

Senzor na bázi oxidu zirkoničitého pro měření obsahu kyslíku a

Milan Kříž

Již dlouhou dobu jsou senzory na bázi oxidu zirkoničitého používány pro stanovení obsahu kyslíku v plynech. Mnohé aplikace v různých oblastech prokázaly, že zirkonové senzory jsou vhodné i pro znečištěné a horké plyny. Zirkonové senzory je možné využít i k měření vlhkosti. Při této aplikaci se využívá efekt, kdy molekuly vodní páry „vytěsňují“ z plynu molekuly kyslíku. Tím klesá ve směsi vzduchu a vodních par parciální tlak kyslíku, čímž se mění i vodivost oxidu zirkoničitého. Čidla tohoto druhu ale potřebují jako srovnávací signál referenční plyn, se kterým je měřený plyn srovnáván.

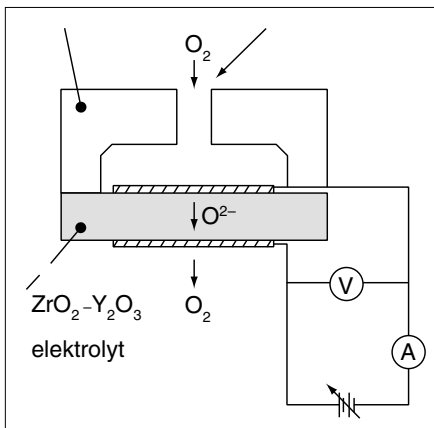
V tomto článku je představena nová měřicí metoda, která řeší známé nedostatky měření vlhkosti pomocí senzoru z oxidu zirkoničitého a současně využívá přednosti tohoto principu, tedy dlouhodobou stabilitu a malou citlivost na rušivé vlivy.

Úvod

Oxid zirkoničitý, ZrO_2 , vznikne při žhání hydrátu oxidu zirkoničitého nebo zirkonových solí. Je to tvrdý, bílý, ve vodě nerozpustný prášek. Teplota tavení je mimořádně vysoká: +2 700 °C. Pomocí látek snižujících bod tání, resp. podporujících tavení (mineralizátory), je možné oxid zahřátím převést na mikroskopické, tetragonální krystaly (přírodní oxid zirkoničitý je jednodlonný).

Oxid zirkoničitý jako pevný elektrolyt je obvykle stabilizován vápníkem, ytriem nebo oxidem hořečnatým. Přidávaný stabilizátor mj. vylepšuje mechanické vlastnosti i stabilitu při změnách teploty.

Pro měření obsahu kyslíku je však rozhodující jiná vlastnost stabilizátoru. V krystalické mřížce oxidu zirkoničitého vzniknou



Obr. 1. Princip funkce čidla s mezním proudem

přidáním stabilizátoru prázdná místa, v nichž jsou při vyšších teplotách transportovány kyslíkové ionty. Tento mechanismus je obdobný jako vedení náboje v polovodičích.

Uvedený efekt, tedy elektrická vodivost kyslíkových iontů ve žhaveném, stabilizovaném oxidu zirkoničitém, se komerčně využívá již od roku 1965.

Rozlišují se, podle uspořádání, tři rozdílné varianty.

1. Potenciometrický senzor z pevného elektrolytu, ($ZrO_2(Y_2O_3)$)

Senzor z pevného elektrolytu je spojen s elektrodami, které mají dobrý kontakt s keramikou (elektrolytem) a současně musí umožnit neomezený průchod plynu. V praxi bývají používány porézní vrstvy platiny. Je-li keramika z oxidu zirkoničitého rozžhavena na vysokou teplotu (více než 600 °C) a obě elektrody jsou umístěny v plynech s různým parciálním tlakem kyslíku, nastane pohyb kyslíkových iontů, který na uvedených elektrodách vyvolá rozdíl potenciálů.

Toto napětí, které se pohybuje v rozsahu milivoltů, je tím vyšší, čím větší je rozdíl parciálních tlaků kyslíku mezi měřeným plynem (na jedné straně senzoru) a vztažným – referenčním plynem (na druhé straně senzoru). Tato vlastnost, využitá jako měřicí princip, umožňuje stanovit i nejmenší stopové koncentrace kyslíku. Je dokonce možné stanovit i kyslík chemicky vázaný. Napětí na čidle je kromě efektu způsobeného transportem kyslíkových iontů závislé také na teplotě. Teplotní koeficient ale není pro výsledek měření rozhodujícím činitelem. Při znalosti teploty čidla a koncentrace kyslíku jednoho z obou porovnávaných plynů může být hledaný obsah kyslíku měřeného plynu snadno vypočten.

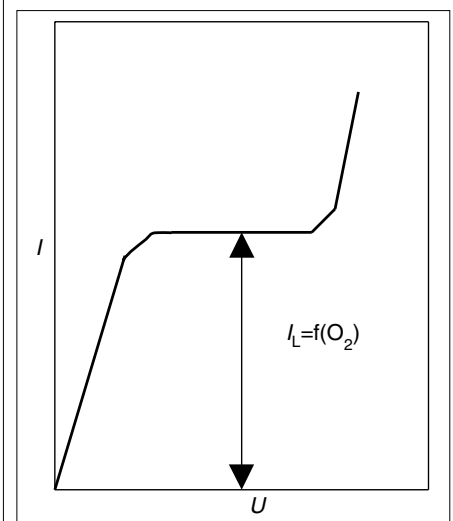
Jako referenční plyn bývá v praxi skoro vždy využívána koncentrace kyslíku ve vzduchu. Obsahu kyslíku měřeného plynu se počítá podle Nernstova zákona. Napětí na elektrodách se vypočte podle rovnice:

$$U_N = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_X}{p_R}$$

U_N je teoretické napětí čidla,
 R molární plynová konstanta,
 T absolutní teplota,
 a valence O_2 (má hodnotu 4),
 F Faradayova konstanta,
 p_X parciální tlak kyslíku měřeného plynu,
 p_R parciální tlak kyslíku referenčního plynu.

2. Princip funkce čidla s mezním proudem

Je-li na obě elektrody přivedeno určité napětí (obr. 1), začne od anody ke katodě téci elektrický proud, představovaný pohybem kyslíkových iontů (O^{2-}) v oxidu zirkoničitém. Tím klesá parciální tlak kyslíku uvnitř pouzdra. V důsledku toho difundují podle Fickova zákona molekuly kyslíku do pouzdra čidla přes difuzní otvor ve víčku. Je-li „čerpací efekt“ vět-



Obr. 2. Závislost napětí a proudu i u čidla s mezním proudem

ší než plynná difuze kyslíku difuzním otvorem, je difuze definována jako průtok kyslíku otvorem. Vzniká nasycený proud. Tento proud je označován také jako mezní proud. Mezní proud je v ustáleném stavu nezávislý na atmosférickém tlaku. Mnohem více je závislý na koeficientu difuze kyslíku, při dané teplotě a parciálním tlaku kyslíku. Závislost na parciálním tlaku v ustáleném stavu může být experimentálně změřena. Závislost na teplotě musí být početně anebo kompenzačně korigována.

Výhody tohoto snímače jsou:

- nízká pracovní teplota (pod 500 °C),
- není nutný referenční plyn,
- větší rozsah měřených koncentrací (0,1 až 95 % O_2),
- miniaturní rozměry i malá hmotnost (0,2 g),
- dlouhodobá stabilita (více než tři roky).

Na obr. 2 se zóna proudového omezení v suchém vzduchu jeví jako jediný konstantní úsek na křivce, ale ve vlhkém vzduchu se projevuje v podobě dvou různých konstantních úseků (obr. 3). Omezení proudu ve vlhkém vzduchu se v oblasti A projevuje nižší hodnotou než v suchém vzduchu. Příčinou je

skutečnost, že ve vlhkém vzduchu je parciální tlak kyslíku nižší než ve vzduchu suchém. Je to důsledkem přítomnosti vodních par, které kyslík vytlačily.

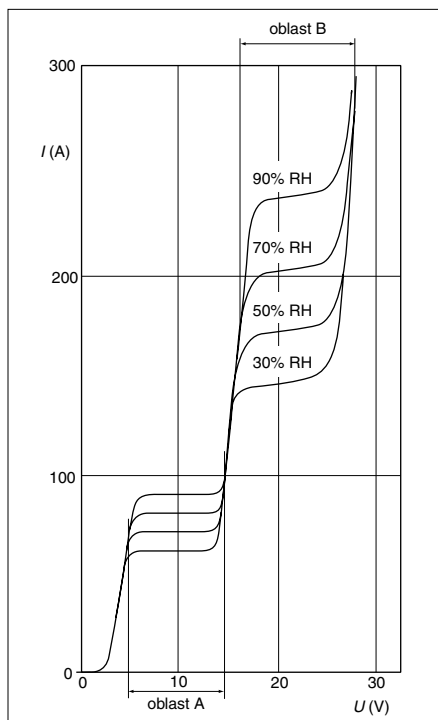
Naopak v oblasti B leží hodnota mezního proudu vlhkého vzduchu výše než ve vzduchu suchém. Tento efekt vzniká tím, že roste koncentrace kyslíku v atmosféře. Tento jev je vyvolán elektrochemickým rozkladem vodní páry, který způsobuje vytvoření dalších kyslíkových iontů.

Aby bylo možné správně porozumět funkci senzoru s mezním proudem, je důležitý teoretický výklad a matematické posouzení elektrického napětí nutného pro rozklad vody (E_0). K tomu je určena řada rovnic. Jejich odvození a podrobný rozbor přesahují rámec tohoto článku. Uvedme proto jen výsledek: např. pro teplotu 673 K (= 400 °C) vychází teoretická hodnota $E_0 = 1,09$ V. Protože ale reálný senzor způsobí dílčí napěťovou ztrátu, která ovlivní polarizaci elektrod, je konečná hodnota rozkladného napětí vyšší.

Na obr. 3 jsou zobrazeny charakteristické křivky závislosti napětí a proudu čidla zhařveného na +400 °C při teplotě vzorku 80 °C pro rozdílné hodnoty relativní vlhkosti. Obrázek jasně ukazuje vždy dva stupně, tedy rozdílné oblasti mezního proudu, jejichž různá velikost je podmíněna rozdílnými hodnotami vlhkosti vzorku.

Při měření vlhkosti tímto senzorem lze pozorovat tyto čtyři děje:

1. difuze vodní páry difuzním otvorem,
2. elektrochemický rozklad vody na katodě ($H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$),



Obr. 3. Výstupní napětí a proud čidla zhařveného na +400 °C při teplotě vzorku 80 °C pro rozdílné hodnoty relativní vlhkosti

3. difuze kyslíkových iontů přes pevné těleso elektrolytu,
4. oxidace na anodě ($2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$).

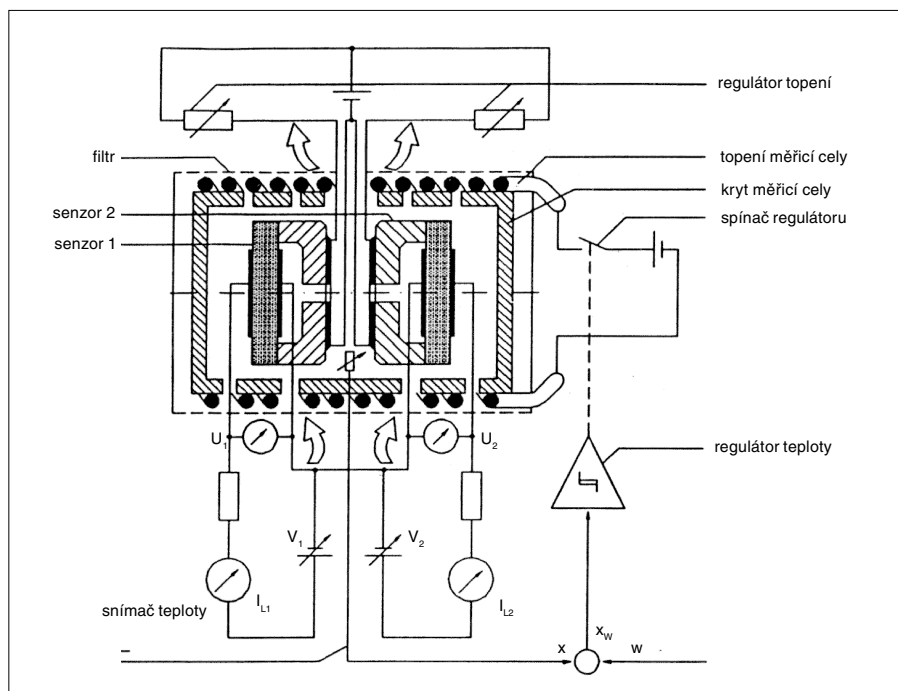
Vyjde-li se ze skutečnosti, že difuze vodní páry postupuje podle shodného Fickova zákona jako difuze kyslíku, je možné konstatovat, že reakce č. 1, uvedená na počátku, je určena průtokem. Za tohoto předpokladu lze dále odvodit teorii pro mezní proud I_{L2} , tj. proud v druhé úrovni proudového omezení.

Vytvoří-li se pro difuzi kyslíku a vodní páry difuzním otvorem kontinuální jednoroz-

klesá parciální tlak kyslíku nejen z důvodu uvolnění vodní páry. Také v mnoha jiných výrobních procesech vznikají plyny, které, nejsou-li měřicí metodou zohledněny, způsobí, že při stanovení obsahu vodních par pouze ze zjištěné hodnoty obsahu kyslíku vznikají chybné interpretace skutečného stavu.

Naopak použitím metody proudové difference u čidla z oxidu zirkoničitého jsou chybná měření zcela vyloučena.

Pro dosažení optimálních parametrů měřicí cely určené pro kombinované měření kys-



Obr. 4. Schéma konstrukčního uspořádání duální měřicí cely zirkoničitého čidla Hygrophil Z

měrový model, lze závislosti popsat příslušnou rovnicí. Vychází se při tom z předpokladu, že uvnitř čidla se nemění tlak. Při těchto podmínkách jsou matematickou rovnicí určeny postupy výpočtů jednotlivých difuzních toků. Detailní popis modelu difuze není předmětem tohoto článku a zájemci se mohou obrátit na autora, který jim poskytne detailnější informace.

3. Konstrukce a funkce duálního senzoru s oxidem zirkoničitým

Jak již bylo v článku popsáno, je možné, při použití metody dvou samostatných oblastí konstantního proudu, měřit na jedné straně absolutní parciální tlak kyslíku ve vzorku plynu a na druhé straně, zvýšením elektrického napětí, dosáhnout rozkladu přítomné vodní páry a získat tak v druhé oblasti měřitelnou koncentraci jak kyslíku, tak i vodní páry. Tím je možné korigovat „vytlačení“ kyslíku z objemové jednotky měřeného plynu způsobené jinými plyny.

Jako názorný příklad specifické problematiky měření vlhkosti pomocí dopočtu ke zjištěné hodnotě koncentrace kyslíku slouží spalovací proces. Jak je známo, právě při něm

líku a vodních par je ale nutné dodržet některé základní technické podmínky.

Jak lze matematicky dokumentovat, je hodnota limitního proudu I_L závislá na součiniteli difuze a tak přímo i na teplotě čidla. Vodivost vlivem kyslíkových iontů vzniká pouze při dosažení potřebné provozní teploty.

Přítom však nastavení různých hodnot provozního napětí na čidle způsobuje dosti dlouhý a obtížný přechodový děj, jenž vyžaduje určitou dobu ustálení. Tyto procesy jsou velmi obtížně kontrolovatelné zvláště při vyšších hodnotách vlhkosti měřeného plynu (silný překmit může vést až k poškození měřicí cely senzoru). Další nevýhodou takového detekčního zařízení je obrovské časové zpoždění, vyvolané kmitáním hodnot a nutností čekat na ustálený stav.

Firma Bartec, nositel ochranné známky Ultrakust, se proto rozhodla vyvinout takový měřicí prvek, který uvedené obtíže a nevýhody nejenže obchází, ale dokonce z nich činí výraznou výhodu.

Patentovaná termoregulační duální měřicí cela pro kombinované měření vlhkosti i obsahu kyslíku je schematicky zobrazena na obr. 4.

Měřený plyn vstupuje do nitra měřicí cely přes kombinované porézní filtry tvořící vnější plášť senzoru. Výkonné žhavení s vlastní regulací zajišťuje uvnitř senzoru stálou teplotu. Zabudovaný snímač nepřetržitě sleduje teplotu, která je nastavena a udržována tak, aby byla vždy vyšší, než je teplota v měřeném procesu, tedy teplota měřeného vzorku plynu.

Prostup plynu konvekci a je tak malý, že z hlediska topného výkonu nezpůsobuje obtíže a nevytváří požadavky např. na doplňující regulaci.

K dispozici jsou čidla určená pro trvalé použití v provozech s teplotou měřeného média až +300 °C. Čidlo je ale možné využít i pro vyšší teploty. Pro tento účel se pomocí vhodného odsávacího zařízení přivede na čidlo velmi malé množství plynu ochlazené na maximálně přípustnou teplotu čidla.

V temperovaném vnitřním prostoru snímače jsou umístěny dvě měřicí cely na bázi pevného zirkoničitého elektrolytu. Každý z těchto základních prvků senzoru, pracujících metodou limitního proudu, je opatřen platinovým žhavením, které temperuje oxid zirkoničitý na teplotu potřebnou pro pohyb kyslíkových iontů. Předehřátý měřený plyn prostupuje difuzními otvory do vnitřního prostoru každé z měřicích cel.

Zatímco v jedné měřicí cele je na elektrolyt přivedeno napětí, které je nižší než disociační napětí vodní páry (U_1), a je generován mezní proud I_{L1} , jež lze vztáhnout na parciální tlak kyslíku v měřeném plynu, je v druhé

měřicí cele přivedeno na elektrolyt takové napětí (U_2), které je vyšší než disociační napětí vodní páry, a vyvolává tedy druhý typ mezního proudu I_{L2} . Tento proud pak odpovídá koncentraci kyslíku vzniklé jak z původního množství, tak doplněné o ionty disociované vodní páry. Je samozřejmé, že hodnoty I_{L2} budou vyšší než hodnoty proudu I_{L1} .

Patentovaná myšlenka realizovaná v měřicím čidle, totiž že obě pro výsledek rozhodující veličiny jsou měřeny simultánně, znamená, že bylo dosaženo velmi rychlé odezvy v celém měřicím zařízení. Rychlost reakce je taková, že jsou registrovány i velmi krátkodobé změny v hodnotách koncentrace kyslíku a vodních par. Při měření rychlosti reakce Hygrophilu Z bylo zjištěno toto: při skoku vlhkosti z hodnoty +15 °C na hodnotu +60 °C rosného bodu bylo dosaženo hodnoty t_{90} v časovém intervalu několika sekund, hodnota t_{99} byla získána v čase kratším než jedna minuta.

Výstupní signál, rozhraní

Aby bylo možné měřené signály využít přímo v průmyslových procesech standardním způsobem, jsou pomocí zabudovaného mikroprocesoru převáděny na běžně zpracovatelný analogový proudový signál 0/4 až 20 mA. Přístroj navíc nabízí několik základních vlhkostních veličin, ze kterých je možné jednoduchou programovací operací vybrat optimální veličinu podle potřeb uživatele.

Oblasti použití

Jak již bylo uvedeno, konfigurace čidla umožňuje použití jej v prostředí s teplotou dosahující až +300 °C. Protože senzor detekuje jak kyslík, tak i disociovaný kyslík z vodní páry, je použitelný až do 95 % (objemových) obsahu kyslíku.

Při tlaku 1 013 hPa je měřitelný rosný bod až do asi 98 °C. V tomto případě je podíl kyslíku přibližně jen 1,46 % v/v a v této oblasti jsou v podstatě vyloučena chybná měření způsobená cizími plyny. Vypnutím druhého čidla, určeného pro měření parciálního tlaku čistého kyslíku, lze dosáhnout měřitelné vlhkosti až do hodnoty 100 °C DT. V tomto případě lze z příslušné tabulky vlhkostí číst, že podle Daltonova zákona při 1 013 hPa a teplotě rosného bodu 100 °C je v objemu vzorku přítomna pouze vodní pára, ale již žádný jiný plyn.

Hlavní oblastí využití senzoru jsou sušárny všeho druhu. Využívá se vysoká tepelná odolnost senzoru a přesnost měření lepší než jedno objemové procento vodní páry. Optimalizací sušicího procesu a kontinuálním sledováním podílu vlhka v odváděném vzduchu je dosaženo na jedné straně zvýšení kvality produkce, na druhé straně vysokých energetických úspor.

EKOTECHNIKA – Ing. Milan Kříž

– měřicí technika pro ekologii

Pacovská 31, 140 00 Praha 4

tel.: 02/61 21 11 94

e-mail: ekotechnika@ekotechnika.com