

*На правах рукописи*

**Липнин Юрий Анатольевич**

**ТВЁРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР КИСЛОРОДА В  
ОТХОДЯЩИХ ДЫМОВЫХ ГАЗАХ**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля  
природной среды, веществ,  
материалов и изделий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2002 г.

Работа выполнена в ОАО «Ангарское опытно-конструкторское бюро автоматики».

- Научный руководитель: Бадеников Виктор Яковлевич  
д.т.н., профессор АГТА, г. Ангарск
- Научный консультант: Мурзин Геннадий Михайлович  
к.х.н., ОАО «Ангарское ОКБА», г. Ангарск
- Официальные оппоненты: Горбунов Владимир Иванович  
д.т.н., профессор ТПУ, г. Томск;  
Патрушев Юрий Николаевич  
к.т.н., профессор АГТА, г. Ангарск
- Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное  
предприятие «Восточно-Сибирский научно-  
исследовательский институт физико-  
технических и радиотехнических измерений»,  
г. Иркутск

Защита состоится *“16” декабря 2002 г.* в 15 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.09 при Томском политехническом университете по адресу: Россия, 634034, г. Томск, ул. Савиных, 3, библиотека НИИ интроскопии.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан *“15” ноября 2002 г.*

Ученый секретарь  
диссертационного Совета  
к.т.н., доцент

Б.Б.Винокуров

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Экономическая эффективность и экологическая безопасность при сжигании топлива на тепловых электрических станциях и других котельных установках определяются соотношением топливо-воздух (топливо-кислород). Содержание кислорода в отходящих дымовых газах связано с этим показателем и может быть использовано для автоматического регулирования процессов горения.

В настоящее время для контроля содержания кислорода в дымовых газах применяются, главным образом газоанализаторы, основанные на применении потенциометрических твёрдоэлектролитных ячеек (ТЭЯ). Существующие газоанализаторы, как отечественные, так и зарубежные, имеют недостаточную точность измерений, а датчики этих газоанализаторов пригодны для эксплуатации в жёстких условиях дымовых газов лишь в течение времени, ограниченного 1-2 месяцами. В связи с этим, задача разработки метода измерений, позволяющего на его основе реализовать газоанализатор, обладающий более высокими метрологическими характеристиками и повышенной надёжностью, представляется актуальной.

### Цель работы и задачи исследования

Основной целью диссертации являются теоретические и экспериментальные исследования методов измерений, основанных на применении ТЭЯ, и выбор оптимального метода для реализации в промышленном газоанализаторе кислорода в дымовых газах. Наиболее перспективны для реализации в газоанализаторе следующие потенциометрические методы измерений:

- метод на основе ТЭЯ с гетерогенной сравнительной средой;
- метод на основе ТЭЯ с газообразной герметизированной сравнительной средой;
- метод на основе ТЭЯ со сравнительной средой – чистым кислородом, генерируемым твёрдоэлектролитной ячейкой.

Анализ этих методов, на основе имеющихся литературных данных показал, что необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования их аналитических возможностей.

#### *Методы исследования*

В работе использован комплексный метод, включающий аналитические методы расчёта и экспериментальные методы исследования путём постановки лабораторных и промышленных экспериментов.

### **Научная новизна**

При исследовании метода измерений парциального давления кислорода, основанного на применении ТЭЯ с гетерогенной сравнительной средой, выбрана сравнительная среда Pd-PdO, выведена градуировочная характеристика и выполнена её экспериментальная проверка. Выведено уравнение для оценки температурной погрешности и экспериментально доказана его достоверность. Метод пригоден для измерения парциального давления кислорода в диапазоне от 1 до 100кПа с относительной погрешностью  $\pm 12\%$ .

При исследовании метода измерений парциального давления кислорода, основанного на применении ТЭЯ с газообразной герметизированной сравнительной средой, выбран алгоритм работы ячеек. Выполнен теоретический расчёт проницаемости кислорода через твёрдый электролит, подтверждённый опытными данными. Выведено уравнение для оценки температурной погрешности и экспериментально доказана его достоверность. Метод пригоден для определения парциального давления кислорода в диапазоне от 5 до 100кПа с относительной погрешностью  $\pm 6\%$ .

Предложен и разработан метод измерения содержания кислорода в отходящих дымовых газах, основанный на применении ТЭЯ со сравнительной средой в виде кислорода, генерируемого дозирующей твёрдоэлектролитной ячейкой (Патент РФ №2099697). Экспериментально определён нижний предел диапазона измерений, равный 0,1%. Проведён анализ погрешностей метода измерений. Относительная погрешность метода измерений составляет  $\pm 4\%$ .

### **Практическая ценность работы**

Разработана конструкция и технология изготовления чувствительного элемента.

Разработан газоанализатор объёмной доли кислорода в отходящих дымовых газах с основными техническими характеристиками:

- диапазон измерений объёмной доли кислорода от 1 до 23%;
- относительная погрешность измерений не более  $\pm 4\%$ ;
- время установления показаний не более 20 секунд;
- срок службы датчика газоанализатора около 1 года.

### **Реализация и внедрение результатов работы**

Проведено внедрение газоанализаторов на пылеугольных котлоагрегатах ТЭЦ ОАО ЭиЭ «Иркутскэнерго», на мазутных и газовых котлоагрегатах ОАО «АНХК» г.Ангарск. В ОАО «Ангарское ОКБА» освоен серийный выпуск газоанализаторов. Выпущено около 200 газоанализаторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на межвузовских научно-технических конференциях:

- «Современная технология и научно-технический прогресс», г.Ангарск, АГТА, 2001г.
- «Современная технология и научно-технический прогресс», г.Ангарск, АГТА, 2002г.

### **Публикации**

По теме диссертации получен патент № 2099697 Российской Федерации, опубликованы 2 статьи в центральных специализированных журналах и 2 публикации в тезисах докладов межвузовских научно-технических конференций.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, иллюстрируется 31 рисунком и 17 таблицами и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 94 наименований.

### **Основные положения, представляемые к защите**

Аналитическая градуировочная характеристика, уравнение для оценки температурной погрешности метода измерений парциального давления кислорода, основанного на применении ТЭЯ с гетерогенной сравнительной средой (Pd-PdO).

Результаты теоретического расчёта проницаемости кислорода через твёрдый электролит, уравнение для оценки температурной погрешности, алгоритм работы ТЭЯ метода измерений парциального давления кислорода, основанного на применении ТЭЯ с газообразной герметизированной сравнительной средой.

Метод измерений содержания кислорода в отходящих дымовых газах, основанный на применении ТЭЯ со сравнительной средой в виде кислорода, генерируемого дозирующей твёрдоэлектролитной ячейкой (патент № 2099697 Российской Федерации), результаты экспериментального определения нижнего предела диапазона измерений, анализ погрешностей метода измерений.

## **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отмечаются научная новизна и практическое значение работы, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведён анализ основных методов измерений содержания кислорода в дымовых газах, проанализированы их достоинства и недостатки. Наиболее распространёнными методами



анализируемого газа, поступающего в рабочую камеру. В сравнительной камере помещается сравнительная среда с известным постоянным парциальным давлением или концентрацией кислорода (чаще всего атмосферный воздух). На мембрану нанесены электропроводящие, обычно платиновые газопроницаемые электроды 2 и 4. Ячейка снабжена нагревателем 6, создающим рабочую температуру выше 600°C. Аналитическим сигналом служит ЭДС, возникающая на электродах ячейки и равная в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_0}{P_x}, \quad (1)$$

где  $E$  – ЭДС ячейки,  $V$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура рабочей зоны, электродов ячейки,  $4F$  – количество электричества, необходимое для электрохимического переноса одного моля кислорода,  $P_0$  и  $P_x$  – парциальные давления кислорода в сравнительной и рабочей камерах ячейки.

Рассматриваемые ниже методы измерений отличаются друг от друга, главным образом, составом сравнительной среды.

*Метод измерений, основанный на применении ТЭЯ с гетерогенной сравнительной средой (металл – оксид металла)*

Отличительная особенность этого вида ТЭЯ заключается в том, что в сравнительную камеру помещена смесь металла и его оксида, которая при постоянной температуре создаёт определённое постоянное парциальное давление кислорода. Литературные данные и наши исследования показали, что наиболее перспективной для реализации в газоанализаторе является ТЭЯ со сравнительной средой Pd-PdO. Парциальное давление кислорода над Pd-PdO определяется из соотношения

$$\lg \frac{P_0}{P_{O_2}} = \frac{-11306}{T} + 9,90, \quad (2)$$

где  $P_0$  – парциальное давление над Pd-PdO,  $P_{O_2}$  – давление соответствующее 100% концентрации кислорода при нормальных условиях.

Из уравнений (1) и (2) получено уравнение аналитической градуировочной характеристики

$$P_x = \exp\left(\frac{-26033}{T} + 22,8 - \frac{4FE}{RT}\right). \quad (3)$$

Проверка аналитической градуировочной характеристики проводилась на поверочных газовых смесях (ПГС) при температурах от 630 до 830°C. Данные экспериментов хорошо согласуются с теоретически выведенной зависимостью.

Установлено, что метод пригоден для измерения парциального давления кислорода от 0,1 до 100 кПа с относительной погрешностью не более  $\pm 12\%$ .

Анализ частных составляющих погрешности метода показал, что наибольший вклад в суммарную погрешность вносит погрешность, вызванная отклонением рабочей температуры ячейки от принятой в градуировочной характеристике.

Полученное нами уравнение для расчёта температурной погрешности  $\delta_T$  при отклонении температуры на  $\Delta T$  имеет вид

$$\delta_T = \left( -\frac{26033}{T^2} - \frac{1}{T} \cdot \ln \frac{P_x}{P_0} \right) \cdot \Delta T \cdot 100. \quad (4)$$

Относительная погрешность при  $T=973\text{K}$ ,  $P_x/P_0=20$ ,  $\Delta T=\pm 2^\circ\text{C}$  составит  $\pm 6\%$ . Опытная проверка соотношения (4) показала, что при колебаниях температуры на  $\pm 2^\circ\text{C}$  изменение ЭДС ячейки достигает  $\pm 2\text{мВ}$ , что соответствует относительной погрешности около  $\pm 12\%$ . Это отличие вызвано, видимо, диффузионными затруднениями при установлении равновесного состояния в среде Pd-PdO. Это предположение подтвердилось при определении времени выхода ячейки на рабочий режим (на установившиеся во времени показания). Обычно в ТЭЯ это время определяется, в основном, временем установления рабочей температуры ( $\approx 7\text{мин.}$ ). В ячейках со сравнительной средой Pd-PdO время выхода на рабочий режим составило около 30 мин. в связи с медленностью установления равновесия в среде Pd-PdO.

Важным параметром, в значительной мере определяющим срок службы ячейки, является время, в течение которого в сравнительной среде сохраняется постоянное парциальное давление кислорода. Это время при полной герметичности сравнительной камеры определяется проникновением кислорода в виде ионов через твёрдый электролит за счёт известного механизма “электролитической” проницаемости, вызванной наличием в твёрдом электролите неионных носителей зарядов. Теоретически рассчитанное время, в течение которого в сравнительной камере сохраняется Pd-PdO, т.е. парциальное давление кислорода поддерживается постоянным, определялось по формуле

$$t = \frac{G_{Pd} \cdot H}{212 \cdot \pi \cdot s} \quad (5)$$

где  $G_{Pd}$  - масса палладия, г;  $H$  - толщина стенки твёрдого электролита, см;  $\pi$  - электролитическая проницаемость, г-экв/см·с;  $s$  - площадь поверхности твёрдого электролита, см<sup>2</sup>.

Расчётное время достаточно хорошо согласуется с данными эксперимента. При массе палладия в 0,02г при рабочей температуре около  $634^\circ\text{C}$  это время составляет несколько лет. При повышении рабочей температуры это время существенно меньше. Так при температуре около  $850^\circ\text{C}$  это время равно около 50 часов.

Таким образом, ячейки с Pd-PdO отличаются долговечностью, простотой конструкции, однако они недостаточно точны, в связи с чем мы отказались от их использования при анализе дымовых газов. Эти ячейки могут найти применение в тех случаях, когда не требуется высокая

точность измерений, например, газоанализаторах парциального кислорода в стационарных барокамерах.

*Метод измерений, основанный на применении ТЭЯ с герметизированной газовой сравнительной средой*

Отличительная особенность этого вида ТЭЯ заключается в применении возобновляемой сравнительной газовой среды.

Выбран следующий алгоритм работы ячейки: включение ТЭЯ в работу с одновременным извлечением кислорода (5,5мин.) – дозирование кислорода (0,5мин.) – пауза (1,5мин.). То есть, через 7,5мин. ТЭЯ выходит на режим измерений. Пауза необходима для спада поляризации. Зависимость парциального давления кислорода в анализируемой среде от параметров ячейки описывается формулой (1).

Установлено, что метод на основе ТЭЯ с герметизированной газовой сравнительной средой пригоден для измерения парциального давления кислорода в диапазоне от 5 до 100кПа с относительной погрешностью не более  $\pm 6\%$ .

Особенностью этих ячеек является то, что они имеют небольшой срок непрерывной работы, так как газовая сравнительная среда не обладает 'буферностью', которая характерна для ячеек с Pd-PdO. При определении времени непрерывной работы принималось, что поступление кислорода в сравнительную камеру происходит только вследствие электролитической проницаемости твёрдоэлектролитной керамики. Полученные нами расчётные и экспериментальные значения времени непрерывной работы при условии, что относительное отклонение парциального давления кислорода от первоначально заданного не превышает 1%, приведены на рис. 2.

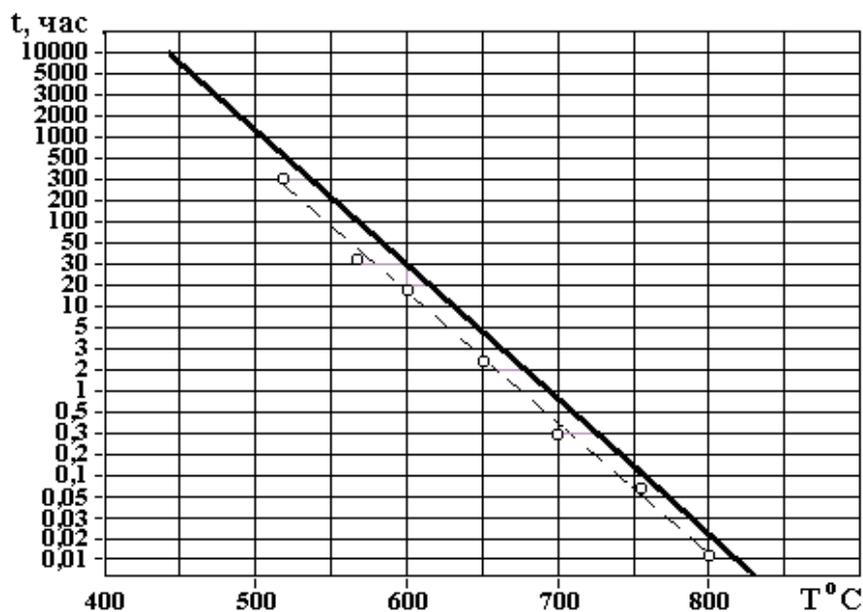


Рис.2. Зависимость времени работы ячейки от температуры

Сплошная прямая – это теоретическая зависимость, а штриховая прямая построена по экспериментальным результатам. Как видно, при рабочей температуре ячейки в пределах  $650^{\circ}\text{C}$  время непрерывной работы не менее 10ч, в то время как при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$  это время не превышает 1 мин.

Для оценки влияния изменения температуры на точность измерений получена следующая зависимость:

$$\delta_T = \frac{\Delta T}{T} \cdot \left( 1 - \ln \frac{P_x}{P_o} \right) \cdot 100. \quad (6)$$

Экспериментальная проверка подтвердила правильность уравнения (6). Из него следует, что относительная температурная погрешность не превышает  $\pm 3\%$  при  $\Delta T = \pm 10^{\circ}\text{C}$ , в широком диапазоне рабочих температур и измеряемых парциальных давлений кислорода.

Таким образом, ячейки с герметизированной газовой средой могут быть применены для измерения парциального давления кислорода в тех случаях, когда требуемое время непрерывной работы невелико, например, в газоанализаторах для контроля парциального давления кислорода в дыхательных аппаратах летчиков. Применение этих ячеек для анализа дымовых газов нельзя считать целесообразным. Дело в том, как показали наши исследования, рабочая температура должна быть более  $800^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре время непрерывной работы ячейки слишком мало.

*Метод, основанный на применении ТЭЯ со сравнительной средой – чистым кислородом, генерируемым дозирующей ТЭЯ.*

ТЭЯ со сравнительной средой – чистым кислородом схематично показана на рис.3.

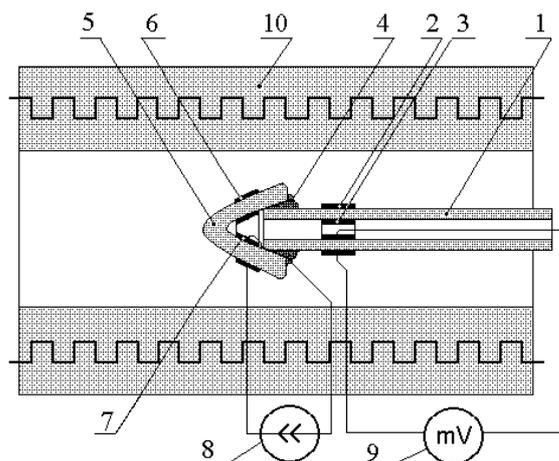


Рис. 3. Твердоэлектrolитная ячейка со сравнительной средой – чистым кислородом

Ячейка включает твердоэлектrolитные капилляр 1 и конус 5, герметично соединенные между собой диэлектрическим клеем 4. На конусе и на капилляре нанесены электроды 6, 7 и 2, 3. Конус с электродами играет роль генератора кислорода (дозировующей ячейки). Кислород

перекачивается из анализируемой среды под действием напряжения от стабилизированного источника тока 8. Внутренний электрод 3 капилляра омывается чистым кислородом, а наружный электрод 2 контактирует с анализируемым газом. Таким образом, капилляр с электродами, по сути, является потенциометрической ячейкой. Капилляр выполняет двоякую роль. Во-первых, является диффузионным барьером, препятствующим натеканию анализируемого газа к сравнительному электроду ячейки. Во-вторых, соединяет сравнительную камеру с анализируемой средой, благодаря чему общее давление в сравнительной камере близко к давлению в анализируемой среде.

ЭДС ячейки связана с концентрациями кислорода в анализируемой и сравнительной средах соотношением

$$C_x = 100 \cdot \exp\left(-\frac{4EF}{RT}\right). \quad (7)$$

где  $C_x$  – концентрация кислорода в анализируемой газовой среде, %.

Применение в качестве сравнительной среды генерируемого дозирующей ячейкой кислорода позволяет существенно повысить точность измерения благодаря отсутствию погрешности, вызванной непостоянством концентрации кислорода в воздухе, который используется в существующих газоанализаторах в качестве сравнительной среды.

При исследовании электрических характеристик ячейки нами была экспериментально установлена зависимость (рис. 4) между током, протекающим через дозирующую ячейку, и ЭДС потенциометрической ячейки, что позволило выбрать электрический режим работы дозирующей ячейки.

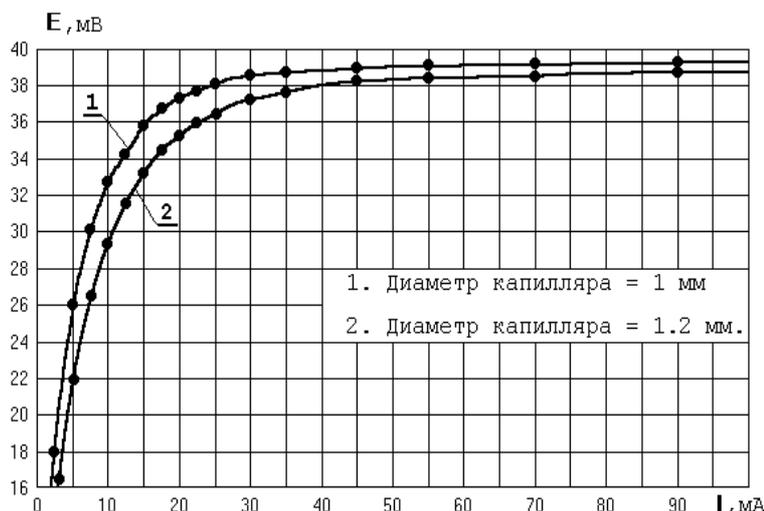


Рис. 4. Зависимость между током, протекающим через дозирующую ячейку, и ЭДС ячейки.

Как следует из графика ток, протекающий через электроды дозирующей ячейки, должен быть не менее 50 мА.

При выборе рабочей температуры определялось её влияние на срок службы ТЭЯ. Опыты проводились в реальных условиях эксплуатации в дымовых газах котельных установок, работающих на пылеугольном топливе. Показателем выхода из строя чувствительного элемента служило ухудшение динамических характеристик. Установлено, что срок службы чувствительных элементов возрастает с увеличением рабочей температуры и достигает около 1 года при температуре 840°C. Дальнейшее увеличение рабочей температуры не приводит к увеличению срока службы чувствительных элементов. Отметим, что при более низких температурах срок службы ТЭЯ резко уменьшается. Так, при 750°C срок службы составил 0,5мес.

Экспериментальная зависимость времени установления показаний ( $t_{0,9}$ ) и постоянной времени ( $\tau$ ) от расхода анализируемого газа приведена на рис.5.

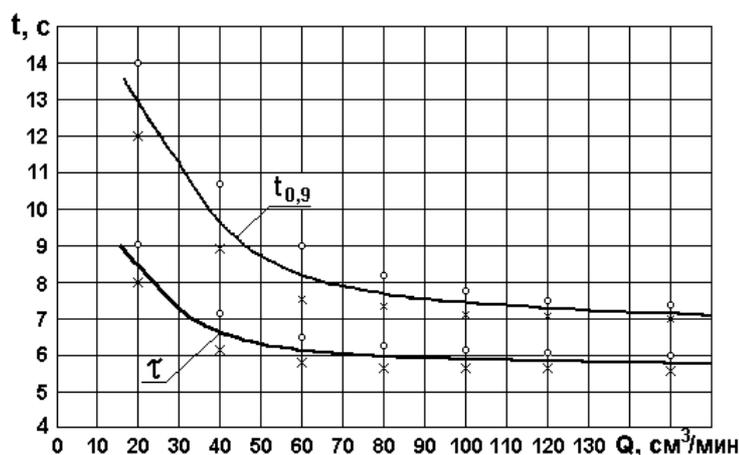


Рис. 5. Зависимость времени установления показаний ( $t_{0,9}$ ) и постоянной времени ( $\tau$ ) от расхода газа

Значками (x) обозначены данные, полученные при изменении концентрации газовой смеси от 1,1 до 5,2% O<sub>2</sub>. Значками (o) обозначены данные, полученные при изменении концентрации газовой смеси в обратном направлении.

Для практических целей принят расход анализируемой газовой смеси, равный 100 см<sup>3</sup>/мин.

Для проверки правильности выбора расхода газовой смеси через чувствительный элемент была исследована зависимость между током (I), протекающим через дозирующую ячейку, и ЭДС (E) потенциометрической ячейки при разных расходах газа. Опыты проводились на газовой смеси с содержанием кислорода, равным 5,4%. Результаты измерений представлены на рис. 6.

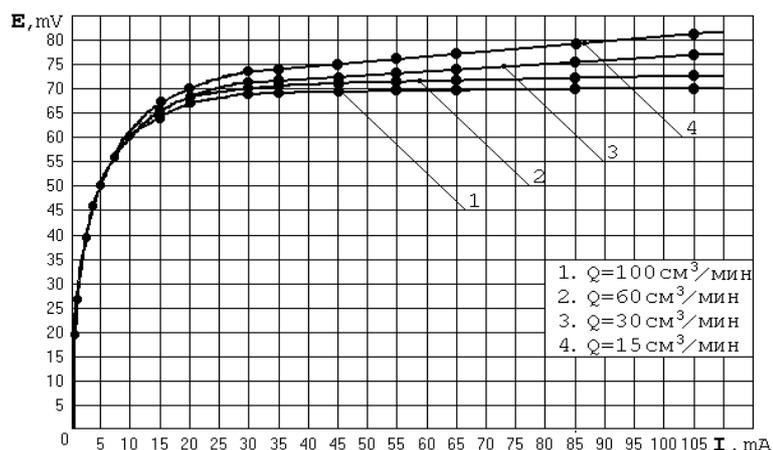


Рис.6. Зависимость между током, протекающим через дозирующую ячейку, и ЭДС потенциометрической ячейки при различных расходах газа.

Как видно из рисунка, лучшие результаты получены при расходе, равном  $100\text{см}^3/\text{мин}$ .

При определении нижнего предела диапазона измерений учитывалось, что необходимо поддержание тока (I) через дозирующую ячейку на уровне 50мА. При этом поляризация не должно превышать уровня, при котором происходит разложение твёрдого электролита в связи с извлечением из него кислорода. Установлено, что для безопасной работы ТЭЯ необходимо ограничить поляризацию на уровне 1,3В. Опытным путём установлено, что при концентрации кислорода в анализируемой среде менее 0,1% для создания тока 50мА необходимо прикладывать напряжение более 1,3В, поэтому принято, что нижний предел измерения концентрации кислорода в отходящих дымовых газах равен 0,1%.

Метод измерений на основе ТЭЯ со сравнительной средой – чистым кислородом, генерируемым дозирующей ТЭЯ, выбран для реализации в газоанализаторе кислорода в дымовых газах, так как он обеспечивает требуемый диапазон измерений от 1 до 23% с достаточно малой относительной погрешностью - не более  $\pm 4\%$ .

**В третьей главе** рассмотрены основные составляющие погрешности метода, основанного на применении ТЭЯ со сравнительной средой – чистым кислородом, генерируемым дозирующей ТЭЯ.

Результаты анализа представлены в табл. 1. Показана возможность измерения концентрации кислорода с относительной погрешностью не хуже  $\pm 3,2\%$  в диапазоне измерений концентрации кислорода от 1 до 100%. Однако, учитывая, что газоанализатор при эксплуатации должен сохранять нормированную погрешность измерений в течение достаточного длительного времени (межповерочный интервал составляет 12 месяцев), погрешность газоанализатора принята равной  $\pm 4\%$ .

Таблица 1.

Обозначение	Источник погрешности	Формула для вычисления	Заданные параметры	Погрешность, % при $C_{O_2}$ , %		
				1	10	20,7
$\delta_{1.1}$	Погрешность измерений ЭДС	$\delta_{1.1} = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E \cdot 100$	$\Delta E=0,2\text{мВ}$ $T=1109\text{К}$	0,84	0,84	0,84
$\delta_{1.2}$	погрешность из-за наличия термо-ЭДС	$\delta_{1.2} = 0,144 \ln \frac{C_{O_2}}{1010} + 0,54$	$E_0=0,2\text{мВ}$ $C_{O_2}=20,7\%$	0,5	0,12	0
$\delta_{1.3}$	Погрешность, из-за нестабильности термо-ЭДС во времени	$\delta_{1.3} = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E \cdot 100$	$\Delta E=0,16\text{мВ}$ $T=1109\text{К}$	0,67	0,67	0,67
$\delta_1$	Суммарная погрешность измерений ЭДС	$\delta_1 = \sqrt{(\delta_{1.1})^2 + (\delta_{1.2})^2 + (\delta_{1.3})^2}$	–	1,37	1,28	1,29
$\delta_{2.1}$	Погрешность измерений температуры	$\delta_{2.1} = 100 \frac{\Delta T}{T} \ln \frac{C_o}{C_x}$	$\Delta T=3,9\text{К}$ $T=1109\text{К}$	1,8	0,81	0,55
$\delta_{2.2}$	Погрешность поддержания температуры	$\delta_{2.2} = 100 \frac{\Delta T}{T} \ln \frac{C_o}{C_x}$	$\Delta T=2\text{К}$ $T=1109\text{К}$	0,83	0,42	0,28
$\delta_{2.3}$	Погрешность от изменения температуры при смещении термопары по оси X	$\delta_{2.3} = 100 \frac{(9.64 - 0.26x) \cdot \Delta x}{T} \ln \frac{C_o}{C_x}$	$x=37\text{мм}$ $\Delta x=0,5\text{мм}$	0,02	0,01	0,009
$\delta_{2.4}$	Погрешность от изменения температуры в при смещении термопары по оси Y	$\delta_{2.4} = 100 \frac{(-0.13y + 0.15y^2) \cdot \Delta y}{T} \ln \frac{C_o}{C_x}$	$y=4\text{мм}$ $\Delta y=0,7\text{мм}$	0,57	0,29	0,2
$\delta_2$	Суммарная погрешность из-за отличия температуры	$\delta_2 = \sqrt{(\delta_{2.1})^2 + (\delta_{2.2})^2 + (\delta_{2.3})^2 + (\delta_{2.4})^2}$	–	2,06	0,96	0,65
$\delta_3$	Погрешность из-за неравенства концентрации кислорода в сравнительной среде её номинальному значению	$\delta_3 = \frac{\Delta C_o}{C_o} \cdot 100.$	$\Delta C_o=0,02\%$ $C_o=1\%$ $\Delta C_o=0,1\%$ $C_o=5\%$ $\Delta C_o=0,4\%$ $C_o=20\%$	2	2	2
$\delta_5$	суммарная погрешность измерений	$\delta_5 = (\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2)^{1/2}$	–	3,18	2,56	2,46

**В четвёртой главе** дано описание газоанализатора кислорода в дымовых газах и результаты внедрения. Основные технические данные газоанализатора представлены в табл. 2.

Таблица 2

<b>Наименование параметра</b>	<b>Значение параметра</b>
1. Диапазоны измерений объемной доли кислорода, %	от I до 10 от 1 до 23
2. Основная относительная погрешность газоанализатора, %	$\pm 4$
3. Допустимое время установления показаний ( $T_{0,9d}$ ), с	не более 20
4. Время прогрева, мин	не более 45
5. Допустимая дополнительная относительная погрешность, обусловленная изменением температуры окружающей среды на каждые $\pm 10^\circ\text{C}$ , %	не более $\pm 3,2$
6. Срок службы блока измерений и блока силового, лет	не менее 10
7. Срок службы датчика, лет	не менее 2,5
8. Температура рабочей зоны чувствительного элемента, $^\circ\text{C}$	$836 \pm 2$
9. Температура анализируемого газа, $^\circ\text{C}$	не более 400

Проведено внедрение газоанализаторов на пылеугольных котлоагрегатах ТЭЦ ОАО ЭиЭ «Иркутскэнерго», мазутных и газовых котлоагрегатах ОАО «АНХК» г. Ангарск. При испытаниях газоанализаторов наблюдалась удовлетворительная сходимость их показаний с показаниями штатных газоанализаторов МН5106 и с результатами химического анализа.

Кроме того, определялась зависимость изменения показаний газоанализатора от времени при изменении содержания воздуха на входе в котлоагрегат. Типичная кривая переходного процесса представлена на рис.7.

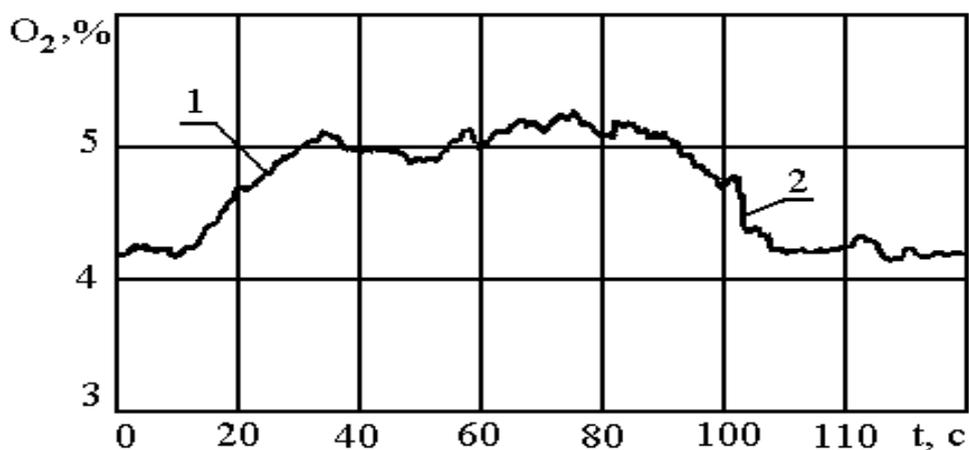


Рис. 7. Переходной процесс изменения содержания кислорода в отходящих дымовых газах.

Участок кривой 1 соответствует увеличению содержания кислорода, а участок 2 - уменьшению содержания кислорода на входе в котлоагрегат. Экспериментальное время установления показаний газоанализатора составляет 15-20с.

Среднее время непрерывной работы газоанализаторов из опытной партии составило около 10 месяцев.

В ОАО «Ангарское ОКБА» освоен серийный выпуск газоанализаторов (сертификат №2159, внесён в Госреестр за №15212-96). Выпущено около 200 газоанализаторов. Анализ эксплуатации газоанализаторов показал, что ресурс газоанализатора определяется ресурсом работы нагревателя и чувствительного элемента, который составляет около 1 года. Для дальнейшей эксплуатации газоанализатора необходима замена этих элементов.

## Заключение

- Исследован метод измерений парциального давления кислорода, основанный на применении ячеек с гетерогенной сравнительной средой. В качестве сравнительной среды выбрана смесь Pd-PdO. Выведена градуировочная характеристика и выполнена её экспериментальная проверка. Выведено уравнение для температурной погрешности и экспериментально доказана его достоверность. Метод пригоден для измерения парциального давления кислорода в инертных газах и азоте в диапазоне от 1 до 100кПа, с относительной погрешностью не более  $\pm 12\%$ .
- Исследован метод измерений, основанный на применении ячеек с газообразной герметизированной сравнительной средой, выбран алгоритм работы ячейки, выведено уравнение для оценки температурной погрешности и экспериментально показана его достоверность. Метод пригоден для измерения парциального давления

кислорода в диапазоне парциальных давлений кислорода от 5 до 100 кПа с относительной погрешностью не более  $\pm 6\%$

- Предложен и разработан метод, основанный на применении ячейки со сравнительной средой в виде кислорода, генерируемого дозирующей твёрдоэлектролитной ячейкой (Патент РФ №2099697). Определён нижний предел диапазона измерений, проведен анализ погрешностей метода измерений. Показано, что наибольший вклад в суммарную погрешность измерений вносят температурная погрешность и погрешность из-за изменения термо-ЭДС чувствительного элемента во времени. Показано, что метод пригоден для разработки на его основе газоанализатора кислорода в отходящих дымовых газах со следующими основными метрологическими характеристиками:
  - диапазон измерений объёмной доли кислорода от 0,1 до 100%;
  - относительная погрешность измерений не более  $\pm 4\%$ ;
  - время установления показаний не более 20 с.
- Разработан газоанализатор объёмной доли кислорода в дымовых газах. Проведено внедрение газоанализаторов на пылеугольных котлоагрегатах ТЭЦ ОАО «Иркутскэнерго», мазутных и газовых котлоагрегатах ОАО «АНХК», г.Ангарск. В ОАО «Ангарское ОКБА» освоен серийный выпуск газоанализаторов (сертификат №2159, внесён в Госреестр за №15212-96). Выпущено около 200 газоанализаторов.

#### **Основные положения отражены в следующих работах:**

1. Мурзин Г.М., Липнин Ю.А., Баженов В.Г., Плаксин Г.Е. Патент № 2099697, Российская Федерация, 1997.
2. Мурзин Г.М., Липнин Ю.А., Ткачёв А.А., Самигулин Ш.Г. Газоанализатор дымовых газов // Электрические станции, 1997, № 6, с. 48-50
3. Липнин Ю.А., Пинхусович Р.Л., Кузнецов Б.Ф., Мурзин Г.М. Твёрдоэлектролитная ячейка для газоанализатора кислорода в дымовых газах // Приборы, 2002, №2, с. 54-57.
4. Липнин Ю.А., Пинхусович Р.Л., Кузнецов Б.Ф., Мурзин Г.М. Исследование сравнительных сред с целью применения их в газоанализаторе кислорода в дымовых газах // Совр. технологии и науч.-техн. прогресс: Тез. докл. науч.-техн. конф.- Ангарск, АГТА, 2001.- 54 с.
5. Липнин Ю.А., Пинхусович Р.Л., Кузнецов Б.Ф., Мурзин Г.М. Опыт эксплуатации газоанализаторов кислорода на основе твёрдоэлектролитной ячейки // Совр. технологии и науч.-техн. прогресс: Тез. докл. науч.-техн. конф.- Ангарск, АГТА, 2002.- 110 с.