

ЕЛЕКТРОТЕХНІКА

В.П. Бабак, О.А. Дашковський, О.В. Кривошей

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПЕРВИННОГО ВИМІРЮВАЛЬНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА НА ОСНОВІ ТВЕРДОЕЛЕКТРОЛІТНОГО СЕНСОРА

Проведений аналіз розробленої математичної моделі вимірювальних перетворювачів на основі твердоелектролітних сенсорів, що використовуються у газоаналізаторах.

Широке використання у газоаналізаторах твердоелектролітних сенсорів вимагає проведення аналізу їх параметрів із застосуванням методів математичного моделювання [1–3]. Як правило, сенсор має вигляд циліндричної пілюлі, закріпленої у металевій втулці (рис. 1) [1].

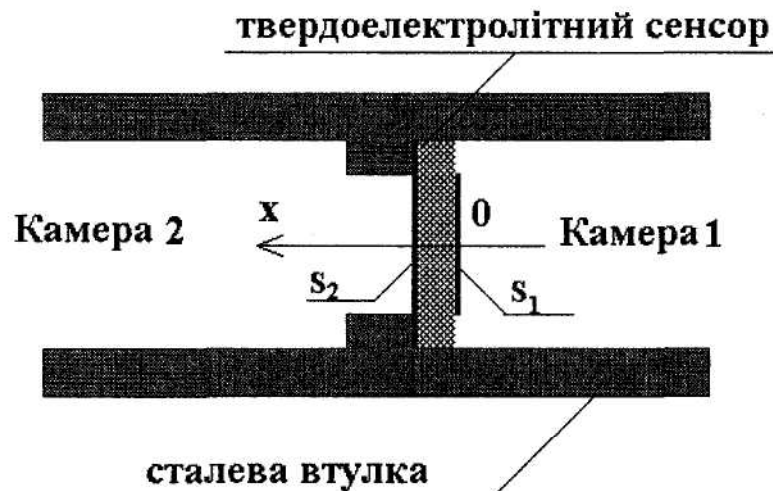


Рис. 1

Для побудови математичної моделі скористаємось принципом моделювання, описаним у [2].

У камері 1 концентрація кисню підтримується сталою, дорівнюючи атмосферній (таке припущення відповідає реальним умовам експлуатації), в той час як у камері 2 парціальний тиск кисню залежить від вмісту кисню у димових газах, тобто весь час змінюється. На поверхні електроліту твердоелектролітного перетворювача нанесені пористі платинові електроди. Сам елемент закріплений всередині втулки за допомогою спеціального клею, що забезпечує компенсацію різниці коефіцієнтів теплового розширення втулки та чутливого елемента [4], ізолює камеру 1 від камери 2.

Внаслідок існування різниці парціальних тисків кисню у камерах 1 та 2 на електродах твердоелектролітного перетворювача за відсутності прикладеної напруги має встановитись електрорушійна сила (ЕРС) згідно із законом Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}, \quad (1)$$

де P'_{O_2} — парціальний тиск кисню у камері 1;

P''_{O_2} — парціальний тиск кисню у камері 2;

R — універсальна газова стала;

T — температура твердоелектролітної чарунки, °К;

F — стала Фарадея.

Одразу слід зауважити, що $P''_{O_2} \leq P'_{O_2}$ завжди, тобто потік кисню має лише один напрямок руху. Далі слід зробити такі припущення:

1. Твердий електроліт має лише іонну провідність (у електролітах з ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3 , $\rho_i = 0,99$ [5]).

2. Проникнення кисню в твердий електроліт існує лише вздовж градієнта концентрації кисню (кисень не втягується стінками втулки, а твердий електроліт має на всій поверхні однакової умови для дифузії кисню).

3. Не існує градієнта температур всередині твердоелектролітного сенсора вздовж осі Ox .

4. Оскільки електроди перетворювача є пористими, то всі електродні процеси відбуваються на трифазній межі газ-електроліт-електрод.

5. Сенсор симетричний відносно осі Ox .

6. Потік кисню має лише один незмінний напрямок руху.

При розробці математичної моделі враховані такі фізичні процеси:

– рух молекул кисню вздовж перетворювача (вісь Ox);

– дифузія кисню у твердому електроліті.

Зауважимо, що існуванням градієнта концентрації вздовж Oy можна знехтувати, оскільки він не впливає на загальну картину переносу кисню та на утворення ЕРС Нернста.

Запишемо рівняння балансу мас всередині твердого електроліту (в основу математичної моделі покладено закон збереження мас) [2]:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Потік, що заходить} \\ \text{у твердий електроліт} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Потік, що виходить з} \\ \text{твердого електроліту} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Швидкість накопичення кисню} \\ \text{у твердому електроліті} \end{array} \right]$$

При цьому швидкості вхідного та вихідного потоків значно вищі, ніж швидкість дифузії кисню у твердий електроліт та з нього.

Потік іонів кисню крізь елемент поверхні, згідно з I законом Фіка, запишеться:

$$N = -k(T) \cdot \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x}, \tag{2}$$

де $k(T)$ – коефіцієнт проникнення кисню у твердий електроліт, залежить від температури;

$\frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x}$ – градієнт концентрації кисню у твердому електроліті.

Швидкість накопичення кисню у твердому електроліті має таку форму:

$$\frac{\partial}{\partial t} [P(T) \cdot S_1 \cdot \Delta x \cdot (C_{O_2}(x,t) - C'_{O_2}(x,t))], \tag{3}$$

де $P(T)$ – коефіцієнт розчинності кисню у твердому електроліті;

S_1 – площа реакційної зони на поверхні електроліту, дорівнює у нашому випадку площі електрода;

$C_{O_2}(x,t)$, $C'_{O_2}(x,t)$ – відповідно концентрації кисню в електроліті в момент t та в початковий момент часу.

Тоді модель твердоелектролітного перетворювача, згідно з [2], буде мати такий вигляд:

$$S_1 k(T) \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_x + S_2 k(T) \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} = \frac{\partial}{\partial t} [P(T) S_1 \Delta x (C_{O_2}(x,t) - C'_{O_2}(x,t))], \tag{4}$$

де S_2 , S_1 – площі реакційної зони на поверхні електролітів, дорівнюють у нашому випадку площі електродів (у загальному випадку $S_1 \neq S_2$);

x – може змінюватись від 0 до h .

В нашому випадку важливу роль відіграють процеси у всій товщині елемента, тобто мусимо взяти значення концентрації кисню на поверхні порівняльного електрода, отже, $x=0$, а у другому складовому потрібно врахувати концентрацію кисню на поверхні робочого електрода, тому $\Delta x \rightarrow h$. При підстановці отримуємо:

$$S_1 k(T) \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_0 + S_2 k(T) \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_h = \frac{\partial}{\partial t} [P(T) S_1 h (C_{O_2}(x,t) - C'_{O_2}(x,t))] \tag{5}$$

з початковими умовами: $C_{O_2}(0,0) = C_{O_2}^0 = const$, $C_{O_2}(x,0) = C'_{O_2} + \frac{C_{O_2} - C'_{O_2}}{h} x$, $C_{O_2}(h,0) = C'_{O_2}$,

де $C_{O_2}^0$, C'_{O_2} – відповідно концентрації кисню на поверхні першого електрода у камері 1 та на поверхні другого електрода у камері 2 у нульовий момент часу.

Якщо взяти до уваги той факт, що швидкості потоків кисню, який потрапляє на електроди, значно більші, ніж швидкість його дифузії у твердий електроліт [4], то це дає нам таку форму рівняння (5):

$$D(T) \cdot \left[\frac{S_2}{S_1} \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_h - \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_0 \right] = h \cdot \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial t}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{O_2}^*(x,t)}{\partial t} = 0, \text{ оскільки } C_{O_2}^*(x,t) \text{ -- стала величина,}$$

де $D(T)$ – коефіцієнт дифузії кисню у твердому електроді є коефіцієнтом Арреніуса [2, 5]:

$$D(T) = \frac{k(T)}{P(T)} = D_0 e^{\frac{-\Delta E_a}{kT}},$$

де ΔE_a , k та T – відповідно енергія активації, стала Больцмана та абсолютна температура;

D_0 – коефіцієнт дифузії за нескінченно великої температури.

У формулі (6) друга складова дорівнює нулю внаслідок того, що парціальний тиск у камері 1 вважаємо сталим за умовами математичної моделі (він дорівнює ~ 21 % об.). Підставляючи у перше складове рівняння (6) відповідне значення, можемо його замінити на:

$$\frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial x} \Big|_h = \frac{\partial C_{O_2}^*(t)}{\partial t} \cdot \frac{1}{V}, \quad (7)$$

де V – швидкість потоку газів, що витікають з перетворювача;

$C_{O_2}^*(t)$ – концентрація кисню на поверхні твердого електроду з боку камери 2.

Така заміна є раціональною ще й тому, що концентрація кисню в зоні трифазної реакції з боку камери 2 є величиною, що залежить лише від часу. Швидкість потоку витікаючих газів залежить від умов виміру (тяга, робоча температура) і є сталою величиною для конкретного перетворювача. Таким чином, отримуємо таку форму рівняння (6):

$$\frac{D(T)}{V} \cdot \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{\partial C_{O_2}^*(t)}{\partial t} = h \cdot \frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial t}. \quad (8)$$

Після спрощення отримуємо кінцеве рівняння математичної моделі перетворювача:

$$\frac{\partial C_{O_2}(x,t)}{\partial C_{O_2}^*(t)} = \frac{D(T)}{h} \cdot \frac{S_2}{S_1} \cdot \frac{1}{V} \quad (9)$$

з початковими умовами: $C_{O_2}(0,0) = C_{O_2}^0 = const$, $C_{O_2}(x,0) = C_{O_2}^* + \frac{C_{O_2} - C_{O_2}^*}{h} x$, $C_{O_2}(h,0) = C_{O_2}^*$,

$C_{O_2}^*(0) = C_{O_2}^*$ та граничними $C_{O_2}(x,t) \Big|_{x=h} = C_{O_2}^*(t)$, $C_{O_2}(x,t) \Big|_{x=0} = C_{O_2}^0 = const$.

Як можна побачити, права частина є незмінною величиною, причому не більшою за одиницю (за умови $S_1 \geq S_2$). Таким чином, зміна концентрації кисню у твердому електроді лінійно залежить від зміни концентрації кисню у камері 2 при усталеній температурі. Це значить, що для перетворювачів пілловного типу швидкість зміни концентрації кисню у твердому електроді, а, відповідно, і швидкість відгуку на зміну інформативного параметра буде зростати із зменшенням товщини сенсора. Але слід зауважити, що надмірне зменшення цього параметра приведе нас до плівкового сенсора, а також змінить його механічні властивості, що може шкідливо відзначитись на його якості. Аналогічного ефекту можна досягти й зменшенням площі реакційної зони S_1 (або збільшенням S_2), проте існує обмеження – при значному зростанні співвідношення $\frac{S_2}{S_1}$ зростають відповідно й струми переносу, а це може

привести до досягнення критичних струмів та поляризаційних явищ, що є небажаним. Можна регулювати швидкість реакції сенсора за допомогою зменшення швидкості витоку газів з сенсора, але у цьому випадку є ризик досягти тих меж, коли швидкість вихідного потоку буде порівняна з швидкістю дифузії кисню з твердого електроду у газову фазу в камері 2, що взагалі не розглядалось у рамках моделі, а практично приведе до повної зміни характеристик сенсора. Збільшенням температури у зоні реакції можна також досягти зростання коефіцієнта дифузії, проте кожен елемент має свою критичну температуру, за якою він змінює як свої електрохімічні, так і механічні властивості так, що й ця величина може бути регульована лише у чітко визначених межах. Тільки комплексне регулювання всіх цих параметрів (зміна конструктивних параметрів сенсора) здатна розв'язати проблему оптимальної швидкодії за умов збереження наявних експлуатаційних характеристик.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Исследование возможности создания измерителя КПД процесса горения топлива на основе высокотемпературных твердотельных ячеек. Гос. Рег. 01900037691, 1990. – 74 с.
2. *Таланчук П.М., Фомин М.Н., Сергеев В.В.* Моделирование и оптимизация на ЭВМ измерительных преобразователей. – К.: Вища школа, 1991. – 250 с.
3. *Бабак В.П., Хандецький В.С., Шрюфер Є.* Обробка сигналів. – К.: Либідь, 1996. – 392 с.
4. Исследование по созданию кислородомера для системы регулирования процесса горения с малым избытком воздуха. Гос. Рег. 0525 513610. – Т. I., 1986. – 78 с.
5. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 311 с.

БАБАК Віталій Павлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри наукових, аналітичних та екологічних приладів і систем НТУУ "Київський політехнічний інститут".

Наукові інтереси:

- ультразвукова інтроскопія в технічній та медичній діагностиці;
- обробка сигналів;
- математичне моделювання.

ДАШКОВСЬКИЙ Олександр Анастасійович – кандидат технічних наук, директор Українського науково-дослідного інституту аналітичного приладобудування, доцент кафедри НАЕПС НТУУ "Київський політехнічний інститут".

Наукові інтереси:

- аналітичні прилади та системи.

КРИВОШЕЙ Олександр Валерійович – аспірант кафедри НАЕПС НТУУ "Київський політехнічний інститут".

Наукові інтереси:

- аналітичні прилади.