічні потенціали елек-

то в діапазоні середніх і високих концентрацій кисню; модель роботи з підвищеною чутливістю в діапазоні малих і низьких концентрацій кисню; компенсаційний метод виміру; комбінований метод виміру. Розраховані робочі характеристики для кожного із розроблених аналогів.

В основі конструкції ТЕКВП лежать два найбільш поширені технічні підходи: такназвані "пробірка" і "Пілюля". Суттєвим розширенням вжитку комбінованого методу виміру є розроблений спосіб виміру газу. Суть способу в використанні в якості опорних двох ізольованих газових областей з кратним часом дозування кисню в них.

При роботі з Киснем при високих температурах має місце важлива проблема вигорання кисню. Коли в приелектродній газовій області виникає кисневе полум'я. Це призводить до додаткових проблем вибухо-небезпечності твердоелектролітних ВП. Для рішення цих проблем розроблений устрій, який дозволяє запобігти виникненню кисневого полум'я. Суть устрюю полягає в автоматичному пониженню температури при виникненні кисневого полум'я, що призводить до його гасіння. Всі описані конструкції приведені в роботі.

В третій главі проведено експериментальне дослідження аналітичних залежностей і дослідне підтвердження правильності прийнятих припущень. Запропонована установка для градування розроблених ТЕКВП, приведені описування і принцип роботи. Приведене описування розроблених ТЕКВП в наступній послідовності: описування, розробка і технологія виготовлення чутливого елемента; підбір терморпарі для виміру температури; описування ТЕКВП в цілому і технологія виготовлення.

Технологія виготовлення нагрівача розроблена з урахуванням доступних в лабораторних умовах матеріалів.

Для виготовлення чутливого елемента використані дві пробірки із твердого електроліту або два диски і кільце із того ж матеріалу при виготовленні чутливих елементів двох типів. Технологія виготовлення

пробіркового ЕКНІ базується на технології виготовлення твердоелектролітних пробіркових ВП, розробленої Ангарським філією ОКБА. Технологія виготовлення таблеткового ТЕКВП включає: розрізка стандартного твердоелектролітного стовпчика діаметром 12...14 мм на диски товщиною 3,5...4 мм алмазною фрезой; прошивка за допомогою ультразвукової установки або сверління сверлом з алмазною наплавкою отворів діаметром 3...5 мм по центру одержаних дисків; шліфівка поверхностей на алмазному крузі до товщини 3 мм; розрізка алмазною фрезой стандартного твердоелектролітного стовпчика діаметром 6...8 мм на диски товщиною 2,5...3 мм; шліфівка поверхностей одержаних дисків на алмазному крузі до товщини 2 мм; Перед нанесенням платинових електродів деталі необхідно промити в мильній воді, а потім в спирті на протязі 1,5 години, після цього просушити на повітрі 1,5...2 години і в печі 0,5 години при 300...400°C. Платинову пасту стандартного виготовлення з розміром зерен 40 мкм нанести з обох сторін дисків діаметром 6...8 мм в формі кругів діаметром 3...5 мм, закріпивши при цьому платинові виводи / платинові шматочки товщиною 0,1 мм/, після цього платинові електроди, нанесені на диски, відпалити на протязі 1...1,5 години в печі при 1200°C. Остання операція - склеювання частин датчика високотемпературним клеєм, приготуванням по одній із відомих технологій. Була використана нижче описана технологія. Високотемпературне кварцове скло з температурою плавлення 1200°C дрібно товкли. Розводили каніфоль в спирті в відношенні 1:2. Засипали скляний порошок помішуючи до утворення густої клеєподібної маси. По мірі винародування спирту доба вали каніфоль зі спиртом. Датчик клеїли наступним чином. На очищені поверхні твердоелектролітного кільця і дисків з електродами наносили приготулений клей. Деталі прижимали і просушували на повітрі 0,5...1 годину, затим в печі при температурі 150...200°C з вільним доступом повітря 0,5 години. Повільно на протязі 1,5 години нагрівали ВП до температури 1200°C, відпалювали 30 хв, повільно на протязі 1,5...2 годин охолоджували з пічкою до температури не вище 50°C і виймали із печі готовий датчик кисню. Робоча

температура датчика в процесі роботи не більше 800°C.

Термопара вибиралась із стандартного ряду для необхідних умов експлуатації. Далі приведена технологія зборки ТЕКВП в цілому.

Технічна характеристика розроблених ТЕКВП.

- Діапазон вимірювальних тисків, об.%	0...100
- Робоча температура, К	873...1173
- Вихідний вимірювальний сигнал:	
напряга, В	до 1,2
струм дозування, А	0...0,3
- Напряга живлення:	
чутливого елемента, В	0,5...1,7
нагрівача, В	0...40
- Потужність споживання, Вт	1...1,5
- Точність /теоретична/, %	1,5
- Габарити без вторичного приладу, мм	30x30x30

З метою визначення датчика як ЗВ був визначений комплекс метрологічних характеристик згідно з ГОСТ 8.009-72. До них відносяться: діапазон роботи; статична характеристика; поріг чутливості; максимальне значення основної відносної похибки в робочому діапазоні; чутливість; швидкодія; вхідний і вихідний опір. Значення метрологічних характеристик визначені як теоретично так і експериментально.

Проведено дослідження адекватності математичної моделі реальному ТЕКВП для температурного режиму, як одного із найбільш властивих моделі термодинамічної рівноваги опорної газової області. Перевірка адекватності проведена по двох критеріях: критерію Фішера і критерію Стьюдента. Було проведено вісім серій експериментів по 16 вимірів в кожному. Показано, що математична модель адекватно описує реальний ТЕКВП з рівнем значимості 95 %.

Проведена оптимізація основних параметрів як експериментально так і теоретично. Основними параметрами, які підлягали оптимізації, є: робоча температура, швидкодія; напряга живлення; характеристики твердого електроліту /ємність подвійного електричного шару, ді-

елктрична проникливість;/; площа електродів; товщина стінки твердого електроліту; об'єм опорної газової області. Серед суттєвих можна відзначити температурний оптимум, в якому показання датчика не залежать від температури, а температурна похибка не перевищує 0,2 % на межах діапазону. Критерієм оптимізації є мінімум витрачуваної енергії.

В останньому розділі третьої глави проведений аналіз основних похибок у відповідності з структурною схемою *Див. Мал. /*

Ланка 1 символізує потенціальну енергію, яка підводиться до кулонометричної електрохімічно активної зони. До основних похибок кулонометричної частини відносяться: неповний перенос кисню в порівняльну зону; фоновий струм; газова проникливість схеми; похибка вимірювальної схеми; похибка вторинного приладу.

Основна приведена похибка складає 1,9 % для кулонометричного ВП, а для кулонометричної частини розглядаемого ВП - 0,9 %

До основних факторів, які викликають виникнення додаткової похибки, відносяться: зміна температури навколишнього середовища; зміна тиску газу/аналізуемого/; коливання напруги живлення. Для кулонометричного ВП мають місце ще два фактори: зміна барометричного тиску; коливання вмісту кисню в повітрі. Сумарна квадратична похибка кулонометричного ВП не перевищує 1,93 %.

Ланка 2 зображає електричну енергію, яка підводиться до кулонометричного ВП. Відносна похибка згідно з структурною схемою буде визначатися наступними компонентами: похибка визначення і встановлення напруги живлення; похибка визначення поляризаційної напруги; похибка визначення електрохімічного еквіваленту. Сумарна квадратична похибка ланки 2 не перевищує 0,3 %.

Ланка 3 це електрична енергія втрат у вторинній мережі. Вона складає по величині 1,5 % від загальної енергії.

Ланка 4 це електрична енергія подвійного електричного шару кулонометричної електрохімічно активної зони. Її похибка визначається:

$$\delta = \frac{dU_{кз}}{2 U_{кз}} + \frac{d\varepsilon_0}{\varepsilon_0} + \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{dS}{S} + \frac{dd}{d} \quad (15)$$

Після аналізу окремих складаємих сумарна похибка складає 1,5 %.

Ланка 5 являє собою електричну енергію, яка генерується на потенціометричній електрохімічно активній зоні. Похибка визначення ємкості подвійного електричного шару залежить від багатьох параметрів

$$\delta C = - \frac{dx}{x} - \frac{UcdT}{kT^2} + \frac{ch(2e(\psi - \psi_0)/kT)}{S_n(2e(\psi - \psi_0))} \frac{dd}{d} - \frac{dT}{T} \quad (16)$$

Аналіз складових показує, що сумарна похибка ланки 5 складає 0,45%.

Ланка 6 являє собою вираз тиску кисню в опорній газовій області. Цей тиск визначається за допомогою потенціометричної зони.

Для підраунку абсолютної похибки скористаємось відомою методикою

$$\Delta P_{O_2}^4 = P_{O_2}^4 \left[\frac{\Delta P_{O_2}^c}{P_{O_2}^c} + \left(- \frac{4F}{RT} \right) \Delta E + \left(\frac{4FE}{RT^2} \right) \Delta T \right] \quad (17)$$

Масоперенос грає важливу роль в роботі потенціометричної зони.

Кількісно масоперенос буде визначатись залежністю:

$$I = \frac{S_2}{e} \frac{RT}{nF} G_{O_2} \int_{P_{O_2}^c}^{P_{O_2}^4} (1 - t_u) d \ln P_{O_2} \quad (18)$$

Величина похибки, обумовлена кисневою проникливістю при температурі 700°C у датчика з Zr - Ca твердим електролітом і геометричними параметрами ТЕКВП з вмістом кисню в аналізованому газі від 0,1 до 21 % не перевищує 1%. Таким чином сумарна похибка потенціометричної зони складає 4 %.

Ланки 7 і 8 символізують перепад тиску в опорній газовій області, пов'язаний з підтоком і кисневою проникливістю стінок твердого електроліту. Похибка визначення цього тиску залежить від багатьох технологічних факторів, пов'язаних з виготовленням перетворювача. На практиці цю похибку визначають за допомогою виміру характеру поведінки е.с.с. Нернста в часі. Таким чином ця похибка зводиться до похибки потенціометричної зони і дорівнює 4 %.

Ланка 9 це об'єм опорної газової області. Практично похибка визначення об'єму не перевищує 0,5 % і в основному визначається точністю склеювання / товщиною клею / для талеткового типу і точністю витримання розмірів при склеюванні для пробіркового типу.

Загальна похибка ТЕКВІ в цілому визначається по структурній схемі:

$$\begin{aligned} \delta = & \frac{K_1}{\sum_{i=1}^5 K_i} \delta_{K_1} + \frac{K_2}{\sum_{i=1}^5 K_i} \delta_{K_2} - \frac{K_3}{\sum_{i=1}^5 K_i} \delta_{K_3} + \frac{K_4 \cdot K_{4.1}}{\sum_{i=1}^5 K_i} (\delta_{K_4} + \delta_{K_{4.1}}) + \\ & + \frac{K_5 \cdot K_{5.1}}{\sum_{i=1}^5 K_i} (\delta_{K_5} + \delta_{K_{5.1}}) + \frac{1}{1 - K_9 K_8 K_7} \frac{K_6}{1 - K_6} \delta_{K_6} + \\ & + \frac{K_9 K_8 K_7}{1 - K_9 K_8 K_7} \frac{K_6}{1 - K_6} (\delta_{K_8} + \delta_{K_7} + \frac{1}{1 - K_6} \delta_{K_6}) \quad , \quad (19) \end{aligned}$$

де

$$\sum_{i=1}^5 K_i = K_1 + K_2 - K_3 + K_4 \cdot K_{4.1} + K_5 \cdot K_{5.1}$$

Після підстановки числових значень одержим $\delta = 1.9\%$ для комбінованого методу виміру.

Висновки.

Проведені теоретичні і експериментальні дослідження складають основу створення методів проектування твердоелектролітних комбінованих вимірювальних перетворювачів тиску кисню в широкому вимірювальному діапазоні.

Основні результати роботи.

1. На основі аналізу літературних джерел і технічних рішень запропонована класифікація твердоелектролітних ВП і узагальнені конструкції потенціометричної і кулонометричної зон.
2. На основі закону збереження і перетворення енергії розроблена математична модель ТЕКВП, яка враховує енергетичну рівновагу опорної газової області.
3. На основі аналізу експериментальних даних зроблено висновок про те, що в процесі роботи твердоелектролітного ВП в приелектродній газовій області ВП виникає іонна хмара із іонів кисню, вплив якої позначається на роботі ВП, так як іони кисню створюють бар'єр для доступу молекулярного кисню. Проведені теоретичні дослідження іонної хмари, розраховані його параметри.
4. На основі розробленої математичної моделі реалізовано ряд дискретних аналогів. Розглянуто кожен із розроблених аналогів. Показано, що найбільшою точністю володіє компенсаційний метод вимірю.
5. З метою розширення вимірювального діапазону і підвищення чутливості розроблений новий спосіб визначення складу газу, оснований на тому, що в одну із камер твердоелектролітної ячейки /ТЕЯ/ подають аналізуемый компонент газу, відрізняючийся тим, що з метою підвищення точності визначення і розширення визначаемого діапазону попередньо забезпечують рівновагу концентрацій аналізуемого компонента в обох герметичних камерах, подають аналізуемый компонент в обидві камери з однаковою швидкістю, при цьому накачку здійснюють при допомозі ТЕЯ, а час накачки в першу t_1 і другу t_2 камери вибирають з урахуванням відношення $t_1 = at_2$, де $a > 1$, визначають кль-

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ
АН України

кiсть V поданого аналізуемого крмпонента в досліджуемому газі, відповідно, по формулах:

$$V = \frac{iM t}{nFV_2} \quad \text{и} \quad c = V \left(\frac{a-1}{c_{\text{ср}}(U_i F/RT) - 1} - 1 \right).$$

6. Розроблені три конструкції ТЕКВП, включаючи: чотирьохелектродний ТЕКВП пробіркового типу з рівноважними електродами; трьохелектродний ТЕКВП пробіркового типу з нерівноважними електродами; трьохелектродний ТЕКВП таблеткового типу з нерівноважними електродами, які пройшли випробування в умовах ПП тресту "Укренергочермет". Розроблена технологія виготовлення ТЕКВП, включаючи: технологію виготовлення нагрівача; технологію виготовлення чутливого елемента; вибір термопари для виміру температури; технологію зборки ТЕКВП в цілому.

7. Проведено дослідження адекватності математичної моделі реальному перетворювачу по двох критеріях: критерію Фішера і критерію Стюдента. Показано, що математична модель адекватно описує досліджуемий перетворювач з рівнем значимості 95%. Проведена оптимізація основних параметрів, які входять в робочу характеристику.

8. Побудована структурна схема ТЕКВП. Визначена динамічна і статична характеристики і визначені чутливості всіх ланок. Проведено аналіз всіх складових похибки і розраховано величину загальної похибки. Відносна величина похибки ТЕКВП при вимірах комбінованим методом не перевищує 1,9 %.

9. Таким чином, комбінування потенціометричного і кулонометричного режимів виміру в одному датчику, об'єднаних з опорним газовим середовищем, ізолюваним від вимірвального середовища або з'єднаного з ним каплярно, є найбільш перспективним напрямком дослідження твердих електролітів, електродних процесів і розробці твердоелектролітних первинних вимірвальних перетворювачів.

Список опубликованных работ.

1. Жуйков С.И., Заика Л.С., Онишко В.В., Смолий А.В., Таланчук П.М., Тихонович В.Б., Троц А.А. Динамический комбинированный преобразователь давления кислорода // Тез. докл. 1X Всесоюзной науч. техн. конференции по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, 20-22 октября 1987г. - Свердловск, 1987. - С. 178 - 179.
2. Герман М.С., Голубков С.П., Заика Л.С., Онишко В.В., Таланчук П.М., Тихонович В.Б., Троц А.А., Фомин М.Н., Жуйков С.И. А.с. СССР № 1459446, опубл. 15 октября 1988.
3. Компенсационный твердоэлектролитный измерительный преобразователь / Таланчук П.М., Троц А.А. // Хим. технология.-1990.- № 6.- С. 69-73.
4. Твердоэлектролитный измерительный преобразователь парциального давления кислорода / Таланчук П.М., Троц А.А. // Хим. технология. - 1991. - № 1.- С. 82-84.
5. Расчет быстродействия твердоэлектролитного комбинированного измерительного преобразователя кислорода / Троц А.А. // Вестник КИИ. Приборостроение.- 1991.- В. 21.- С. 52-55.
6. Модель работы твердоэлектролитной ячейки / Троц А.А. // Хим. технология.- 1992.- № 2.- С. 99-103.
7. Технология изготовления твердоэлектролитного комбинированного измерительного преобразователя кислорода / Троц А.А. // Хим. технология.- 1992.- № 3.- С. 70-71.
8. Анализ погрешностей твердоэлектролитного комбинированного измерительного преобразователя / Троц А.А. // Вестник КИИ. Приборостроение.- 1992.- В. 22. - С. 55-57.
9. Электрохимический датчик. Голубков С.П., Таланчук П.М., Троц А.А. Положит. решение по з-ке № 4904087/25 от 22.01.91 г.
10. Способ определения состава газа. Таланчук П.М., Троц А.А. Положит. решение по з-ке № 4922394/25 от 29.03.91 г.

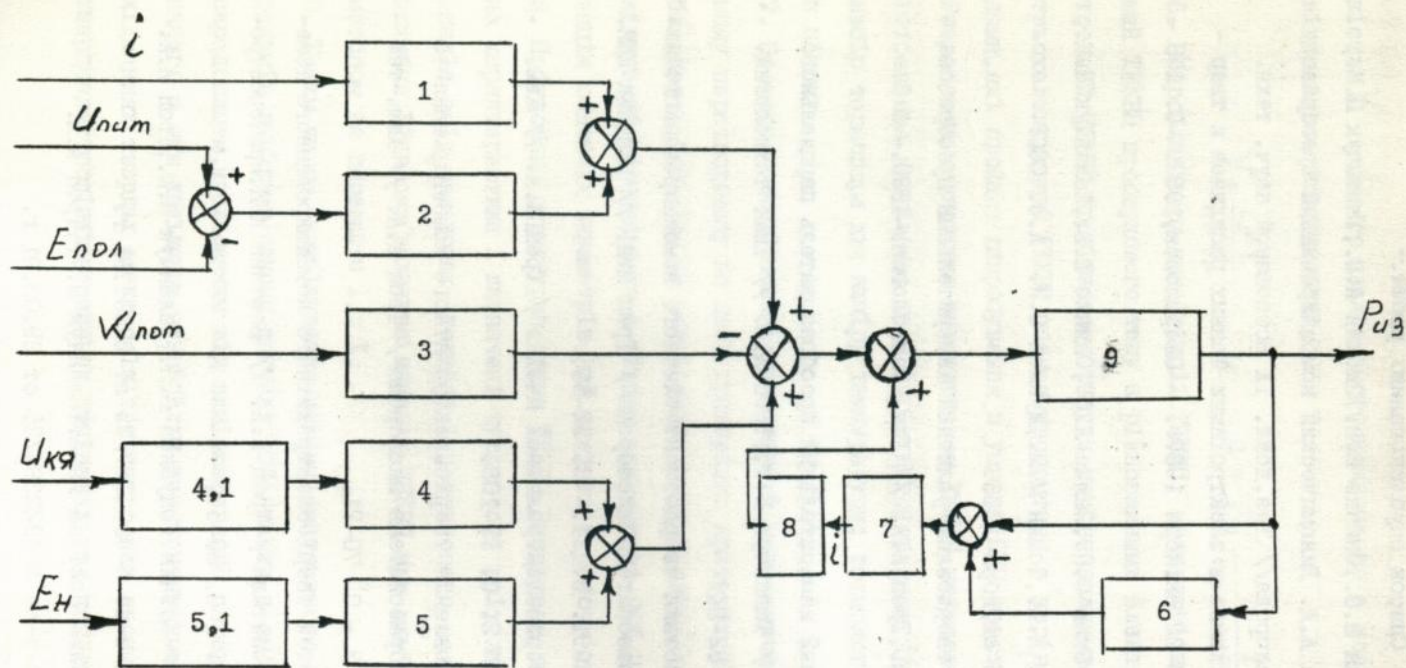


Рис. Структурная схема ТЭКИП для комбинированного метода измерения.

465851

AB 27.799

AB 27.799