

ZrO₂ 固体电解质传感器在燃烧过程最佳控制方面的应用基础

燃烧过程最佳化和可重复控制对于许多工艺技术来说是极为重要的（例如玻璃丝或陶瓷纤维制造，瓷器烧制，从固体或液体燃料中产生能源或天然气，等等），是保证产品高质量和资源高效利用工艺一致性的前提条件。质量保证体系如 ISO 9000 规定的质保文件都要求记录重要的工艺数据。人们需要测量值作为被调参数来控制 and 调节这类设备，而测量值的采集应尽可能实时，气体采样成分范围要大，并且明确属于完全确认的平衡气体。

现在，这类测量数据一般都用 ZrO₂ 固体电解质传感器来获取。齐洛克斯公司开发的各种长度探头都装有这类传感器（不加热或电加热），用于在线检测各类燃烧设备和工艺锅炉等燃烧工况，并提供所需要的信号。此外，齐洛克斯公司也生产其他用途的电加热传感器，如用于分析外部预混合燃料空气混合气或烟气。

固体电解质传感器（= 固体电解质电池）电势分析在燃烧过程控制方面的应用基础是化学、热学和电化学，下面进行详细描述。

含氧量与空气系数 λ

气态、液态或固态燃料进行燃烧需要空气，因此，最好的运算方法是采用空气系数 λ 。

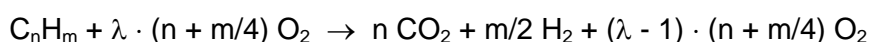
该系数表示燃烧时输入的空气量与所用燃料进行化学换算所需要的空气量之比。空气量可以用容积、重量或物质量来表示（按照燃气法，它们之间存在着公认的比例关系，诸如 m³, kg 或 mol 这些单位构成比例时相互之间可以约分）。采用容积的等式是：

$$\lambda = v(\text{输入的空气量}) / v(\text{化学计算燃烧需要的空气量})$$

如果空气输入过多（空气过剩），表示 $\lambda > 1$ ，如果空气输入太少（空气不足）则表示 $\lambda < 1$ 。采用精确的化学计量法燃烧，该比值是 $\lambda = 1$ 。

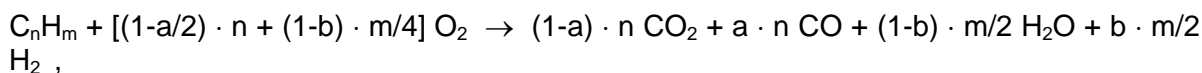
（只有汽车工艺领域该定义有所不同，因为发动机试验台所用的燃油是称重量的，输入的空气量被换算成重量。如果用精确的化学计量法计算纯辛烷燃烧，则空气重量除以燃料重量得出的值为 15.3。）

用成分式 C_nH_m 计算（发动机燃油、天然气、液化气中的）碳氢化合物燃烧，如果氧量过多而完全燃烧，则运用的反应等式是：

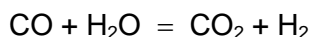


如果燃烧时空气太少（氧量不足），而温度足够高，并且必要时用催化剂保证气体完全平衡，这种情况本质上会从所有的有机物中产生一种混合物，即氮、氢、水蒸气、一氧化碳和二氧化

化碳混合物（就是所谓的水煤气，它产生于煤和水）对氧量不足进行运算的反应等式不仅用 λ , n 和 m 参数，下面的公式更为确切：



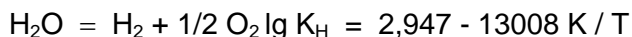
其中 a 值和 b 值取决于 λ 及同温度相关的水煤气平衡状态



固体电解质电池产生的气体电势首先只提供被测气体中的含氧量 $\varphi(O_2)$ 。不过通常还需要测定 λ ，其运算由以下方程式来推导：

$$\lambda_m = \frac{1 + \frac{\varphi(O_2)}{1 + 2V}}{1 - \frac{\varphi(O_2)}{\varphi(O_2)_{Left}}} \lambda_f = 1 - \frac{1}{1 + 2V} \left(\frac{V}{1 + \frac{\varphi(O_2)^{0.5}}{K_C}} + \frac{1}{1 + \frac{\varphi(O_2)^{0.5}}{K_H}} \right).$$

该方程适用于各种 $\lambda > 1$ (贫脂) 和 $\lambda < 1$ (油脂) 碳氢化合物，包含碳氢化合物中的碳 / 氢比例 $V = 2n/m$ 以及热学反应平衡常数：

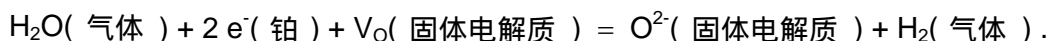


然而，实际情况往往是各种碳氢化合物混合，可燃气体可能还包含氢、一氧化碳和氮。此外，被使用的空气含有湿气和二氧化碳，有助于气体平衡。在相应修改的方程中必须采用中间值 V 。用氮稀释在贫脂范围对 λ 稍有影响，但在油脂范围没有影响，因为各种水煤气成分之间的平衡不取决于压力，因而与水煤气浓度无关。

如果氧量过剩和不足之间发生转换，就要改变 λ 的运算方程式，这是一个特殊问题。精确的解法是，每个测点各种水煤气成分浓度都经过计算，并根据 $\varphi(CO) + \varphi(H_2)$ 是否大于或小于 $2\varphi(O_2)$ 来运用这个或那个方程 (DE 43 23 879)。由 GO Messtechnik 公司开发的软件和变送器可提供无延迟测量结果。

采用固体电解质传感器的气体电势

由 ZrO_2 和 CaO 或 Y_2O_3 组成的混合氧化晶体存在氧离子晶格空穴，高温状态下氧离子可通过晶格空穴迁移。它们因此被称为固体电解质（即固体离子导体）。采用防裂添加剂加固的氧化锆陶瓷体涂有铂层，电极可以利用氧离子空穴 V_O 作出反应：



从氧分子或水气分裂出来的氧原子在铂的表面吸收电子，并迁移到固体电解质氧空穴处，形成氧离子。然而，当电极处于开路，电子和氧离子都不能运动，这个过程就会很快停止。在这种情况下，化学和电在粒子转变中所起的作用是一样的。这里存在着电化学平衡，即动态平衡，虽然发生电极反应，但两个方向速度相同。电流交换密度越大，电极抗干扰灵敏性就越差。

在电化学平衡的情况下，铂或者放出电子，正极带电；或者吸收电子，负极带电。前者在于氧，后者在于氢。

两只氧电极分别处于密封烧制的氧化锆固体电解质内外两侧，两侧存在氧浓差，在电化学平衡的情况下，氧浓度高的一侧正电荷大于氧浓度小的一侧。于是电极之间产生电池电势，两侧电极氧浓差越大，电势就越大。

电池电势与电极两侧的粒子浓度存在着量化关系。1889年，能斯特首次在以他的名字命名的著名公式中解释了这种关系。在电化学热力学中，这种关系可以用粒子的化学电势来推导，粒子参与电池反应（= 电极反应之和），化学电势由能量和熵成分组成。下面的等式适用于化学电势：

$$\mu(\text{O}_2) = \mu(\text{O}_2)' + R \cdot T \cdot \ln p(\text{O}_2).$$

固体电解质有两只氧电极，电极反应只表示氧分压由高到低过渡，电池反应时的化学活动是用克分子游离反应热函 $\Delta_R G$ 来描述的，这里它与化学电势差一样：

$$\Delta_R G = \mu(\text{O}_2)' - \mu(\text{O}_2)'' = R \cdot T \cdot \ln [p(\text{O}_2)'/p(\text{O}_2)''].$$

在等温电池中，两侧的标准电势一样大 $\mu(\text{O}_2)'$ 。 $\Delta_R G$ 相当于最大活动，能够在极其缓慢的电池反应（类似极小电流通过外电路）过程中完成，并且用平衡的电池电势 U_{eq} ，克分子电荷 F （法拉第常数）和电池反应中转换的电子（ O_2 等于 4 个电子）来计算：

$$W_{\text{elektr}} = 4 \cdot F \cdot U_{\text{eq}}.$$

然后用能斯特公式计算平衡的电池电势：

$$U_{\text{eq}} = (R \cdot T / 4 \cdot F) \cdot \ln [p(\text{O}_2)'/p(\text{O}_2)''].$$

在气体电势中，有一只电极处于已知气体之中（基准电极），利用测量 U_{eq} 和 T 来分析测量电极一侧的气体。为此，将 R 和 F 常数插入上面的等式，利用基准电极一侧正常压力下的干燥空气，经换算成对数形式后得出以下数字方程：

$$U_{\text{eq}}/\text{mV} = 0,049606 \cdot T/\text{K} \cdot \lg [0,2093 \cdot 1013,25 \text{ mbar} / p(\text{O}_2)].$$

在实际应用中，通常都以 Vol.-% 来计算 $\varphi(\text{O}_2)$ ，因此，需要将 $p(\text{O}_2) = \varphi(\text{O}_2) \cdot p / 100$ 列入方程式。如果总压力 p 接近正常压力 1013,25 mbar，就用下面的方程进行运算：

$$U_{\text{eq}}/\text{mV} = 0,049606 \cdot T/\text{K} \cdot \lg [20,93 \text{ Vol.-%} / \varphi(\text{O}_2)]$$

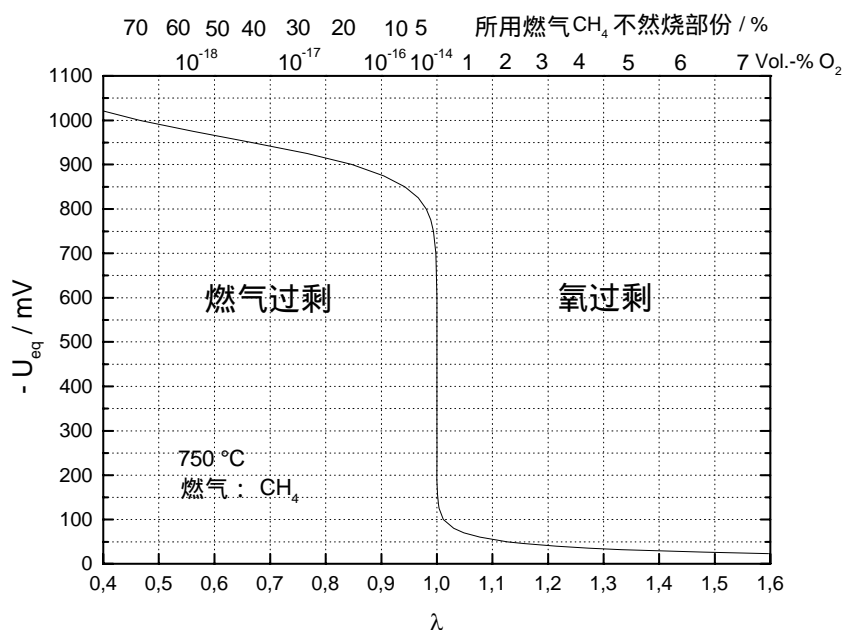
$$\varphi(\text{O}_2)/\text{Vol.-%} = 20,93 \cdot 10^{(U_{\text{eq}}/\text{mV})/(0,049606 \cdot T/\text{K})}$$

在电池电势方程推导时，如测量电极一侧的气体以还原成分为主，标准化学电势并不丢弃。对于这种与浓度无关的多项电池反应，可以用一个能斯特公式来解，例如，一侧电极反应氢和水气，而另一侧电极反应空气，该公式适用的温度范围是 400 至 1000 °C：

$$U_{\text{eq}}(\text{H}_2, \text{H}_2\text{O-Luft})/\text{mV} = -1280,6 + \{ 0,3165 + 0,0992 \cdot \lg [\varphi(\text{H}_2\text{O})/\varphi(\text{H}_2)] \} \cdot T/\text{K} \pm 1.$$

该公式可以计算系数 $Q = \varphi(\text{H}_2\text{O})/\varphi(\text{H}_2)$ ，而该系数是许多工艺过程所需要知道的。如果测量电极形成电池负极，就给电池电势一个负号。

以甲烷燃烧为例，下面的图解表示平衡的电池电势与 λ 、氧浓度和 CH_4 过剩之间的依赖关系：



以上公式和图解所表示的电池电势仅适用于两侧电极等温的电池，齐洛克斯的产品中非常严密地实现了这种等温电池。而机动车领域使用的 λ 探头是不等温的，这种探头的用途主要是为了显示 $\lambda >$ 或 $\lambda <$ 1，不适合精确测定气体电势的要求。

