

Kisikova sonda – novi koncept pri kontroli in meritvah toplotno-tehničnih procesov – I. del

UDK: 669.18:621.785.53

ASM/SLA: S11r, E9q

1. UVOD

V domači literaturi zasledimo le nekaj skopih informacij o aplikacijah kisikove sonde na področju kontrole kisikovega in ogljikovega potenciala.^{1–10} Osnovni principi, na katerih sloni delovanje kisikovih sond, so sicer znani že več kot 20 let, toda praktična uporaba te merilne tehnike se je začela intenzivno širiti šele leta 1973.

Osnovne prednosti kisikove sonde v primerjavi z ostalimi znanimi analitičnimi ali fizikalno-kemičnimi metodami, ki se uporabljajo pri kontroli kisikovega in ogljikovega potenciala, so:

1. kisikova sonda deluje na elektrokemičnem principu in je zato njen signal pogojen s termodinamičnimi zakonitostmi, kar se kaže v tem, da je njena merilna velikost absolutna in zanesljiva;

2. sondo je mogoče instalirati direktno v reakcijski prostor (direktna meritev) ali z jemanjem vzorca meriti zunaj reakcijskega prostora (npr. v dimniku, zunaj peči, itd.);

3. kisikova sonda reagira enako hitro na prosti (molekularni) kisik ali na zelo nizke parcialne tlake, ki so pogojeni z reakcijami med aktivnimi plinskimi komponentami (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_nH_m , itd.);

4. občutljivost kisikove sonde in njen odziv na hitre spremembe parcialnega tlaka je skoraj nepojmljiva (nekaj milisekund), kar daje tej metodi ogromne praktične možnosti, predvsem v kombinaciji z mikroprocesno tehniko.

Iz navedenih razlogov je razumljivo, zakaj je kisikova sonda našla tako široko področje aplikacij: od kontrole in optimizacije zgorevanja plinskih, tekočih in trdnih goriv do zelo kompleksnih metod kontrole ogljikovega potenciala, npr. pri plinski cementaciji jekel s klasičnimi endo-atmosferami ali novejšimi atmosferami na osnovi dušika itd.⁹

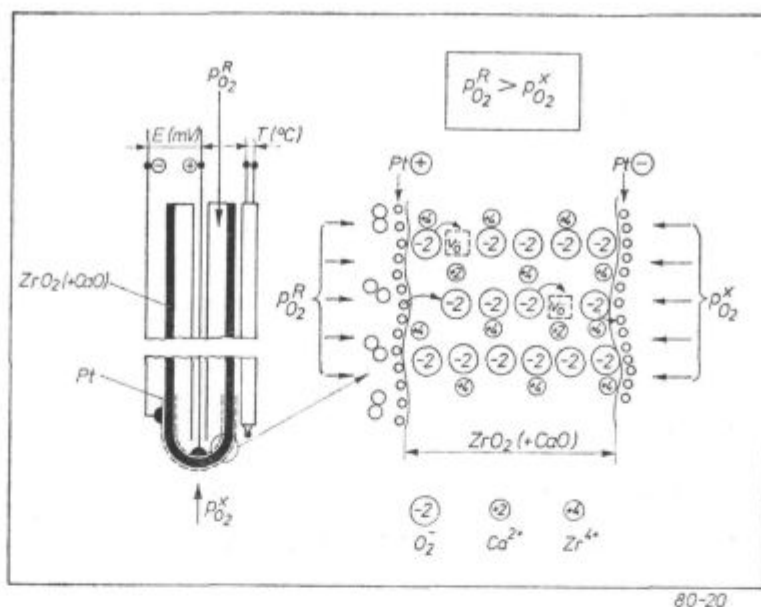
Namen tega članka je, da na nekaterih konkretnih primerih pokaže pomen te nove merilne metode in poudari njene aplikativne možnosti, ki so enako pomembne za metalurge, strojnike in tudi za vse tiste strokovnjake, ki se ukvarjajo s toplotnotehničnimi problemi v različnih industrijskih panogah.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Princip kisikove sonde

Kisikova sonda predstavlja koncentracijsko, elektrokemijsko celico, ki je po svoji funkciji podobna metodi merjenja pH-vrednosti. Njena osnovna značilnost je uporaba trdnega elektrolita na osnovi stabiliziranega cirkonovega oksida s kovinskimi elektrodami (ki omogočajo sklenitev električnega tokokroga).

Posebnost visokotemperaturne kisikove koncentracijske celice je v tem, da pri temperaturah



80-20

Fig. 1

Slika 1

Shematska ponazoritev delovanja kisikove sonde ($p_{O_2}^R$ — referenčni kisik, $p_{O_2}^X$ — kisik v merilnem plinu z neznano vsebnostjo)

Schematic presentation of the working of oxygen probe with solid electrolyte of stabilized ZrO_2 -oxide ($P_{R O_2}$ = reference oxygen, $P_{X O_2}$ = oxygen in measured gas with unknown content)

nad 600 °C nastopa električna prevodnost, ki je posledica prevodnosti kisikovih ionov in delno tudi elektronov:

$$k = k_{O_2-} + k_e \quad (1)$$

Temperaturna odvisnost električne prevodnosti je značilna za polprevodne snovi in je enaka:

$$k = k^0 \exp \left(- \frac{Q_K}{RT} \right),$$

kjer je Q_K — aktivacijska energija za transport kisikovih ionov, oziroma elektronov. Na sliki 2 je prikazana odvisnost električne upornosti trdnega elektrolita od temperature. Pri temperaturah nad 600 °C ima celotni tokokrog kisikove sonde ohmsko upornost manjšo od 1000 ohmov in pri višjih temperaturah doseže vrednosti nekaj ohmov.

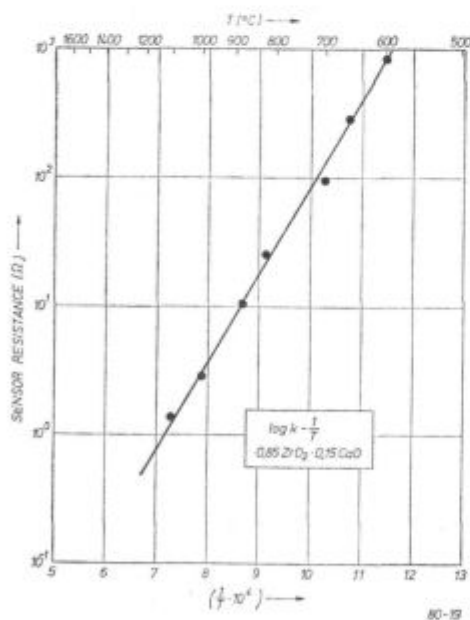
Zato se kisikove sonde za plinske medije uporabljajo pri temperaturah med 700 in 1600 °C.

Pri meritvah zelo nizkih parcialnih tlakov kisika obstaja še dodatna omejitev za uporabo sonde, ki je pogojena z delovanjem elektronske komponente prevodnosti (glej enačbo 1).

Njen vpliv se kaže v znižanju transportnega števila kisikovih ionov — t_{O_2-} , ki je definirano z enačbo:

$$t_{O_2-} = \frac{k_{O_2-}}{k_{O_2-} + k_e} \quad (2)$$

Pri čisti ionski prevodnosti trdnega elektrolita dobi transportno število kisika vrednost 1 ($t_{O_2-} = 1$). To vrednost obdrži trdni elektrolit iz stabiliziranega ZrO_2 v zelo širokem področju parcialnih tlakov kisika pri temperaturah do 1000 °C (od 1 do 10–22 bar). Pri višjih temperaturah vrednost transportnega števila t_{O_2-} pada in je potrebno upoštevati vpliv elektronske prevodnosti v trdnem elektrolitu na vrednost elektromotorske napetosti kisikove elektrolitske celice.



80-19

Slika 2

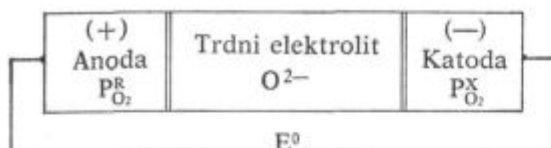
Električna upornost trdnega elektrolita z Pt-elektrodami kot funkcija temperature (trdni elektrolit: ZrO_2 (+ CaO)).

Fig. 2

Electric resistivity of solid electrolyte with Pt electrodes as the function of temperature (solid electrolyte: ZrO_2 (+ CaO)).

2.2 Povezava med parametri kisikove sonde in parcialnim tlakom, oziroma koncentracijo kisika

V kisikovi elektrokemijski celici tipa:



v ravnotežnih pogojih z reverzibilnim transportom kisikovih ionov od anode (+) h katodi (-) (tj. od $P_{O_2}^R \rightarrow P_{O_2}^X$) in zanemarljivo elektronsko prevodnostjo v trdnem elektrolitu velja naslednja relacija med električno napetostjo (E^0) in parcialnim tlakom kisika:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^R}{P_{O_2}^X}, \quad (3)$$

kjer pomeni:

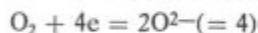
E^0 = EMN (mV)

R = plinska konstanta (J/mol·K)

T = absolutna temperatura (K)

F = Faradayeva konstanta (J/V, mol)

n = število elektronov, ko sodeluje v reakciji:



$P_{O_2}^R, P_{O_2}^X$ = parcialni tlak kisika na anodi, oziroma katodi (bar).

Kot je razvidno iz slike 1 se v notranjosti cevi trdnega elektrolita ponavadi uporablja zrak kot referenčen parcialni tlak z $P_{O_2}^R = 0,209$ bar.

Z uporabo znanih vrednosti za konstante R in F lahko izpeljemo enačbo:

$$\log P_{O_2}^X = \log P_{O_2}^R - 20,17 \frac{E \text{ (mV)}}{T \text{ (K)}}, \quad \dots (4)$$

oziroma pri $P_{O_2}^R = 0,209$ bar

$$\log P_{O_2}^X = -0,680 - 20,17 \frac{E \text{ (mV)}}{T \text{ (K)}} \quad \dots (5)$$

Na *sliki 3* je prikazan nomogram za hitro odčitavanje vsebnosti kisika v plinu (v % in ppm) na osnovi znanih parametrov kisikove sonde E in T .*

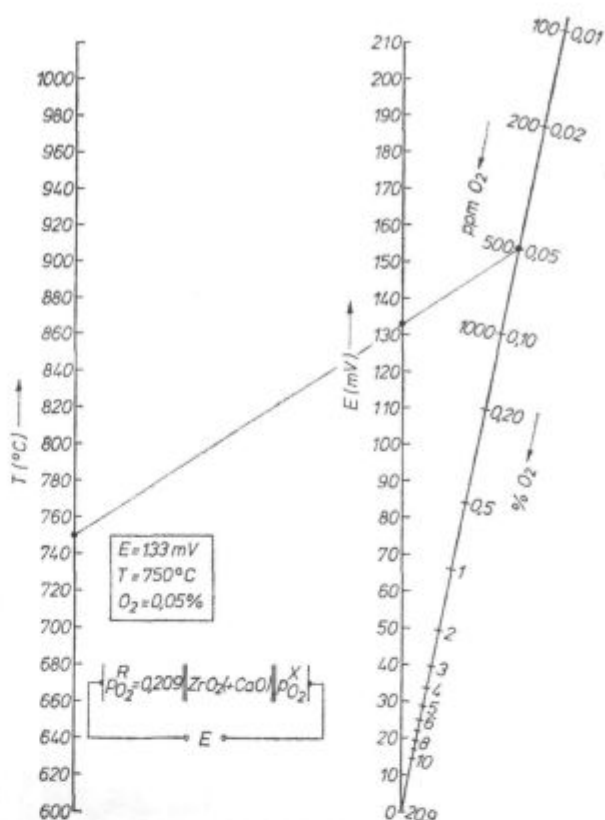
V sodobnih merilnih napravah obdelava vrednosti analognih signalov v skladu z enačbo ugrajeni mikroprocesor tako, da je končna vrednost $-\log P_{O_2}$ ali % O_2 v analogni ali digitalni obliki.

* Nomogram je izdelan na osnovi enačbe (5): $\log \% O_2 = -0,680 - 20,17 \cdot \frac{E}{T}$

Primer: $E = 133$ mV, $T = 750^\circ\text{C}$. Teoretična vsebnost kisika v plinu:

$$\log P_{O_2} = -0,680 - 20,17/133/(750 + 273) = -3,3023$$

$$P_{O_2} = 0,0005 \text{ bar, oziroma } 0,5 \% O_2 (= 500 \text{ ppm})$$



Slika 3

Nomogram za odčitavanje vsebnosti kisika iz znanih vrednosti parametrov kisikove sonde (področje uporabnosti 600 do 1000°C in $E = 0$ do 200 mV)

Fig. 3

Nomogram for reading oxygen contents from the known values of the oxygen probe parameters (range of applicability 600 to 1000°C and $E = 0$ to 200 mV).

3. NEKATERE ZNAČILNOSTI KISIKOVIH SOND

V tabeli 1 je prikazan pregled najpomembnejših svetovnih proizvajalcev kisikovih sond, ki se uporabljajo bodisi pri kontroli zgorevanja v industrijskih obratih (vsebnost prostega kisika v dimnih plinih) ali pri kontroli ogljikovega potenciala v metalurških in strojnih obratih mehko žarjenje, normalizacija, plinsko naogljčenje jekla itd.). Slika 4 in 5 kažeta zunanji videz kisikovih sond dveh priznanih proizvajalcev: Programmelektronik (Zürich) in Corning (USA).

Na *sliki 4* sta prikazana dva tipa t. i. ENDO-SAND, pri katerih se vzorec merilnega plina jemlje iz atmosfere. To pomeni, da je kisikova celica z lastnim ogrevalnim sistemom zunaj peči, oziroma prostora, v katerem kontroliramo atmosfero.

Slaba stran te merilne metode je, da se med jemanjem plinskega vzorca kondenzira prisotna vlaga, kar spreminja sestavo plina (»suha analiza«).

Tabela 1. Pregled kisikovih sond za merjenje kisikovega potenciala v plinskih atmosferah

Oznaka sonde*	Westinghaus-sonda	Programm-elektronik sonda	Corning sonda	Neotronic-OTOX sonda	Kent-sonde	Dynatron sonde
1. Proizvajalec	Computer & Instrum. Division, Westing. Elect. Corporation 200 Beta Drive Pittsfb. Pa 15238	Programmelectronic AG, CH-8035 Zürich	Corning Glass Works Corning N. Y., (USA) Site Stansed, Essex	Neotronic Ltd. Bld. 102, FSTS Essex	Brown Boveri, Kent	Dynatron Inc. Wallingford, Connecticut 06492 USA
2. Trdni elektrolit	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	$ZrO_2 (+?)$	$ZrO_2 (+Y_2O_3)$	$ZrO_2 (+?)$
3. Referenčni tlak	zrak (= 0,21 bar)	zrak (= 0,21 bar)	zrak (= 0,21 bar)	zrak (= 0,21 bar)	zrak (= 0,21 bar)	zrak (= 0,21 bar)
4. Termopar	Pt — Pt + Rh10 (850 °C)	Pt — Pt + Rh10 (850 °C)	Pt — Pt Rh 18 (650 — 1600 °C)	?	600—1200 °C	?
5. Uporaba	O_2 v dim. plinih zaščit. atmosfere	O_2 v dim. plinih znanstv. raziskave zaščitne atmosfere	O_2 v dim. plinih C — potencial zaščitne atmosfere	O_2 v dim. plinih	O_2 v dim. plinih C — potencial	O_2 v dim. plinih
6. Merilna vrednost	E (mV), T (°C)	E (mV), — log P_{O_2} , % O_2 , T (°C)	% O_2 , E (mV), T (°C)	% O_2	% O_2	% O_2 , T (°C)
7. Merilno področje	0,1 do 10 % O_2	0 — 10 — 22 % O_2	0,01 do 21 % O_2 0,3 do 1,5 % C	0 — 35 % O_2	0 — 21 % O_2 0,5 % C do nasičenja	0 — 21 % O_2
8. Pripombe	Točnost: 0,1 % do 2 % O_2 , porozna zaščitna cev	Točnost: ± 0,5 % od merilne vrednosti portable, teža različna	Točnost: ± 0,1 % digitalna in analogna izvedba teža: cca 4 kg	Točnost: ± 0,1 % pri 2 % O_2 , portable Ni-Cad baterija BCD		Točnost: ± 0,1 pri 2 % O_2 , portable, teža 10—20 kg BCD

* Ostali proizvajalci:

Ipsen Industries P. O. B. 6266, Rockford USA

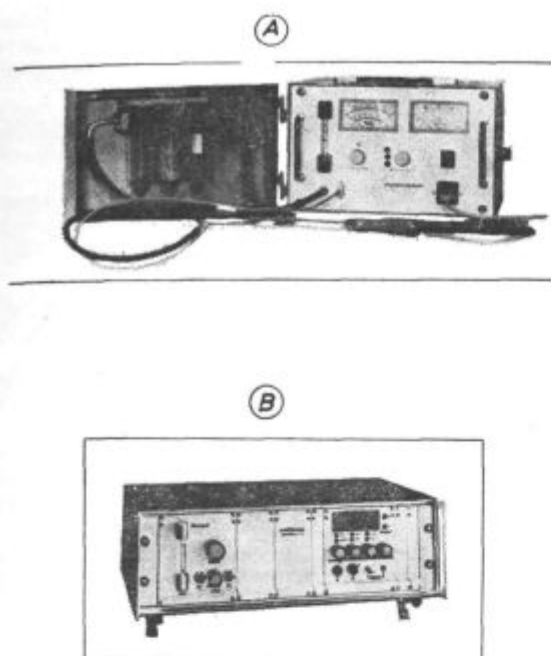
Thermox — Analyser, Sirius Instruments Ltd 27 Essex
Road, Kent

Kontrol Technik GmbH, Eching (München)

UOP'S Wolterine Division

Edmont — Wilson Combustible Gas/Oxygen Monitor

Sunbeam Equipment Corp. Meadville, Pa. 16335 USA



Sl. 4

Analogna (A) in digitalna izvedba (B) prenosnih kisikovih sond firme Programm-Elektronik (Zürich)

Fig. 4

Analogue (A) and digital type (B) of portable oxygen probes by Programm-Elektronik Company, Zürich

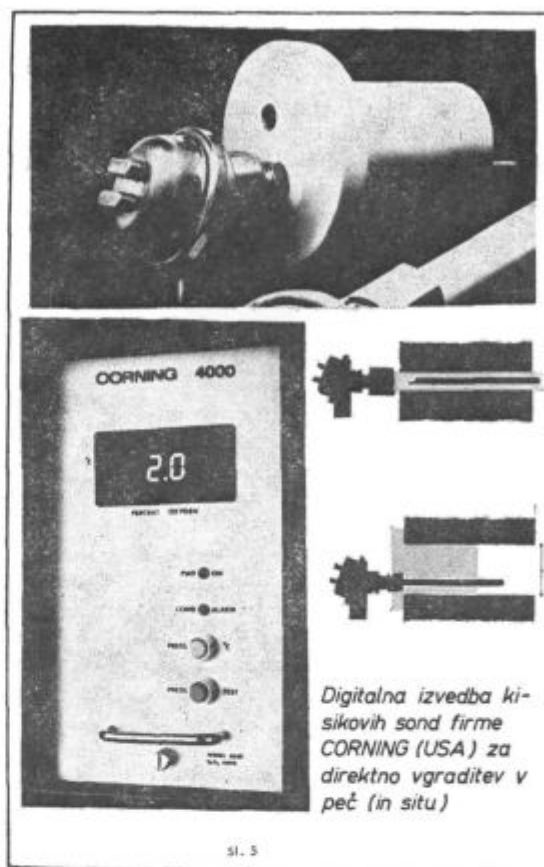
Prednost te metode je enostavna uporaba in zelo kratek čas, ki je potreben za pripravo meritev. Tudi temperaturne razmere v merilnem prostoru nimajo nobenega praktičnega vpliva na meritve.

Slika 5 kaže kisikovo sondo za direktno vgraditev v merilni prostor (tki. EXO-SONDO)

Bistvena prednost te izvedbe je tki. meritev »in situ«, tj. vrednosti kisikovega ali ogljikovega potenciala so izmerjene direktno v merilnem prostoru, kar daje realne vrednosti (»mokra analiza«). S tako izvedbo in določenimi ukrepi lahko merimo kontinuirano vsebnost kisika v dimnih plinih nad temperaturo rosišča.

Pomanjkljivosti sond za direktno vgraditev v merilni prostor je občutljivost sonde na temperaturne spremembe (zlasti pri vgraditvi, prekinitvi dela in p.d.b.), trdne delce, prah, saje. Vrsto teh pomanjkljivosti je mogoče odpraviti s primerno vgraditvijo in izbiro merilnega mesta. Pomembno je omeniti tudi dejstvo, da mora biti temperatura merilnega mesta nad 650 °C.

Znana je tudi tretja izvedba sond, ki je dejansko kombinacija omenjenih dveh metod: kisikova sonda je vgrajena v majhno pečico (temperatura se regulira z merilno napravo) in celotna izvedba se instalira v merilni prostor. V teh primerih je



Sl. 5

Fig. 5

Digital type of oxygen probes by Corning Company, USA for direct building into the furnace (in situ)

temperatura merilnega prostora ponavadi nižja od 650 °C (tipična aplikacija je vgraditev v dimni kanal, odvodne kanale in podobno).

ZAKLJUČKI

Na kratko je opisan princip delovanja kisikovih sond, ki se danes uporabljajo za kontrolo kisikovega in ogljikovega potenciala pri številnih toplototehničnih in metalurških agregatih.

Prikazane so teoretične osnove, ki omogočajo razumevanje povezave med električnim potencialom elektrokemične celice, temperaturo in parcialnim tlakom (ali koncentracijo) kisika v plinski atmosferi.

Zelo priročen nomogram omogoča direktno izračunavanje vsebnosti kisika iz znanih vrednosti E in T (parametri sonde).

Podrobno so opisane značilnosti kisikovih sond glede na njihovo uporabo: ENDO in EXO sonde. V posebni tabeli je prikazan pregled svetovnih proizvajalcev kisikovih sond z nekaterimi karakteristikami, predvsem glede na možnosti njihove uporabe.

V nadaljevanju tega članka bodo opisani konkretni primeri uporabe kisikovih sond, in sicer: pri kontroli in regulaciji zgorevanja fosilnih goriv (energetski in metalurški agregati), kontrola kisikovega in ogljikovega potenciala v nevtralnih (zaščitnih) in endo-atmosferah.

Literatura

1. Schuh, B., B. Koroušić, B. Marinček: Elektrochemische Messung der Sauerstoffpartialdrücke in kohlenstoffgesättigtem Eisen in der Gasphase mit einem hauptsächlich aus Al_2O_3 und SiO_2 bestehenden Feststoffelektrolyten, Schweizer Archiv, Dezember (1968) 380—387.
2. Koroušić, B.: Primjena čvrstih elektrolita pri proučavanjima metalurških reakcija, Rudarstvo i metalurgija, 12/1969/251—255.
3. Koroušić, B.: Mjerenje kisikovog potenciala u plinovima kod visokih temperatura elektrokemijskom metodom, Metalurgija, 2/1970/3—9.
4. Koroušić, B.: Določevanje permeabilnosti kisika nekatere trdnih elektrolitov pri visokih temperaturah s potenciometrično metodo, Rudarsko-metalurški zbornik, št. 213 (1971) 275—289.
5. Koroušić, B.: Messung der Sauerstoffpermeabilität einiger Feststoffelektrolyte, Stahl u. Eisen, 93, Nr. 10 (1973) 10 maj, 446—447.
6. Koroušić, B.: Študij poteka oksidacije ogljika v atmosferi CO_2 z neposrednim merjenjem kisikovega potenciala v plinskih produktih, Rudarsko-metalurški zbornik, št. 3 (1973) 227—234.
7. Sušnik, D., D. Kolar: Presintering of UO_2 Pellets in CO_2 — Atmosphere, Powder Metallurgy International Vol. 4, No. 1 (1972).
8. Koroušić, B.: Dezoksidacija tekočih kovin s pomočjo trdnih elektrolitov, Dr. disertacija (1969), Univerza v Ljubljani, FNT.
9. Koroušić, B., B. Glogovac: Kontrola plinske atmosfere z direktnim merjenjem parcialnega tlaka kisika s kisikovo sondo, Rudarsko-metalurški zbornik, Vol. 26, št. 1 (1979), 49—58.
10. Smajić, N.: Elektrokemijska metoda odredjivanja redukcijskega potenciala železnih ruda i aglomerata, Metalurgija (Sisak) God. 18, br. 2 (1979), 11—17.

ZUSAMMENFASSUNG

Im kurzen wird der Funktionsprinzip der Sauerstoffmesssonden die heutzutage zu der Kontrolle des Sauerstoff und Kohlenstoffpotenziales bei den wärmetechnischen und metallurgischen Anlagen angewendet werden, beschrieben.

Die theoretischen Grundlagen, welche die Verbindung zwischen dem elektrischen Potenzial, der elektrolitischen Zelle, der Temperatur und dem Partialdruck (oder der Konzentration) des Sauerstoffes in der Gasatmosphäre erklären, werden angegeben.

Ein praktischer Nomogram zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus den gegebenen Werten für E und T wird angegeben.

Im einzelnen werden die Eigenheiten der Sauerstoffmesssonden hinsichtlich ihrer Anwendung ENDO und EXO-Sonden beschrieben. In einer Tabelle wird eine Übersicht der Sauerstoffmesssondenhersteller mit ihren Eigenheiten vor allem über die Anwendungsmöglichkeiten gegeben.

Im weiteren werden einige Beispiele der Anwendung der Sauerstoffmesssonden und zwar: bei der Kontrolle der Regelung, der Verbrennung der fossilen Brennstoffe (energieerzeugende und metallurgische Anlagen) und bei der Kontrolle des Sauerstoff und Kohlenstoffpotenziales in neutralen (Schutzgasen) und Endo Atmosphären gegeben.

SUMMARY

The principle of working of those oxygen probes which are today used in controlling oxygen and carbon potential in various heat engineering and metallurgical set-ups is shortly described.

Theoretical fundamentals are given which enable the understanding the connection between the electric potential of electrochemical cell, the temperature, and the partial pressure (or concentration) of oxygen in the gas.

A very handy nomogram enables direct evaluation of the oxygen content from the known values of E and T (probe parameters).

Detailedly are described ENDO and EXO probes, their characteristics and the applicability. A special table gives a review of oxygen probe manufacturers in the world with some characteristics based mainly on their applicability.

The continuation of the paper will present the concrete examples for the application of oxygen probes, i. e. in controlling and regulation of combustion of fossile fuels (energetic and metallurgical set-ups), in controlling the oxygen and carbon potentials in neutral (controlled) and endo-atmospheres.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сжатой форме дано описание принципа действия кислородных зондов, которые теперь применяются для контроля кислородного и углеродного потенциала при многочисленных теплотехнических и металлургических агрегатах.

Приведены теоретические основания, которые дают возможность выяснить связь между электрическим потенциалом и электрохимической ячейкой, температурой и парциальным давлением (или концентрацией) кислорода в газовой атмосфере.

Весьма пригодная номограмма дает возможность выполнить непосредственный отсчет содержания кислорода из известных значений E и T (параметры зонда).

Дано подробное описание характеристик кислородного зонда, что касается их употребления: ЭНДО и ЭКЗО зондов. В форме таблицы подан обзор всех производителей кислородных зондов в зарубежных странах с некоторыми характеристиками, в особенности возможности их употребления.

В другой части этой работы будет дано описание кислородных зондов а именно: при контроле и регулировки сгорания топлива (энергетические и металлургические агрегаты), контроль кислородного и углеродного потенциала в нейтральных (защитных) и эндогенных атмосферах.