

Байнов И.Н., Волков А.Н., Вьлков А.И., Калякин А.С., Шишкин А.В.

## РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗАДАННОГО СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ СМЕСИ Ar+O<sub>2</sub> В ГЕРМЕТИЧНОМ ПЕРЧАТОЧНОМ БОКСЕ

*Аннотация.* Описаны принципы работы электрохимических устройств измерения и изменения концентрации кислорода в газовой смеси. Рассмотрен метод регулирования концентрации кислорода в газовой смеси. Разработан электрохимический комплекс, позволяющий контролировать и поддерживать заданную концентрацию кислорода в инертных газовых смесях, в частности, Ar+O<sub>2</sub>, в герметичном перчаточном боксе. Определены параметры оптимальной работы разработанного комплекса. Показано, что данный газовый комплекс позволяет снижать концентрацию кислорода до  $3,0 \cdot 10^{-18}$  %.

*Ключевые слова:* комплекс, поддержание, контроль, содержание, концентрация, кислород, газ, смесь, аргон, бокс.

*Abstract.* The principles of operation of electrochemical devices for measuring and changing the concentration of oxygen in a gas mixture are described. A method for controlling the concentration of oxygen in a gas mixture is considered. An electrochemical complex has been developed that allows you to control and maintain a given oxygen concentration in inert gas mixtures, in particular Ar+O<sub>2</sub>, in a sealed glove box. The parameters of the optimal operation of the developed complex are determined. It is shown that this complex allows to reduce the oxygen concentration in the mixture to  $3,0 \cdot 10^{-18}$  %.

*Keywords:* maintaining, control, content, concentration, oxygen, gas, mixture, argon, box.

### Введение

В настоящее время активно ведутся работы в области переработки отработавшего ядерного топлива. Данная переработка включает в себе несколько последовательных этапов, одним из которых является пирохимический передел, в котором многие технологические операции необходимо проводить в инертной атмосфере, а именно, как показывает практика, в герметичном боксе, заполненном аргоном.

Следовательно, возникает необходимость в системе устройств постоянного или мгновенного определения концентрации и минимизации содержания кислорода в газовых смесях и метод поддержания заданной концентрации последнего.

Данная работа посвящена разработке и определению параметров газового комплекса, основанного на вышеперечисленных устройствах и методе, позволяющего производить отчистку инертных газовых смесей от кислорода.

## Методика исследования

Наибольшее распространение для измерения концентрации оксидных ионов получили устройства, основанные на твердооксидных электрохимических ячейках, а именно, электрохимические кислородные сенсоры, работа которых основана на потенциометрическом методе [1-3]. Основа сенсора представляет из себя твердооксидный электролит, а именно, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Данные устройства применяются с использованием кислородных электродов, нанесенных на электролит.

Кислородные электроды, используемые в настоящих устройствах, представляют собой благородный металл, а именно, платину, находящийся в атмосфере с определенной концентрацией кислорода, при контакте с которой на электроде реализуется процесс восстановления газообразного кислорода и потенциал его зависит от парциального давления кислорода  $p_{O_2}$ , активности ионов кислорода  $a_{O_2^-}$  и температуры  $T$  в соответствии с уравнением Нернста (1).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\sqrt{p_{O_2}}}{a_{O_2^-}} \right), \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/моль·К);  $F$  – число Фарадея ( $F = 96485,332$  Кл/моль);  $n$  – число электронов реакции [4-7].

Потенциометрия, или потенциометрический метод анализа, относится к равновесным методам электрохимического анализа. Потенциометрические методы анализа основываются на измерении электродвижущей силы электрохимической ячейки согласно следующему уравнению (2) [8-14].

$$E = E_{\text{анализир.газ}} - E_{\text{эталон.газ}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{анализир.газ}}$  – потенциал измерительного электрода,  $E_{\text{эталон.газ}}$  – потенциал эталонного электрода.

На рисунке 1а представлена принципиальная схема электрохимической ячейки кислородного сенсора на которой анализируемый газ подается в камеру с измерительным электродом, а на эталонный электрод подают газ с известным парциальным давлением кислорода, а именно, воздух, где 1 – камера с анализируемым газом, 2 – камера с эталонным газом, 3 – корпус, 4 – измерительный электрод, 5 – твердый электролит, 6 – эталонный электрод.

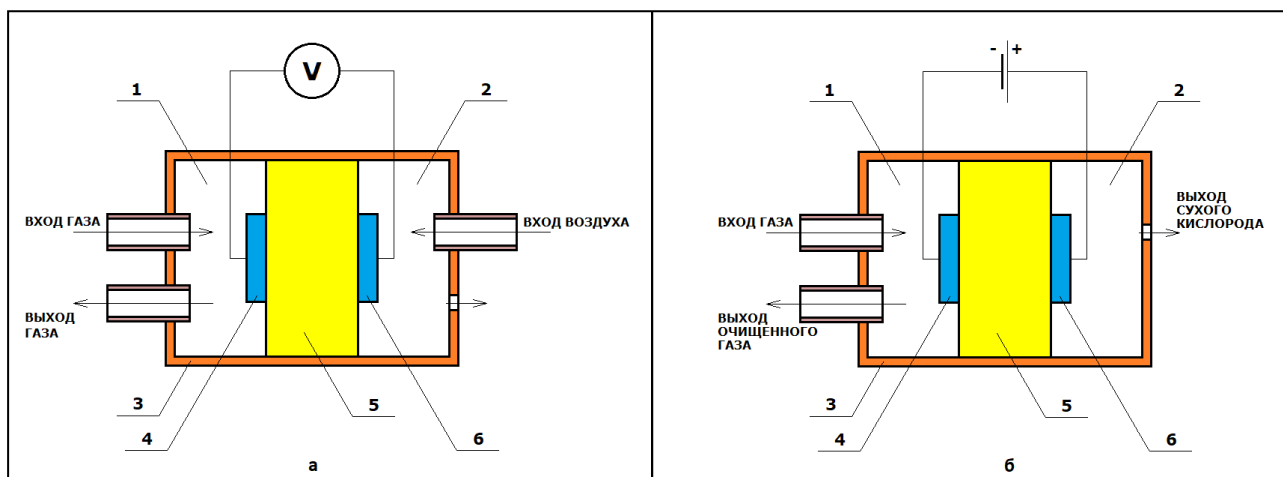


Рисунок 1 – Принципиальные схемы электрохимического кислородного сенсора (а) и электрохимического кислородного насоса (б)

Электрохимическая цепь твердоэлектролитного потенциометрического сенсора имеет следующий вид:

анализируемая среда – Me/твердый электролит/Me – эталонная среда.

При температурах 600 °С и выше, YSZ обладает достаточной величиной кислородно-ионной проводимости, чтобы между платиновыми электродами генерировалось ЭДС, величина которого зависит от отношения парциальных давлений кислорода в газе сравнения  $p_1$  и в анализируемой среде  $p_2$  согласно видоизмененному уравнению Нернста (3).

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right). \quad (3)$$

С учетом того, что парциальное давление оксидных ионов прямопропорционально их концентрации в газовой смеси, то данное уравнение также можно записать в виде соотношения (4).

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_1}{C_2} \right), \quad (4)$$

где  $C_1$  – концентрация кислорода в газе сравнения;  $C_2$  – концентрация кислорода в анализируемой среде.

Проводимость оксидных ионов происходит следующим образом: молекула кислорода адсорбируется на пористом электроде, после чего, в процессе электролиза на границе электрод/электролит происходит разложение молекулы на атомы, которые передают заряд отрицательному электроду и, будучи ионами кислорода, двигаются сквозь кристаллическую решетку

газоплотного электролита, на обратной стороне которого получают заряд с положительного электрода, превращаясь в атомы, которые рекомбинируют до молекул кислорода и десорбируются в среду.

В качестве устройства для изменения парциального давления оксидных ионов можно использовать кислородный насос, основой которого является твердооксидный электролит, аналогичный используемому в кислородном сенсоре.

Конструктивно ячейка кислородного насоса схожа с ячейкой кислородного сенсора, что представлено на рисунке 1б, где 1 – камера с очищаемым газом, 2 – камера с кислородом, 3 – корпус, 4 – катод, 5 – твердый электролит, 6 – анод. Различия заключаются в том, что разность потенциалов возникает не из разности парциальных давлений или концентраций кислорода по обе стороны от твердооксидной электролитической мембраны, а подается извне посредством источника постоянного напряжения.

Таким образом, электроды становятся катодом и анодом. При подаче в камеру газа, содержащего кислород, последний мигрирует через твердый электролит в противоположную камеру и обедняет исходный газ [15-19].

На основании вышеизложенных теоретических сведений были разработаны и изготовлены два электрохимических сенсора и один электрохимический насос.

Твердооксидные электролиты были выполнены в виде газоплотных пробирок YSZ диаметром 8,0 мм, толщиной стенки 0,5 мм. Электроды были выполнены в виде тонких газопроводящих покрытий из пористой платины, нанесенной с обеих сторон мембран, а токосъёмники – в виде платиновых проволок диаметром 0,3 мм. Как кислородные сенсоры, так и кислородный насос были смонтированы в электропечи.

Для определения параметров кислородного насоса, основанного на твердооксидном электролите, были построены следующие зависимости для инертного газа (азота) и воздуха:

- выходной концентрации кислорода в газовой смеси от напряжения, подаваемого на электролит;
- выходной концентрации кислорода в газовой смеси от напряжения, подаваемого на электролит, при различных значениях наводимого расхода газа;
- выходной концентрации кислорода в газовой смеси от напряжения, подаваемого на электролит, при различных значениях температуры печи насоса.

Система, используемая для определения параметров насоса, состоит из последовательно соединенных источнике анализируемой газовой смеси (в

случае с азотом – баллон, а в случае с воздухом – мембранный компрессор), регуляторе расхода газа, кислородном насосе и кислородном сенсоре [20-25].

После определения концентрации ионов кислорода в анализируемой смеси последняя выбрасывается в атмосферу.

Первоначально были определены и проанализированы зависимости концентрации кислорода после откачки последнего из газовой смеси от напряжения, подаваемого на кислородный насос. Температура печи, в котором расположен электрохимический кислородный насос, была установлена на отметке в 750 °С, в то время как массовый расход смеси равнялся 3,0 л/ч. Результаты исследования для случая азота представлены на рисунке 2а, а для воздуха – на рисунке 2б.

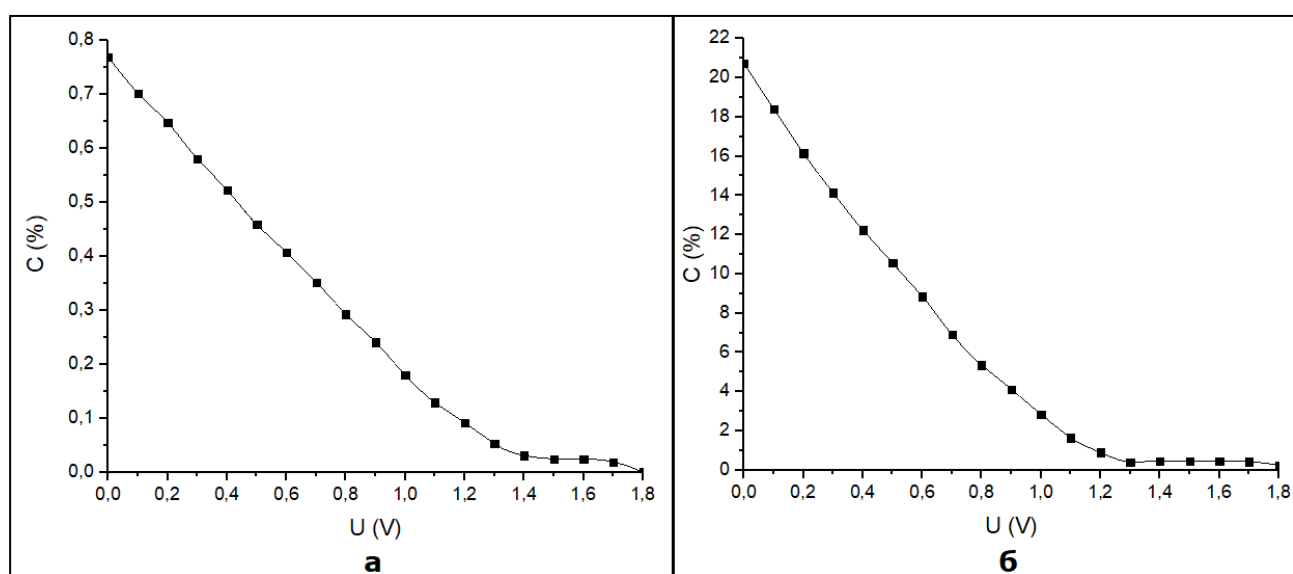


Рисунок 2 – Зависимости концентрации кислорода в азоте (а) и воздухе (б) после откачки от напряжения, подаваемого на насос

При откачке оксидных ионов из азота при исходной концентрации кислорода в газе равном  $7,7 \cdot 10^{-1}$  % с увеличением напряжения подаваемого на насос до 1,8 В концентрация кислорода в газе на выходе значительно уменьшается до  $8,3 \cdot 10^{-10}$  %. При откачке кислорода из воздуха при напряжении, подаваемом на насос, равном 1,8 В на выходе образовывалась газовая смесь азот-кислород с концентрацией кислорода  $2,5 \cdot 10^{-1}$  % при начальном значении, равном 20,7 %.

Для определения степени откачки кислорода в зависимости от потока газа были произведены измерения при изменении расхода азота и воздуха от 1,2 л/ч до 4,8 л/ч. Температура печи кислородного насоса оставалась неизменной и равной 750 °С.

При анализе зависимостей были сделан вывод, что с увеличением расхода смеси остаточное содержание кислорода также растет. При использовании азота в роли анализируемого газа при расходе, равном 1,2 л/ч, концентрация кислорода в смеси удается снизить с  $7,7 \cdot 10^{-1}$  % до  $5,6 \cdot 10^{-10}$  %, а при расходе, равном 4,8 л/ч, только до  $0,2 \cdot 10^{-1}$  %. В случае воздуха при тех же значениях расхода концентрации на выходе насоса равняются  $2,4 \cdot 10^{-2}$  % и 1,5 % соответственно.

Из результатов видно, что с увеличением расхода смеси остаточное содержание кислорода увеличивается непрямопропорционально, вследствие чего увеличение расхода газа в пользу ускорения очищения заданного объема смеси является нецелесообразным, так как предполагает увеличение остаточного кислорода в смеси на порядки.

При определении зависимости степени откачки кислорода от температуры печи, в которой расположен кислородный насос, измерялась концентрация оксидных ионов после откачки в азоте и воздухе при температурах от 725 °С до 775 °С. Расход газовых смесей удерживался в значении 3,0 л/ч.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в исследуемом температурном диапазоне остаточное содержание кислорода уменьшается с ростом температуры. При сравнении двух зависимостей с различной концентрацией кислорода в первоначальных смесях видно, что при малой концентрации оксидных ионов в исходном газе, остаточное содержание кислорода практически перестает зависеть от температуры.

При температуре, равной 775 °С, концентрация в азоте снижается до  $5,5 \cdot 10^{-11}$  % в то время как при 725 °С концентрация оксидных ионов удается снизить только до  $4,1 \cdot 10^{-6}$  %. В случае с воздухом при изменении температуры печи кислородного насоса минимальным полученным значением концентрации оказалось  $6,3 \cdot 10^{-2}$  % при 775 °С, а максимальным –  $7,6 \cdot 10^{-1}$  % при 725 °С.

### **Результаты и обсуждение**

Для проведения исследований был разработан электрохимический комплекс для поддержания и контроля заданного парциального давления кислорода в газовой смеси  $\text{Ar} + \text{O}_2$  в герметичном печаточном боксе.

Электрохимический комплекс вместе с боксом представляет собой замкнутую газовую систему, состоящую из следующих элементов, последовательно соединенных трубками (порядок перечисления элементов в тексте совпадает с порядком их расположения в установке по ходу движения газа):

- герметичный перчаточный бокс (1), содержащий смесь инертного газа и кислорода;
- электрохимический кислородный сенсор (2), измеряющий концентрацию кислорода на выходе из бокса;
- циркуляционный компрессор (3), реализующий поток газа;
- осушитель (4);
- регулятор расхода газа (5), задающий величину потока в комплексе;
- электрохимический кислородный насос (6), предназначенный для очистки газовой смеси от кислорода;
- электрохимический кислородный сенсор (7), измеряющий концентрацию кислорода после откачки кислорода из газовой смеси, то есть перед подачей смеси обратно в бокс.

Схема комплекса представлена на рисунке 3.

Температура печи (8), в которой расположены сенсоры, поддерживается с помощью отдельного блока терморегулятора (9). Регулятор расхода газа (5) контролируется отдельным блоком управления (11). Задаваемая температура печи (10), в которой находится кислородный насос, и напряжение, поддерживаемые на насосе, а также значения с сенсоров принимаются блоком автоматизации (12) и передаются на персональный компьютер (ПК).

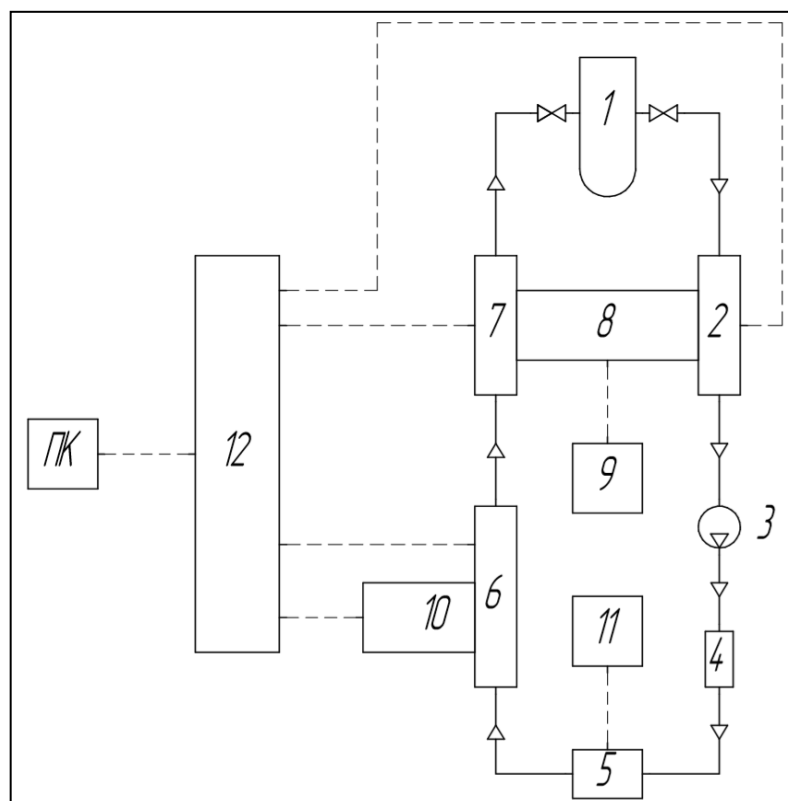


Рисунок 3 – Газовая функциональная схема разработанного комплекса

Парциальное давление данного газа в герметичном перчаточном боксе (1) фиксируется кислородным сенсором (2). В целях предотвращения образования в среде водорода в ходе очистки, перед попаданием в кислородный насос (6) газовая смесь проходит через осушитель (4). Далее на кислородном насосе происходит откачка оксидных ионов из контролируемой газовой смеси в атмосферу. Перед тем, как очищенный газ поступает обратно в бокс, результирующее парциальное давление кислорода в смеси фиксируется сенсором (7). Таким образом, осуществляется непрерывный оперативный контроль газа на выходе из бокса и на входе в него.

Исследования системы проводились с использованием перчаточного бокса при циркуляции анализируемого газа, в ходе которой смесь непрерывно циркулировала через систему. В данных исследованиях в виде рабочего газа использовался аргон, а значения напряжений, подаваемых на кислородный насос, варьировались от 0,8 В до 1,8 В. Температура печи кислородного насоса составляла оптимальное значение, полученной ранее, а именно – 750 °С. Аналогичным образом массовый расход смеси был установлен на отметке, соответствующей 4,8 л/ч. Исследуемые характеристики аналогичны определенным ранее при однократной очистке.

Итоговая зависимость концентрации кислорода на выходе насоса от напряжения, подаваемого на последний, представлена на рисунке 4, откуда видно, что и при крайне низких значениях концентрации кислорода в газовой смеси вид зависимостей остается неизменным. При первоначальной концентрации кислорода в смеси равной  $2,3 \cdot 10^{-1}$  % с увеличением напряжения до 1,8 В содержание кислорода уменьшается до  $7,2 \cdot 10^{-19}$  %.

Также из зависимостей, в которых происходили изменения расхода газовой смеси и температуры печи кислородного насоса, видно, что, как и в случае со смесями с большим содержанием кислорода, с увеличением расхода смеси остаточное содержание кислорода увеличивается (минимальное значение концентрации оказалось равным  $6,0 \cdot 10^{-23}$  % при расходе равном 3,0 л/ч, а максимальным –  $5,5 \cdot 10^{-18}$  % при 6,6 л/ч), а в исследуемом температурном диапазоне остаточное содержание кислорода уменьшается с ростом температуры (при 775 °С, концентрация оксидных ионов в смеси снижается до  $8,1 \cdot 10^{-19}$  % в то время как при 725 °С – до  $1,4 \cdot 10^{-18}$  %) аналогично ситуации с исследованием характеристик кислородного насоса.

При исследовании содержания кислорода в аргоне путем многократного пропускания последнего через изучаемую систему и «перемешивания» его в герметичном перчаточном боксе, были получены следующие результаты – при напряжении, подаваемом на насос, в диапазоне от 1,5 В до 1,6 В, расходе газа,



равном 4,8 л/ч и температуре печи кислородного насоса, равной 750 °С, концентрация кислорода в газовой смеси после очистки на насосе составила  $6,3 \cdot 10^{-20}$  %, а содержание кислорода после бокса составило  $3,0 \cdot 10^{-18}$  %.

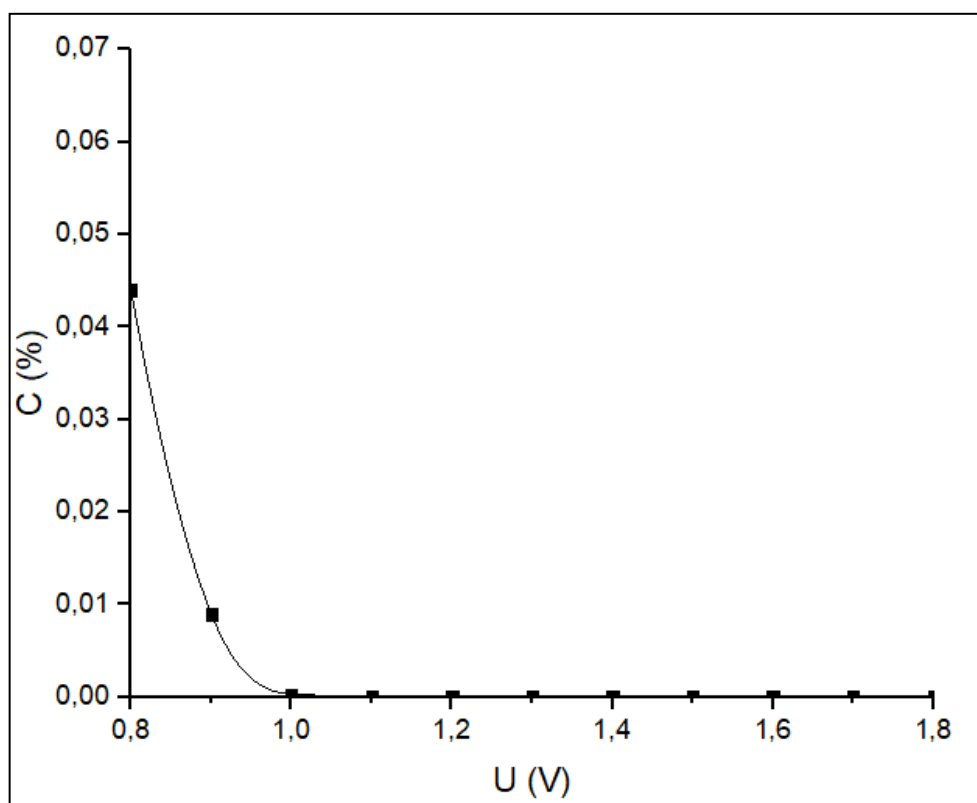


Рисунок 4 – Зависимости концентрации кислорода в аргоне после многократной откачки от напряжения, подаваемого на насос

Очевидно, что при увеличении времени циркуляции газовой смеси содержание кислорода в ней будет постепенно уменьшаться до достижения стационарного состояния. Данное состояние является следствием суммирования двух противоположных по действию факторов: натекания кислорода извне и откачки кислорода изнутри.

### Заключение

1. Произведен анализ принципов работы электрохимических кислородных устройств, основанных на твердооксидных электролитах, разработаны рекомендации к условиям работы данных устройств.

2. Определены параметры работы электрохимического кислородного насоса, обеспечивающие следующие основные технические характеристики:

- расход исходной газовой смеси до 4,8 л/ч;
- температура печи кислородного насоса порядка 750 °С.

3. Разработан и собран электрохимический комплекс для поддержания и контроля заданного парциального давления в герметичном печаточном боксе и определены его основные зависимости концентрации кислорода от подаваемого напряжения. Показано, что разработанный комплекс способен уменьшить концентрацию кислорода в печаточном боксе вплоть до  $3,0 \cdot 10^{-18} \%$ .

Таким образом, разработанный электрохимический комплекс позволяет точно и корректно контролировать все необходимые параметры, а именно, содержание кислорода на выходе из и на входе в бокс; напряжение, подаваемое на кислородный насос; ток, протекающий через насос; расход газовой смеси и температуры печей насоса и сенсоров для высокоточного постоянного поддержания и контроля заданного содержания кислорода в газовой смеси аргона и кислорода в герметичном печаточном боксе.

### *Библиографический список*

1. Etsell T. The determination of oxygen in gas mixtures by electromotive force measurements using solid oxide electrolytes / T. Etsell, S. Flengas // Metallurgical and Materials Transactions. – 1972. – Vol. 3. – P. 27–36.
2. Agrawal Y. K. The Control of Oxygen Activities in Argon-Oxygen Mixtures by Coulometric Titration / Y. K. Agrawal, D. W. Short, R. Rapp. – DOI 10.1149/1.2401815 // Journal of the Electrochemical Society. – 1974. – Vol. 121, Is. 3. – P. 354–360.
3. Fouletier J. Measurement and regulation of oxygen content in gases using solid electrolyte cells / J. Fouletier, G. Vitter, M. Kleitz // Journal of Applied Electrochemistry. – 1975. – Vol. 5, Is. 2. – P. 111–120.
4. Zoski C. Handbook of Electrochemistry / C. Zoski. – Amsterdam : Elsevier Science, 2007. – 935 p.
5. Алабышев А. Ф. Электроды сравнения для расплавленных солей / А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский. – Москва : Metallurgy, 1965. – 131 с.
6. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М. В. Смирнов. – Москва : Наука, 1973. – 247 с.
7. Чергинец В. Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах / В. Л. Чергинец. – Харьков : Ин-т монокристаллов, 2004. – 437 с.
8. Naito K. Control of oxygen partial pressure with stabilized zirconia cell / K. Naito, T. Tsuji, Y. Asakura // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1975. – Vol. 12, Is. 5. – P. 314–319.
9. Газоанализатор дымовых газов / Г. М. Мурзин, Ю. А. Липнин, А. А. Ткачев, Ш. Г. Самигулин // Электрические станции. – 1997. – № 6. – С. 48–50.
10. Твёрдоэлектролитная ячейка для газоанализатора кислорода в дымовых газах / Ю. А. Липнин, Р. Л. Пинхусович, Б. Ф. Кузнецов, Г. М. Мурзин // Приборы. – 2002. – № 2. – С. 54–57.

11. Пат. 2489711 Рос. Федерация, МПК G01N 27/406. Твердоэлектролитный датчик для измерения концентрации кислорода в газах и металлических расплавах : № 2011153216/28 : заявл. 26.12.2011 : опубл. 10.08.2013 / Волков А. Н., Горбова Е. В., Демин А. К. [и др.] ; патентообладатель Ин-т высокотемператур. электрохимии Урал. отд-я Рос. акад. наук. – 4 с.
12. Solid-state electrochemical gas sensors / С. Park, J. Fergus, N. Miura, J. Park, Angi Choi. – DOI 10.1007/S11581-008-0300-6 // Ionics. – 2009. – Vol. 15. – P. 261–284.
13. Pasierb P. Solid-state potentiometric gas sensors-current status and future trends / P. Pasierb, M. Rekas // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2009. – Vol. 13, Is. 1. – P. 3–25.
14. Schulz M. Measurement and control of oxygen partial pressure at elevated temperatures / M. Schulz, H. Fritze, C. Stenzel // Sensors and Actuators. – 2013. – Vol. 187. – P. 503–508.
15. Семчевский А. К. Генератор кислородосодержащих поверочных смесей / А. К. Семчевский, Р. Л. Пинхусович, Б. Ф. Кузнецов // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2005. – № 5. – С. 41–45.
16. Семчевский А. К. Применение твердоэлектролитной ячейки для получения поверочных кислородосодержащих газовых смесей / А. К. Семчевский, В. Я. Бадеников, Б. Ф. Кузнецов // Приборы. – 2006. – № 8 (74). – С. 49–51.
17. Pat. US6096187A. Limit current oxygen concentration detection having oxygen supply/exhaust function : № 6096187 : Filed 22.04.1998 : Date of Patent 01.08.2000 / Tomomichi M., Masayuki T., Syuichi N. – 2 p.
18. Pat. DE10030939A1, МПК G01N 27/419. Pt/Au electrodes for pumping O<sub>2</sub> and process for their manufacture : № 10030939 : Filed 24.06.2000 : Date of Patent 17.01.2002 / Dieter L., Gudrun O., Sabine T.-H. – 2 p.
19. Pat. US6482310B2, . Current control for reference oxygen sensor : № 9/740,355 : Filed 18.12.2000 : Date of Patent 19.11.2020 / Eric D., Richard K., Joseph B. – 2 p.
20. Пат. 2270438 Рос. Федерация, МПК G01N 27/417. Способ измерения парциального давления кислорода : № 2003130942/28 : заявл. 20.10.2003 : опубл. 10.04.2005 / Г. М. Мурзин, Липнин Ю. А., Кудряшов В. П. [и др.] ; заявитель ОАО «Ангар. опытно-конструктор. бюро автоматизи.» – 1 с.
21. Заявка 1784907 СССР, МПК G01N 27/417. Способ измерения парциального давления кислорода : № 89 4764033 : заявл. 05.12.1989 : опубл. 05.12.1989 / Баженов В. Г., Мурзин Г. М., Журавлев В. Е. ; заявитель ОАО «Ангар. опытно-конструктор. бюро автоматизи.» – 1 с.
22. Пат. 2092827 Рос. Федерация, МПК G01N 27/406, G01N 27/409. Устройство для измерения парциального давления кислорода и способ его изготовления : № 95121489/25 : заявл. 29.12.1995 : опубл. 10.10.1997 / Матвеев А. В., Перехожев В. И., Конев В. Н. [и др.] ; патентообладатель «Лазер. диагностика и чистые технологии» науч.-исслед. и конструктор. ин-та энерготехники. – 2 с., ил.

23. Развитие кислородных насосов на твердых оксидных электролитах / Д. А. Лялин, А. И. Груздев, А. С. Липилин [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 10. – С. 51–57.
24. Pat. 2005331339A Japanese, МПК G01N 27/419, G01N 27/409. Oxygen partial pressure control device and recovery method of solid electrolyte for oxygen partial pressure control : № JP2004149281A : Filed 19.05.2004 : Date of Patent 02.12.2005 / Shirakawa N., Ikeda S., Uchida. – 11 p.
25. Pat. US8752059B2 United States, МПК G06F 9/46. Computer data processing capacity planning using dependency relationships from a configuration management database : № 11/692,137 : Filed 27.03. 2007 : Date of Patent 10.06.2014 / Doyle R., Kaminsky D. – 3 p.