

УДК 66.012.1

ПРИМЕНЕНИЕ λ -ЗОНДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С. Т. Клышников, Б. Г. Кукуй, П. М. Вайсблат, В. М. Китайцев

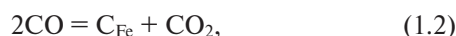
ОАО «ВНИИМТ» (г. Екатеринбург, Россия)

Предложена методика определения эффективной температуры и качества электролита λ -зонда в системах контроля продуктов неполного сгорания природного газа.

Ключевые слова: λ -зонд, продукты сгорания, контроль, газовая среда печи.

Формирование эндотермических газовых сред. Продукты неполного сгорания природного газа с воздухом используются для формирования защитных газовых сред при термической и химико-термической обработке стали. Эндотермическая газовая среда, или сокращенно эндогаз, образуется при неполном сжигании природного газа на Ni-содержащих катализаторах и содержит H_2 , CO, CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 , широко применяется для таких видов химико-термической обработки деталей, как цементация, высокотемпературная нитроцементация и необезуглероживающий нагрев под закалку.

Взаимодействие эндогаза с углеродом, растворенным в стали, можно описать следующими химическими реакциями:



константы равновесия которых

$$K_{1.1}(t_{\text{печи}}) = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{A_C p_{H_2O}}, \quad (1.3)$$

$$K_{1.2}(t_{\text{печи}}) = \frac{p_{CO}^2}{A_C p_{CO_2}}, \quad (1.4)$$

где A_C — активность углерода; p_{CO} , p_{H_2} , p_{H_2O} , p_{CO_2} — парциальные давления компонентов.

Важнейшей характеристикой эндотермических газовых сред является углеродный потенциал C_r , который можно определить как растворимость углерода в железе или равновесную концентрацию углерода в образце из железа, выдержанном в среде данного состава при данной температуре. Углеродный потенциал непосредственно связан с активностью углерода A_C . Известно множество эмпирических формул, описывающих зависимость углеродного потенциала от активности, например для аустенита [1]:

$$C_r = \frac{A_C \cdot 100 \%}{1,07 \exp(4798,6 / t_{\text{печи}}) + 19,5 \cdot A_C}, \quad (1.5)$$

для феррита [2]:

$$\lg \frac{A_C}{C_r} = \frac{5265}{t_{\text{печи}}} - 3,443. \quad (1.6)$$

Таким образом, углеродный потенциал защитной газовой среды можно определять, измеряя температуру и состав газовой среды в печи: определяя константы равновесия $K_{1.1}(t_{\text{печи}})$, $K_{1.2}(t_{\text{печи}})$, например, по формулам [3], по данным анализа газовой среды, рассчитывая активность углерода из уравнений (1.3), (1.4) и далее углеродный потенциал по эмпирическим уравнениям, например (1.5).

Электрохимические датчики кислородного потенциала с твердым электролитом из ZrO_2 . Диоксид циркония, стабилизированный Y_2O_3 , при повышенных температурах обладает кислородионной проводимостью так, что если на одну сторону пробирки из твердого электролита подать воздух, а на другую — газ с меньшим содержанием кислорода, то на границах электролита появляется э.д.с., определяемая отношением концентраций кислорода в воздухе и в анализируемом газе. Принцип действия электрохимического датчика показан на рис. 1. Э.д.с. в этом случае рассчитывается по формуле

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2'}}, \quad (1.7)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура электролита; F — постоянная Фарадея; p_{O_2} , $p_{O_2'}$ — парциальное давление кислорода в воздухе и в анализируемом газе.

После подстановки значений всех констант формула, связывающая э.д.с. электрохимического датчика с содержанием кислорода в анализируемом газе, может быть представлена в виде

$$E = -(0,0336 + 0,0496 \lg p_{O_2'}) t, \quad (1.8)$$

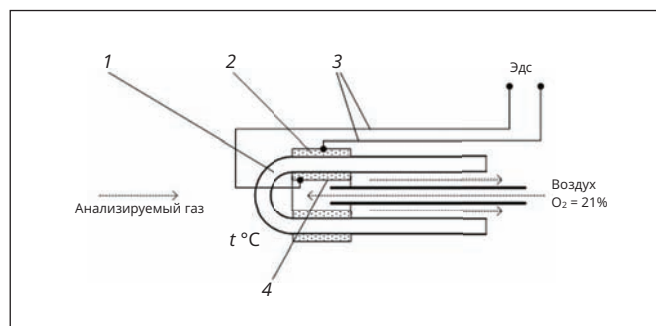


Рис. 1. Принципиальная схема электрохимического датчика с кислородионной проводимостью

В эндогазе с учетом равновесия по реакции



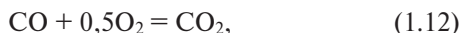
$$K_{1.9}(t_{\text{печи}}) = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.10)$$

может быть записана зависимость э.д.с. от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ в анализируемом газе и температуры t электролита

$$E = -1290 + \left(0,3257 + 0,0992 \lg \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}\right) t \quad (1.11)$$

Измеряя э.д.с. и температуру электролита, можно рассчитать отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, далее измеряя или задавшись концентрацией CO и используя соотношение (1.3), определить A_C , затем при известной температуре печи — углеродный потенциал, например, по уравнению (1.5).

Если процесс идет в условиях равновесия по реакции



$$K_{1.12}(t_{\text{печи}}) = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (1.13)$$

то, аналогично, может быть записана зависимость э.д.с. от соотношения концентраций CO_2/CO , и измеряя э.д.с. и температуру электролита, можно рассчитать соотношение CO_2/CO , далее, измеряя или задавшись концентрацией CO и используя соотношение (1.4), определить A_C , затем при известной температуре печи — углеродный потенциал, например, по уравнению (1.5).

Особенности λ -зонда. λ -зонд предназначен для регулирования соотношения топливо/воздух в двигателях внутреннего сгорания и устанавливается в тракте выхлопных газов автомобиля. Название датчика происходит от обозначения за рубежом буквой λ коэффициента избытка воздуха в топливно-воздушной смеси. Эффективное измерение остаточного кислорода в отработавших газах λ -зонд обеспечивает после разогрева до температуры $\geq 400^\circ\text{C}$. Только в таких условиях Zr-электролит приобретает проводимость, а разница в количестве атмосферного кислорода и кислорода в выхлопной трубе ведет к появлению на электродах λ -зонда выходного напряжения. Для повышения чувствительности λ -зондов при пониженных температурах и после пуска холодного двигателя используют принудительный подогрев. Нагревательный элемент расположен в керамическом датчике и подключается к электросети автомобиля.

Особенность циркониевого λ -зонда, как и любого датчика на основе электролита из ZrO_2 , в том, что при малых отклонениях состава смеси от стехиометрического, соответствующего α (или λ) = 1, напряжение на его выходе изменяется скачкообразно в интервале 0,1 – 0,9 В независимо от температуры электролита.

Поэтому в λ -зондах отсутствуют датчики температуры электролита.

Определение температуры электролита λ -зонда.

Как следует из (1.11), для определения соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ и далее углеродного потенциала с помощью датчиков с твердоэлектролитной ячейкой кислорода ионной проводимости необходимо знать температуру электролита. Фактическая температура электролита λ -зонда существенно влияет на расчетный углеродный потенциал, что показывают расчетные данные для характерных условий эндотермической газовой среды печи при $E = 1160$ мВ, $t_{\text{печи}} = 880^\circ\text{C}$, $\text{CO} = 18$ об. %, $\text{H}_2 = 32$ об. %:

$t_{\lambda\text{-зонда}}, ^\circ\text{C}$	550	600	650	700	750	800	850
$C_r, \text{ мас. \%}$	0,51	0,62	0,73	0,84	0,95	1,06	1,17

В используемой конструкции λ -зонда с внутренним подогревом температура электролита $t_{\lambda\text{-зонда}}$ не может быть определена прямым измерением, и требуется разработка методики ее определения косвенным методом.

Была поставлена задача разработки методики определения эффективной температуры электролита $t_{\lambda\text{-зонда}}$, а также определения качества электролита λ -зонда для контроля кислород- и водородсодержащих газов.

Методика исследований. Исследование проводили для приобретенных трех λ -зондов фирмы Bosch (Германия), одного зонда фирмы NGK (Япония), а также λ -зонда, полученного от ЗАО УЗПС и предназначенного для эксплуатации на термическом оборудовании фирмы Kohnle. На рис. 2 приведена газовая схема стенда, согласно которой воздух подавался от побудителя расхода через стабилизатор давления, ротаметры на λ -зонды, соединенные по газу последовательно.

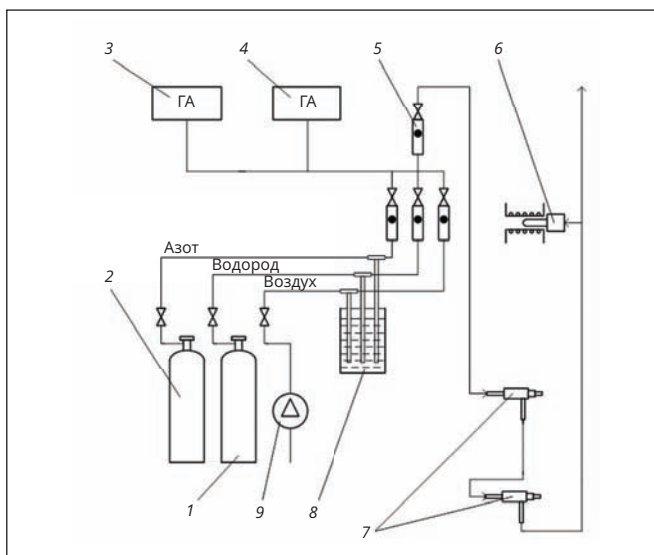


Рис. 2. Газовая схема стенда: 1 — баллон с водородом; 2 — баллон с азотом; 3 — газоанализатор (H_2); 4 — хроматограф; 5 — ротаметры; 6 — электрохимический датчик с известной температурой электролита; 7 — λ -зонды; 8 — стабилизатор давления; 9 — воздушная подушка

Каждый λ -зонд герметично помещали в трубу из нержавеющей стали, внутрь которой подавали анализируемый газ, выводимый с боковой поверхности трубы.

В процессе исследований на зонды подавали азот и водород из баллонов, а также смеси азота с воздухом и азота с водородом. Состав газовых смесей определяли с помощью хроматографов (H_2 , O_2 , N_2), газоанализатора водорода и влагомера. На контакты нагревательного элемента подавали ток от стабилизированного источника питания. Амперметром измеряли силы тока через нагревательный элемент. С выходов λ -зонда измеряли э.д.с.

Согласно (1.7), теоретически э.д.с. на воздухе равна нулю, однако на практике наблюдается так называемая паразитная э.д.с. Предварительно для каждого λ -зонда определили паразитную э.д.с. на воздухе при разных напряжениях на нагревателе λ -зонда $U_{вх} = 9 - 15,5$ В и разных расходах воздуха. Для каждого λ -зонда определили тот диапазон напряжений на нагревателе, при котором паразитной э.д.с. минимальна, а также выбрали диапазон расходов воздуха, при котором паразитная э.д.с. не зависит от расхода.

Результаты определения паразитной э.д.с. показали, что

эта э.д.с. может достигать по абсолютной величине нескольких десятков милливольт, поэтому ее необходимо учитывать при измерениях состава газовой среды λ -зондом с газом сравнения — воздухом;

действительная э.д.с. равна разности (с учетом знака) между измеряемой э.д.с. и паразитной э.д.с. на воздухе;

для исследованных образцов паразитная э.д.с. имеет отрицательный знак для всех типов λ -зондов;

паразитная э.д.с. существенно отличается по величине для разных образцов λ -зондов даже одной и той же марки, таким образом она является индивидуальной характеристикой и должна определяться для каждого зонда отдельно;

паразитная э.д.с. слабо зависит от расхода воздуха через λ -зонд в диапазоне 0,14 — 1,1 л/мин.

Эффективную температуру электролита λ -зонда определяли на газовой смеси азота с воздухом. Содержание свободного кислорода в газовой смеси варьировали от 1 до 10 об. % изменением соотношения азот/воздух. Температуру рассчитывали по формуле (1.12), используя экспериментальные данные: э.д.с. λ -зонда с учетом паразитной э.д.с. и содержание свободного кислорода в смеси азота с воздухом, измеренное газовым хроматографом либо рассчитанное по э.д.с. эталонного электрохимического датчика с известной температурой:

$$t_{\lambda} = \frac{-E_{\lambda}}{(\ln p_{O_2} + 1,556)0,02154}. \quad (1.12)$$

Эффективную температуру электролита определяли при постоянном напряжении на нагревателе для разных расходов газа. Результаты определения температуры электролита приведены на рис. 3 — 6.

По результатам исследований можно сделать вывод, что эффективная температура электролита:

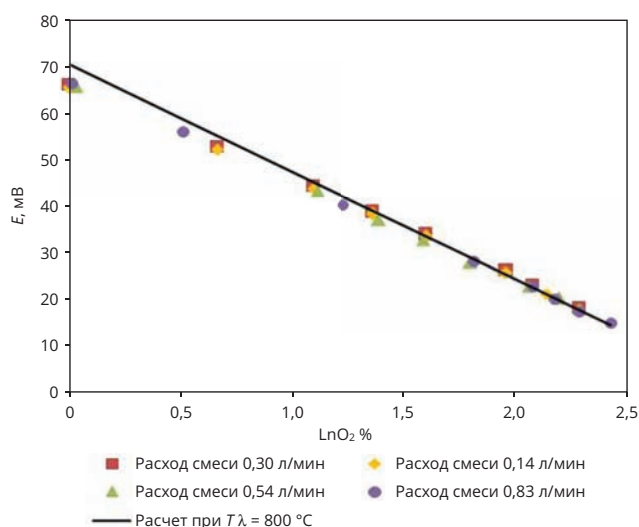


Рис. 3. Зависимость $E_{\lambda} = f(\ln O_2 \%)$ для λ -зонда № 1 фирмы Bosch. Точки — эксперимент для разных расходов смеси, напряжение на нагревателе зонда 15,5 В, линия — расчет по формуле (1.12) при $t_{\lambda} = 800$ °C

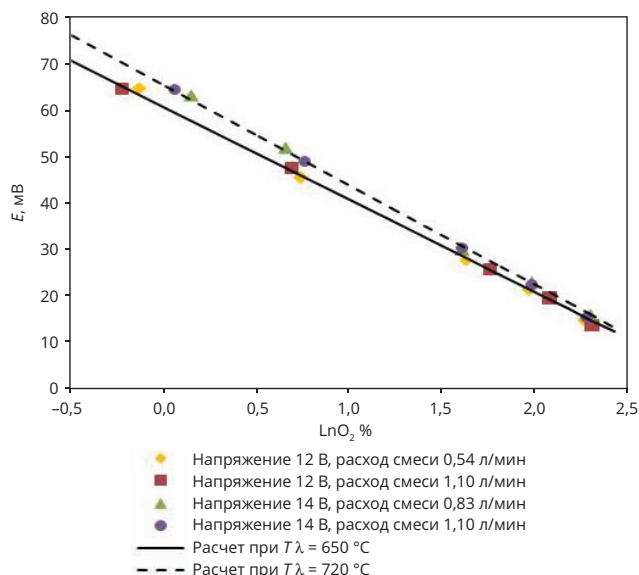


Рис. 4. Зависимость $E_{\lambda} = f(\ln O_2 \%)$ для λ -зонда № 3 фирмы BOSCH. Точки — эксперимент для разных расходов смеси на напряжениях на нагревателе, линии — расчет по формуле (1.12) при $t_{\lambda} = 650$ и 720 °C

может варьироваться от 400 до 820 °C для разных типов зондов и при разных напряжениях на нагревателе;

существенно зависит от напряжения на нагревателе зонда и слабо зависит от расхода анализируемого газа в диапазоне 0,54 — 1,1 л/мин;

может различаться по показаниям разных зондов одного типа, т. е. является индивидуальной характеристикой λ -зонда.

Методика выявления качества электролита λ -зонда для использования его при определении углеродного потенциала печи и эндогенератора. Прямым методом является сравнение значений углеродного потенциала, рассчитанного по показаниям зонда и эксперимен-

Результаты сравнения значений H_2O/H_2 , определенных с помощью λ -зонда и с помощью газоанализаторов для разных составов азото-водородного газа

Режим	Хроматограф H_2 , об. %	Влагомер ИВТМ-7		По данным газохрома и влагомера		λ -зонд		
		H_2O т. р.	H_2O , об. %	H_2O/H_2 , об. %	$E_{теор}$, мВ	E_{λ} , мВ	$\Delta E = E_{теор}^{*1}$, мВ	H_2O/H_2 , об. % ^{*2}
1	5,0	-21	0,093	0,0186	1158	1143	15	0,0184
2	10,0	-21	0,093	0,0093	1184	1168	16	0,0093
3	21,0	-20	0,102	0,0049	1208	1193	15	0,0047
4	30,6	-20	0,102	0,0033	1222	1205	17	0,0034
5	40,0	-20	0,102	0,0026	1232	1215	17	0,0026
6	40,9	-21	0,093	0,0023	1236	1220	16	0,0023
7	30,2	-22	0,084	0,0028	1228	1215	13	0,0026
8	20,4	-23	0,076	0,0037	1218	1203	15	0,0036
9	10,4	-23	0,076	0,0073	1193	1178	15	0,0071
10	5,2	-23	0,076	0,0147	1167	1155	12	0,0133
11	5,2	-25	0,063	0,0120	1174	1164	10	0,0104
12	10,4	-25	0,063	0,0060	1200	1189	11	0,0053
13	21,0	-25	0,063	0,0030	1226	1213	13	0,0027
14	30,6	-26	0,057	0,0019	1243	1227	16	0,0019
15	39,8	-26	0,057	0,0014	1253	1234	19	0,0016
16	6,0	-18	0,123	0,0205	1155	1137	18	0,0217
17	39	-14	0,180	0,0046	1210	1197	13	0,0042
18	39	-18	0,123	0,0032	1224	1207	17	0,0032
19	39	-21	0,093	0,0024	1234	1218	16	0,0024
20	39	-21	0,093	0,0024	1234	1218	16	0,0024
21	39	-21	0,093	0,0024	1234	1218	16	0,0024
22	38,6	-19	0,112	0,0029	1227	1209	18	0,0031
23	39	-15	0,164	0,0042	1213	1198	15	0,0041
24	30	-22	0,084	0,0028	1228	1216	12	0,0025
25	30,3	-21	0,093	0,0031	1225	1212	13	0,0028
26	30,3	-19	0,112	0,0037	1218	1203	15	0,0036
27	31,2	-15	0,164	0,0053	1205	1192	13	0,0049
28	22	-24	0,069	0,0032	1224	1207	17	0,0032
29	22	-22	0,084	0,0038	1217	1204	13	0,0035
30	21,6	-20	0,102	0,0047	1209	1191	18	0,0050
31	21,2	-16	0,149	0,0070	1194	1179	15	0,0069
32	11,2	-23	0,076	0,0068	1195	1181	14	0,0066
33	11	-22	0,084	0,0077	1191	1174	17	0,0079
34	11	-20	0,102	0,0093	1184	1165	19	0,0101
35	10,8	-17	0,136	0,126	1173	1151	22	0,0148
36	6,2	-23	0,076	0,0123	1174	1157	17	0,0126
37	6,2	-22	0,84	0,0136	1170	1151	19	0,0148
38	6,2	-19	0,112	0,0181	1160	1139	21	0,0205

*1 Поправка к показаниям зонда; *2 Расчет по (1.11) с учетом поправки $\Delta E_{cp} = 15,8$ мВ.

тально определенного методом фольговой пробы, однако метод фольговой пробы обладает рядом недостатков:

не всегда удастся поместить фольгу в рабочее пространство анализируемой атмосферы (например, в эндогенераторах);

углеродный потенциал, рассчитанный по показаниям λ -зонда, зависит не только от качества электро-

лита, но и от точности измерения температур печи и датчика;

этот метод не является оперативным, так как определение углеродного потенциала методом фольговой пробы требует 30 – 60 мин выдержки фольги в печи.

Так как весь расчет углеродного потенциала по показаниям λ -зонда основан на измерении кислородного потенциала атмосферы в условиях равновесия реак-

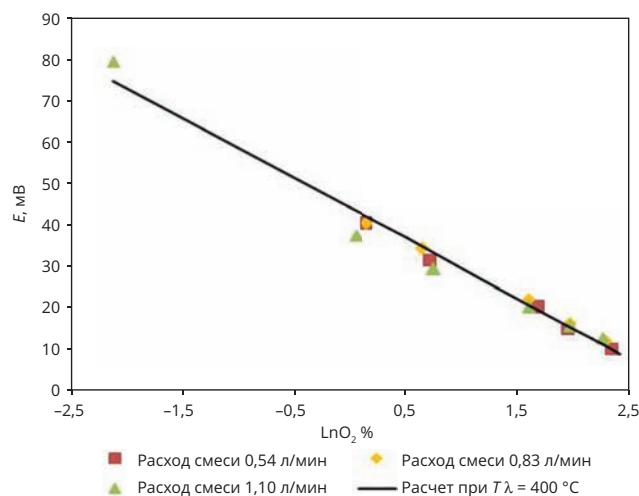


Рис. 5. Зависимость $E_{\lambda} = f(\ln O_2 \%)$ для λ -зонда фирмы NGK. Точки — эксперимент для разных расходов смеси, напряжение на нагревателе зонда 14 В, линия — расчет по формуле (1.12) при $t_{\lambda} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

ции (1.9) либо реакции (1.12), то в качестве методики определения качества электролита может быть использован метод сравнения состава газа, рассчитанного по показаниям λ -зонда и экспериментально определенного эталонными газоанализаторами для смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ либо $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Нами была опробована методика с использованием смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с инертным газом — азотом. Для обеспечения состава газа с разным соотношением $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ смешивали в разном соотношении баллонный азот с баллонным водородом и пропускали через высокотемпературный эталонный электрохимический датчик. При этом кислород (~ 1 %) в баллонном азоте реагировал с баллонным водородом с образованием воды до равновесия при температуре эталонного датчика. Далее газ, содержащий H_2 , H_2O и N_2 , подавали последовательно на последовательно соединенные по газовой магистрали λ -зонды и на газоанализатор-влажномер ИВТМ-7, параллельно газ подавали на газоанализатор водорода. Кроме того, содержание водорода в смеси периодически определяли с помощью хроматографа.

Методика заключалась в сравнении содержания $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, рассчитанного по показаниям λ -зонда, с экспериментально измеренным газоанализатором водорода и влажмера. При расчетах считали температуру λ -зонда равной эффективной температуре, определенной ранее.

Были проведены исследования для двух λ -зондов: фирмы Bosch и полученного для проверки от завода УЗПС, без указания фирмы-изготовителя. Результаты показали, что для λ -зонда фирмы Bosch значения э.д.с. значительно ниже теоретических, соответствующих измеряемым концентрациям водорода и водяных паров в газе, разность составляла от 14 до 61 мВ, при

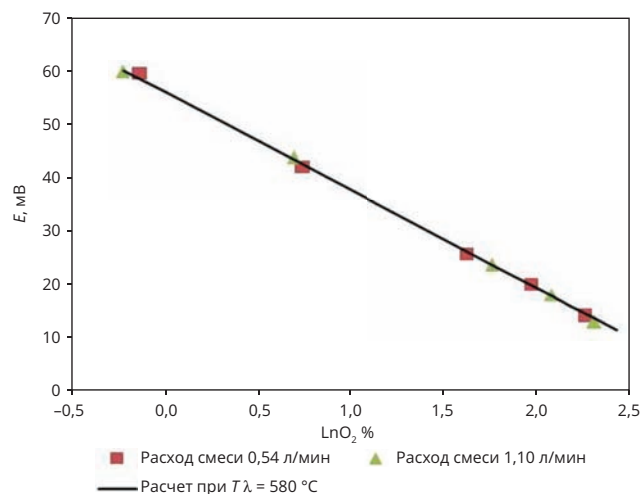


Рис. 6. Зависимость $E_{\lambda} = f(\ln O_2 \%)$ для λ -зонда от завода УЗПС. Точки — эксперимент для разных расходов смеси, напряжение на нагревателе зонда 12 В, линия — расчет по формуле (1.12) при $t_{\lambda} = 580 \text{ }^{\circ}\text{C}$

этом закономерности по разности измеряемой и теоретической э.д.с. обнаружить не удалось.

Результаты в случае λ -зонда, полученного от завода УЗПС, показали, что хотя значения э.д.с. ниже теоретически рассчитанных, соответствующих измеренным концентрациям водорода и водяных паров в газовой смеси, разность э.д.с. достаточно стабильна и составляла от 10 до 23 мВ. Соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, рассчитанное по показаниям λ -зонда, отличается от измеренного с помощью газоанализаторов не более чем на 15 % (таблица). Анализ данных позволяет сделать вывод о возможности использования данного датчика для контроля углеродного потенциала.

Таким образом, предложенная методика вполне пригодна для выявления качества λ -зонда при его использовании в качестве датчика определения углеродного потенциала газовой среды печи или эндогенератора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика экспериментального определения эффективной температуры электролита λ -зонда и выявления качества электролита λ -зонда при использовании его для контроля углеродного потенциала среды печи в ходе термической и химико-термической обработки стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ellis T. // JJSJ. 1968. Vol. 201. P. 582.
2. Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. — М.: Металлургия, 1984. — 205 с.
3. Технология термической обработки стали / пер. с нем.: под ред. М. А. Бернштейна. — М.: Металлургия, 1981. — 608 с.

На правах рекламы

Контактная информация

Данная статья опубликована в журнале Сталь № 5, 2020 г., посвященном 90 летнему юбилею научно-исследовательского института металлургической теплотехники ОАО «ВНИИМТ». Институт ВНИИМТ предлагает эффективные технологии переработки металлургического сырья и энергоэффективные печные агрегаты, горелочные устройства для металлургии и машиностроения.

Если Вас заинтересовала информация, представленная в данной статье, Вы можете обратиться по следующим координатам.

ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники»
(ОАО «ВНИИМТ»).

620137, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, д. 16

Генеральный директор

Зайнуллин Лик Анварович

Тел. +7 (343) 374-03-80

Факс.: +7 (343) 374-29-23

Email: aup@vniimt.ru

www.vniimt.ru