

ZIROX®-Elektrolysegerät SGM5EL

Applikationsschrift Gasanalyse und Gaspräparation

Einleitung

Die Messung, Einstellung und Kontrolle definierter Sauerstoffdrücke in Gasströmen ist ein originäres Einsatzgebiet der ZIROX®-Elektrolyse- und Messzelle [1].

Die potentiometrische Messung des Sauerstoffpartialdruckes eines zu kontrollierenden Messgases und der elektrolytische Sauerstofftransport werden in einem Festelektrolyt-Modul kombiniert (Abb. 1).

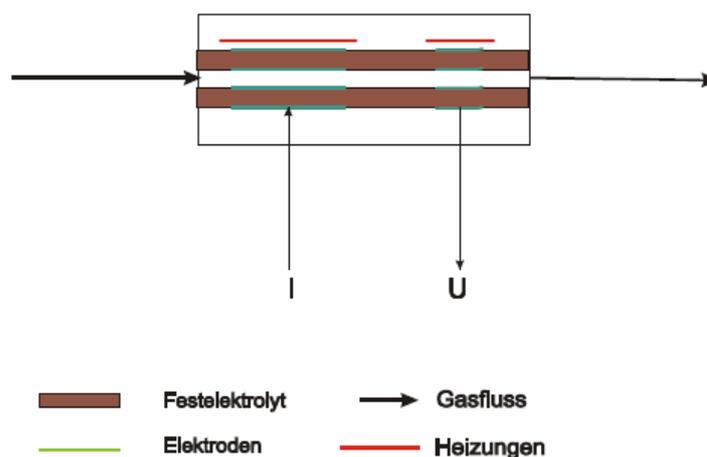


Abb. 1: Schema der Sauerstoffmessung, -kontrolle und -regelung

Daraus ergibt sich eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten. Der Sauerstoff kann in Abhängigkeit von der Dosierstromrichtung in Richtung des Sauerstoffkonzentrationsgradienten oder entgegengesetzt transportiert werden (Sauerstoffdosierung bzw. Sauerstoffherauspumpen). In beiden Fällen müssen Dosierstromgrenzen beachtet werden, die sich aus dem ohmschen Widerstand des Elektrodensystems, sich während der Elektrolyse aufbauenden Elektrodenpolarisationen und den Stabilitätsgrenzen des Festelektrolyten ergeben. Wesentliche Parameter der Dosierzelle sind Elektrodenoberfläche, Zelltemperatur, Ionenleitfähigkeit und Wandstärke des verwendeten Festelektrolyten. Ein (für die ZIROX-Standard-Elektrolysezelle erreichbarer) Dosierstrom von 100 mA ergibt einen Sauerstofffluss von 8,30 µg/s, was bei einem Inertgasstrom von 5 l/h einem Sauerstoffpartialdruck von 418 Pa entspricht. Das heißt, im Zweikomponentensystem Inertgas-Sauerstoff kann man einen entsprechenden Sauerstoffhub erzeugen, wobei die Sauerstoffpartialdruckänderung dem Faradayschen Gesetz folgend dem Dosierstrom streng linear proportional ist.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für das Sauerstoffpumpen, nur dass die erreichbare Pumpleistungsgrenze durch die generierte Gegenspannung eher erreicht wird. Die Dosierstromkontrolle kann unterschiedlich erfolgen (Konstantstrom oder Stromregelung). Die für die im Folgenden skizzierten Anwendungen relevanten Gleichungen sind gesondert zusammengefasst (Anhang 1) und können bei Interesse angefordert werden.

Sauerstoffdosierung mit Konstantstromquelle

Ein konstanter Elektrolysestrom mit entsprechender Polarität (Dosieren oder Pumpen) generiert in einem stationär durch die Zelle fließenden inerten Trägergas konstanter Zusammensetzung einen stromproportionalen Sauerstofffluss und damit eine dem Gasfluss umgekehrt proportionale Sauerstoffkonzentration. Ein im Trägergas vorhandener Sauerstoffgrundgehalt muss bei der Berechnung (Anhang 1, Gleichung 2) berücksichtigt werden.

Sauerstoffdosierung mit Dosierstromregelkreis

Soll ein konstantes Sauerstoffpotential in einem Messgasstrom (eventuell auch bei „Driftverhalten“ in der Trägergaszusammensetzung oder bei Trägergasflussschwankungen) generiert werden, ist es zweckmäßig mit geschlossenem Regelkreis zwischen Dosier- und Messzelle zu arbeiten, wobei ein Zellspannungssollwert (der dem angestrebten Sauerstoffpotential entspricht) als Führungsgröße für die Dosierstromregelung dient.

Messung oxidierbarer Gaskomponenten (Wasserstoff)

Besteht das zu untersuchende Gas aus einem Inertgas-Wasserstoff-Gemisch, so kann diesem Gas ein dem Wasserstoffgehalt äquivalenter Sauerstofffluss zudosiert werden, wobei der Zellspannungssollwert auf den Äquivalenzpunkt (Sauerstoffpartialdruck eines Inertgas-Wasser-Gemisches bei der Messtemperatur) oder auf einen Sauerstoffüberschuss eingestellt werden kann, d. h. In Analogie zu wässrigen Systemen wird der Wasserstoff (oder eine andere oxidierbare Gaskomponente) coulometrisch titriert. Der titrierbare Wasserstofffluss ergibt sich in Analogie zu obiger Betrachtung zu $1,04 \mu\text{g/s}$ oder 836 Pa (bei 5 l/h Gasfluss; siehe auch Anhang 1, Gleichung 7).

Einstellung definierter Sauerstoffpartialdrücke in Inertgas-Redox-Gemischen

Sauerstoffgleichgewichtsdrücke unterhalb der Realisierungsmöglichkeiten durch Inertgas-Sauerstoffmischungen werden durch Gas-Redox-Paare, wie $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO/CO_2 oder $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ erzeugt. Das Redox-Gleichgewicht kann durch Sauerstoffdosierung (oder -pumpen) beeinflusst und gleichzeitig potentiometrisch kontrolliert werden. Oft ist es zweckmäßig, von Inertgas-Redox-Gemischen auszugehen, um den mit Sauerstoffdosierstromänderungen erreichbaren Sauerstoffpotentialhub zu erhöhen.



Kombination von Gasbefeuchtung und Sauerstoffdosierung

Ausgehend von einem Inertgas-Wasserstoff-Gemisch erhält man durch Sauerstoffdosierung ein Inertgas-Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch. Fließt z. B. Argon mit 100 Pa Wasserstoff (ein übliches Prüfgas) durch die Messzelle, kann das Wasserstoff-Wasserdampfverhältnis in diesem Gas im Bereich von etwa 100 bis 0,01 verändert werden, was Sauerstoffdrücken von etwa $2 \cdot 10^{-19}$ Pa bis $3 \cdot 10^{-11}$ Pa bei 750 °C Zelltemperatur entspricht (siehe Anhang 1).

Kombination von Gasbefeuchtung und Sauerstoffpumpe

Aus einem feuchten Inertgasstrom kann ein gewünschter Sauerstofffluss gepumpt und so ein entsprechendes Inertgas-Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch generiert werden, wobei das Wasserstoff-Wasserdampfverhältnis und die Zelltemperatur den Sauerstoffdruck am Messort bestimmt (siehe Formelsammlung). Dabei kann ebenfalls mit konstantem Pumpstrom oder mit Sollspannungsvorgabe gearbeitet werden. Durch Variation des Feuchtegehalts und des Pumpstromes lässt sich der Sauerstoffdruck (bei Messtemperatur) in weiten Grenzen variieren. Die obere Grenze des Feuchtegehaltes ist mit 100 % relative Feuchte bei Raumtemperatur vorgegeben, wenn nicht besondere experimentelle Maßnahmen (z.B. Heizen der Gasleitungen) ergriffen werden.

Feuchtegenerator

Durch Sauerstoffdosierung in ein Inertgas-Wasserstoff-Strom lassen sich definierte Spurenfeuchtegehalte einstellen, die außer für Messaufgaben an Festkörpern auch zur Funktionskontrolle von Feuchtesensoren, die meist vor ihrem Einsatz kalibriert werden müssen, verwendet werden können. Der apparative Aufwand bezüglich Präparation und Trocknung des verwendeten Gasgemisches hängt stark von den angestrebten geringsten Feuchtwerten (Taupunkten) ab. Wird die Festelektrolytzelle im Bypass eines Gasstromes geschaltet, kann der Feuchtegehalt eines Kalibriergases weiter gesenkt werden.

[1] Handbuch SGM5EL, ZIROX Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald

Anhang 1

Verwendete Symbole und Gleichungen

Symbole:

p_{O_2} - Sauerstoffdruck des Messgases

U_Z - Zellspannung der Zelle Z (Z1, Z2, Ze)

(in den Gleichungen hat die Zellspannung für $p_{O_2} < p_{O_2,ref}$ positives Vorzeichen)

I_Z - Dosierstrom der Zelle Z (Z2, Ze)

T - absolute Temperatur

v_{Ar} - Argonfluss in l/h (0° C, 1atm)

v_{Gas} - Gasfluss in l/h (0 °C, 1 atm)

V - Wasserstoff-Wasser-Verhältnis

Gleichungen:

$$\text{Sauerstoff-Dosierleistung: } d_{O_2} = 0,058076 \frac{ml}{As} = 0,20907 \frac{l}{mAh} \dots (1)$$

$$\text{Sauerstoffkonzentration in Vol.-ppm: } c_{O_2} = \frac{209,07}{v_{Ar}} * I \quad (0 \text{ } ^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \dots (2)$$

$$\text{Wasserstoff-Titration: } d_{H_2} = 0,41814 \frac{l}{mAh} \quad (0 \text{ } ^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \dots (3)$$

$$\text{Sauerstoffkonzentration in \%: } \varphi_{O_2} = 20,64 * e^{\left(-46,42 \frac{U}{T}\right)} \dots (4)$$

$$\text{Sauerstoffkonzentration in Vol.-ppm: } c_{O_2} = 206400 * e^{\left(-46,42 \frac{U}{T}\right)} \dots (5)$$

$$\text{Sauerstoffdruck in atm: } p_{O_2} = 20,64 * p_L * e^{\left(-46,42 \frac{U}{T}\right)} \dots (6)$$

(p_L -Luftdruck am Messort in atm)

Wasserstoff-Titration mit Sauerstoffüberschuss:

$$c_{H_2} = \frac{418,14}{v_{gas}} * I - 2 * 206400 * e^{\left(-46,42 \frac{U}{T}\right)} \dots (7)$$

(c_{H_2} in Vol.-ppm, I in mA, v_{Gas} in l/h, U in mV)

Wasserstoff-Wasser-Verhältnis in einem Inertgas-Wasserstoff-Wasser-Gemisch:

$$V_I = \frac{\left(c_{H_2} - \frac{418,14 * I}{v_{gas}}\right)}{\frac{418,14 * I}{v_{gas}} + c_{H_2O(I=0)}} \dots (8)$$

Sauerstoffgleichgewichtsdruck in einem Inertgas-Wasserstoff-Wasser-Gemisch:

$$\ln p_{O_2} = A - \frac{B}{T} - 2 \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \dots (9)$$

(A=13,622, B=59968, p_{O_2} in atm)