



НОВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ. Часть 1. Об особенностях самообразующихся концентрационных элементов

А.А. Калашников (МЭИ)

Некоторые сведения о концентрационных элементах в электрохимии датируются XIX веком. Однако из-за «гонки» за высокими значениями электродвижущей силы (ЭДС) самое широкое распространение в технике получили электрохимические элементы с гальваническими парами и сильными электролитами. Область же применения концентрационных элементов в промышленности на сегодняшний день практически ограничена кондуктометрами, рН-метрами и концентратомерами, которые в основном имеют сложные принципы работы и дорогостоящие конструкции, например, с применением каломельных или водородных электродов и электролитов с диффузионными барьерами.

Вниманию читателей предлагается цикл статей, раскрывающий ряд исследованных особенностей самообразующихся концентрационных элементов и перспективы их использования для решения широкого класса задач в измерительной технике от высокоточного контроля уровня жидкости и регистрации ее протока до метрологического самоконтроля (on-line мониторинга) датчиков и промышленных измерительных каналов в целом.

Статьи подготовлены по результатам научно-исследовательской работы, изначально вызванной практической необходимостью преодоления недостатков известных емкостных и кондуктометрических уровнемеров в электроэнергетике.

В первой статье из цикла представлены результаты многочисленных серий опытов по исследованию свойств концентрационных элементов, которые выполнялись с целью разработки нового принципа измерения уровня проводящих и непроводящих полярных жидкостей, находящихся в однофазном и двухфазном насыщенном состоянии, применительно к условиям атомной и тепловой энергетики. На основе полученных результатов приведен сравнительный анализ возможностей концентрационного принципа измерений уровня и известных промышленных емкостных и кондуктометрических уровнемеров.

Ключевые слова: электрохимический концентрационный элемент, концентрационная ЭДС, измерение полярных жидкостей, измерение уровня.

Введение

С внедрением и развитием программно-технических комплексов в электроэнергетике все большая роль в управлении технологическим процессом стала отводиться автоматизации. Вследствие этого в современных проектах энергоблоков АЭС, ТЭС наблюдается стремительное увеличение числа контуров автоматизации. От стабильности и эффективности работы каналов автоматического контроля всё в большей степени стала зависеть промышленная безопасность.

Выполнение настоящей работы изначально вызвано практической необходимостью исключения ложных срабатываний кондуктометрических и емкостных сигнализаторов уровня жидкости, широко используемых на объектах электроэнергетики РФ. В частности, из опыта пусконаладочных работ и эксплуатации известно:

1) образование пленок воды на электродах кондуктометрического уровнемера является основной причиной его ложных срабатываний. Причем срабатывание в таких случаях продолжается до момента полной просушки или протирки устройства. Это происходит в связи с тем, что тонкой пленки жидкости достаточно для постоянного замыкания измерительной цепи с внешним источником тока;

2) Самой распространенной причиной ложных срабатываний емкостных уровнемеров является каплеобразование на чувствительном элементе, отсюда возникает нестабильность работы, особенно проявляющаяся в условиях двухфазных насыщенных рабочих сред «пар - вода».

С целью преодоления вышеуказанных недостатков уровнемеров впервые предлагается принцип измерений уровня жидких сред, основанный на использовании концентрационного эффекта (патенты № 2695588 RU, № 2697408 RU). Так, решить задачу измерения уровня жидких сред позволяют самообразующиеся концентрационные элементы (ЭКС). Под самообразующимся концентрационным элементом понимается концентрационный элемент, который образуется при любом непосредственном контакте электродов с измеряемой жидкостью. При этом сами электроды выполняются из одинакового металла, в связи с чем не составляют друг с другом гальванических пар. Целесообразность их применения для задач измерения уровня, а также других задач измерительной техники объясняется исследованными свойствами ЭКС, которые проявляется на больших объемах полярных жидкостей.

В литературе по электрохимии и коллоидной химии подробно расписаны свойства концентрационных

элементов и процессы выравнивания их электродных потенциалов, которые наблюдаются в электролитах, взятых в малых пробирочных объемах (лабораторных условиях) [1–3]. Традиционно рассматриваются случаи, когда электроды уже погружены, как правило, в сильный электролит. Однако в промышленности объемы технологических емкостей многократно превышают пробирочные, а основной рабочей средой является химически обессоленная вода — очень слабый электролит, но вместе с тем полярная среда, что обеспечивает возникновение концентрационного эффекта. Поэтому для поставленной задачи измерений уровня главным образом исследовались свойства ЭКС, которые проявляются на больших объемах полярных жидкостей; при этом в каждом эксперименте регистрация ЭДС выполнялась с момента поочередного погружения электродов, имитируя процесс заполнения или дренирования технологической емкости. По результатам поставленных опытов установлено, что ЭКС в таких условиях проявляют несколько иные свойства в отличие от лабораторных экспериментов, широко описанных в литературе. В целом, исследование свойств ЭКС на больших объемах жидкостей показало возможность и эффективность применения концентрационного эффекта не только в задаче измерений уровня полярных жидкостей, но и других задачах измерительной техники.

Рассмотрим обобщенные результаты поставленных серий опытов по исследованию свойств ЭКС.

Результаты поставленных опытов

В каждом из поставленных опытов выполнялось поочередное погружение одинаковых электродов в кювету с дистиллятом и другими полярными жидкостями. В качестве дистиллята использовался

«Дистиллят бутилированный (для АКБ)» с электропроводностью $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ См/м согласно данным сертификата. Задействованные в опытах электроды в основном выполнялись из одной жилы медного кабеля для обеспечения идентичности их составов. Кроме меди использовались электроды из нержавеющей стали. Основные измерения производились мультиметром М-830 с входным сопротивлением 1 МОм, что позволило измерять ЭДС самого концентрационного элемента непосредственно. В определенных опытах применялся гальванометр. Опыты выполнялись с видео- и фото-регистрацией измерений. Длительность опытов составляла от нескольких минут до 4 сут. В каждом из опытов наблюдалась характерная воспроизводимость результатов.

На рис. 1 представлены типовые характерные графики зависимости концентрационной ЭДС от времени, построенные на примере результатов одного из опытов с поочередным погружением медных электродов в кюветы с дистиллятом. Воспроизведение и запись результатов выполнена посредством фото-регистрации показаний мультиметра с максимальной частотой 10 кадр/с.

Появление и наличие ЭДС на концентрационных элементах объясняется законами электрохимии. Рассмотрим кратко процесс образования зарядов. Полярные молекулы воды взаимодействуют с ионами меди. Происходит перенос ионов металла в воду, в которой образуются гидратированные ионы. Электрод приобретает электрический заряд, и на границе «металл — вода» возникает двойной электрический слой. Ввиду разных концентраций образовавшихся гидратированных ионов погруженные электроды приобретают разные по значению заряды. Далее происходит выравнивание концентраций ионов, приводящее к сни-

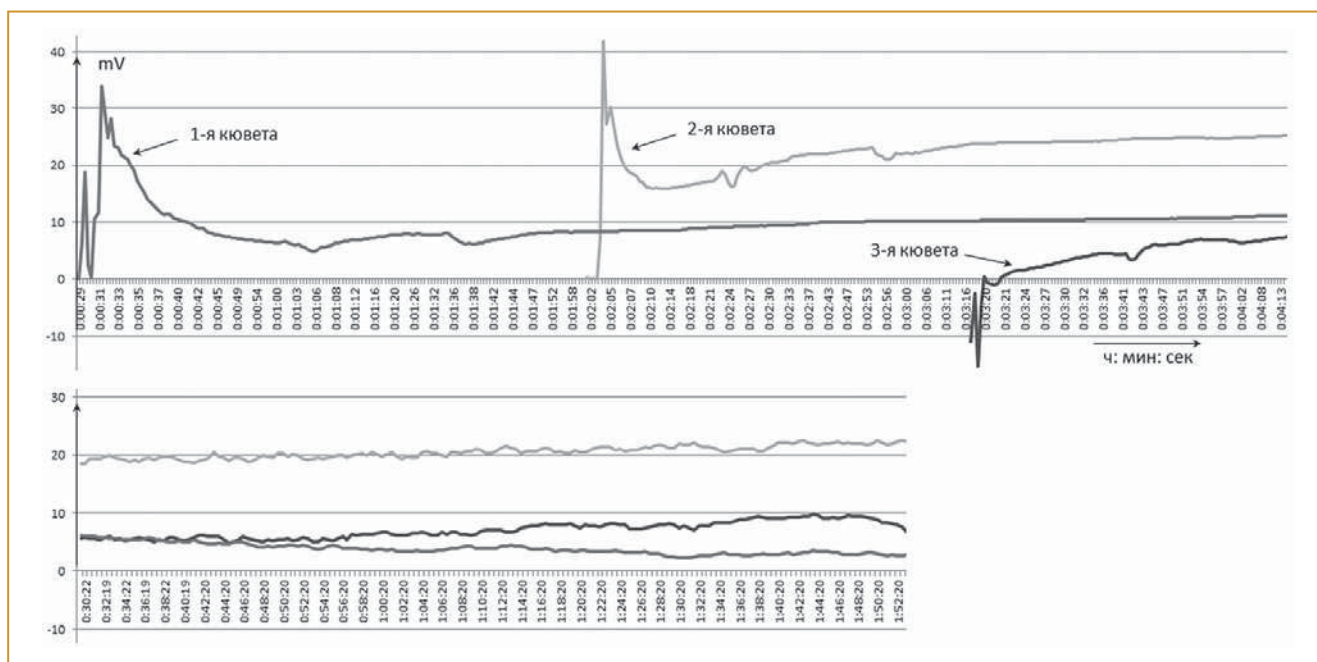


Рис. 1. Графики изменения ЭДС во времени, построенные с переменным шагом во времени (Начальный бросок ЭДС - момент погружения электрода)

жению разности потенциалов на электродах (ЭДС) до нуля по логарифмическим законам [2, 4]. Другими словами, такая система стремится к своему электрическому равновесию.

При беглом поверхностном взгляде ничего примечательного в полученных результатах нет, но только не в аспекте изначально решаемой задачи измерений уровня жидких сред. На самом деле, первое, что показали поставленные опыты, на больших объемах даже слабых электролитов — полярных жидкостей — значение ЭДС достигает десятков и сотен мВ, а процессы падения ЭДС до нуля носят весьма инерционный характер (рис. 1). Так, на объемах дистиллята даже в пределах 1...3 литров падение концентрационной ЭДС до нуля не наблюдалось при длительности опытов до 100 ч. На объеме дистиллята 1 литр были зарегистрированы лишь периодические переходы ЭДС через ноль со сменой знака, что само по себе является примечательным. В пробирочных объемах (< 30 мл), падение значений ЭДС до нуля длилось ≤ 20 мин. Отсюда справедливо утверждение, что с увеличением объема контактируемой полярной жидкости многократно растет инерционность процесса снижения ЭДС до нуля.

При образовании капель и пленок жидкости на электродах — при дренировании кюветы — падение ЭДС до нуля не превысило 2 с (в среднем 0,9 с). Данный случай условно характеризует предельно малый объем контактируемой жидкости с электродами. Это дает преимущества в отношении известных кондуктометрических уровнемеров по исключению вероятных длительных ложных срабатываний.

В вопросах подключения электродов ЭКС к измерительной аппаратуре главную роль выполняет следующая установленная особенность. Полярность концентрационной ЭДС не зависит от площади (объема) электродов, погруженных в жидкость. Первый погруженный электрод всегда получается положительным, а второй — отрицательным. Последующее вынимание и поочередные погружения электродов показали, что «пристеночный» слой жидкости, непосредственно окружающий электрод и образующий двойной электронный слой, является достаточно стойким образованием. Настолько стойким, что извлеченные из раствора электроды при повторном погружении показывают полярность, соответствующую первому погружению, уже вне зависимости от очередности контакта электродов с раствором. Для смены полярности по очередности погружения требуется полностью просушивать электроды.

Примечательными в аспекте электрохимии являются постоянные хаотические колебания ЭДС, наблюдаемые на протяже-

нии всех опытов (рис. 1). Приблизительно схожие колебания ЭДС, но с многократно большей амплитудой, получаются при интенсивном перемешивании дистиллята непосредственно вблизи электродов. Такие хаотические и резкие изменения ЭДС не могут быть вызваны ни концентрационным перенапряжением, ни поляризацией электродов, так как существующее напряжение на входах операционных усилителей (компараторов) мультиметра ничтожно мало. Более того, аналогичные результаты наблюдаются и на стрелочном гальванометре (где источник тока априори отсутствует) с той лишь разницей, что ввиду значительного шунтирующего действия гальванометра значения ЭДС существенно просаживаются и многократно быстрее выходят на «строгий» ноль. Хаотические изменения предположительно могут быть связаны с отрывом пузырьков воздуха с поверхности электродов, изменяющих площадь контакта, хотя явных корреляций не прослеживалось.

Другая примечательная особенность ЭКС заключается в наблюдаемых колебаниях ЭДС с длинным пери-

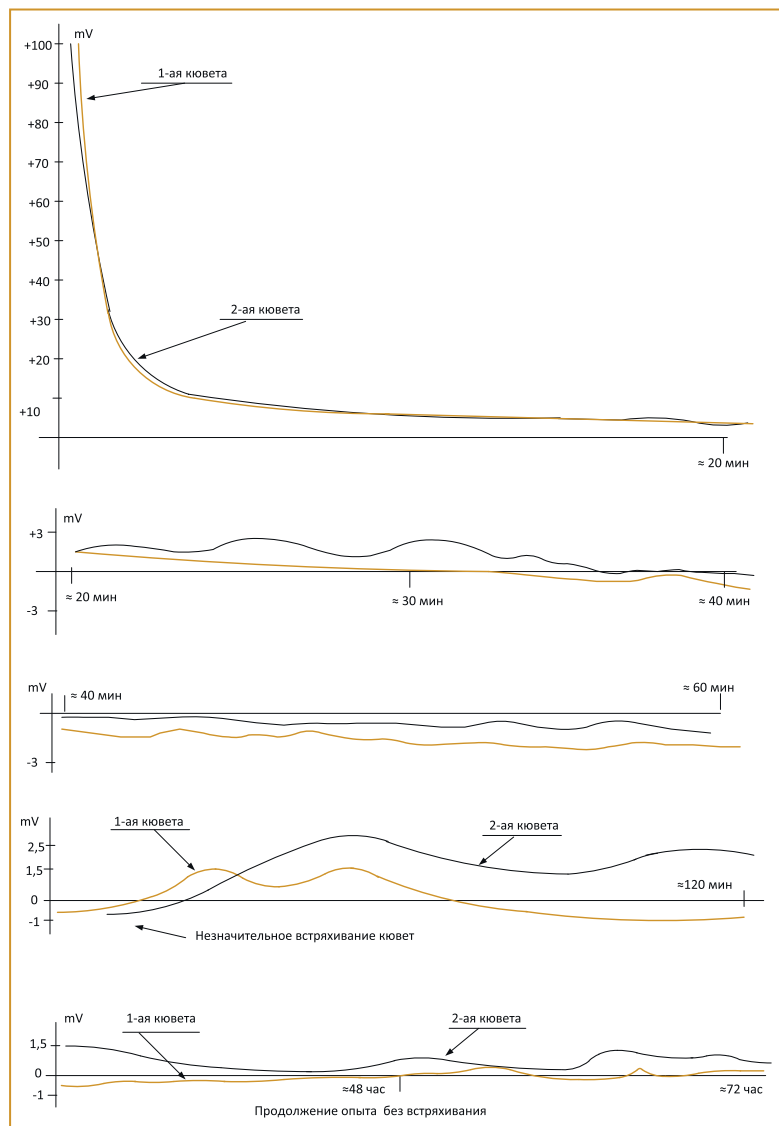


Рис. 2. Наблюдаемое периодическое изменение полярности ЭДС

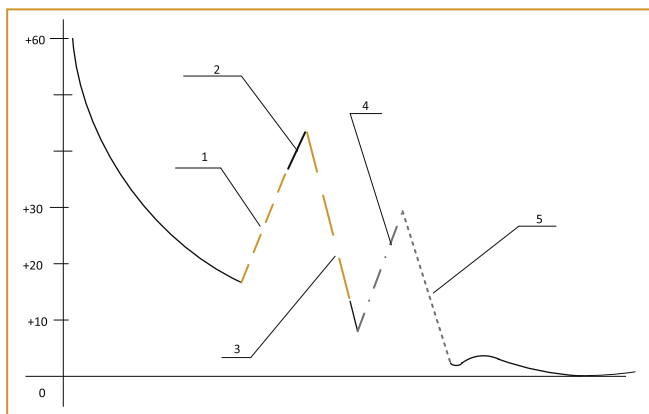


Рис. 3. График изменений ЭДС в условиях локального нагрева (охлаждения) дистиллята вблизи одного из электродов, где 1 - долив горячей воды со стороны электрода, подключенного к «-» мультиметра, 2 - набор напряжения по инерции, 3 - долив горячей воды со стороны электрода, подключенного к «+» мультиметра, 4 - долив холодной воды со стороны электрода, подключенного к «+» мультиметра, 5 - долив холодной воды со стороны электрода, подключенного к «-» мультиметра

одом, достигающим нескольких часов. Так, детальная картография результатов измерений позволила установить, что такие длинные волны в изменениях ЭДС имеют свою условную «скользящую точку равновесия». В результате это может приводить даже к периодической смене полярности ЭДС, что показано на рис. 2. Предположительно это вызвано инерционностью процессов. При этом при погружении в одну кювету нескольких электродных пар колебания ЭДС на них никогда не совпадали во времени. В полученных результатах вызывает интерес не только смена полярности ЭДС, но и сам факт периодического роста ЭДС по модулю. Для максимально точного описания таких процессов и вывода математических закономерностей с учетом обратимого электродного потенциала и ряда других факторов требуется отдельная детальная проработка.

В аспекте чувствительности и оценки потенциальной области применения ЭКС в задачах измерений уровня установлены следующие особенности.

Измерения ЭДС на сильнополярных средах, таких как этанол и ацетон, показали очень схожие результаты, что и в случае с дистиллированной водой с тем исключением, что первоначальный бросок ЭДС в момент погружения электродов в дистиллят достигал свыше 120 мВ, ацетон и этанол — 75 мВ. Это подтверждает тот факт, что возникновение концентрационной ЭДС главным образом зависит от того, насколько полярным является вещество, хотя этанол и ацетон априори относятся к диэлектрикам и находятся далеко за областью чувствительности известных промышленных кондуктометрических уровнемеров. Таким образом, использование концентрационного эффекта в задачах измерения уровня имеет свои перспективы.

На слабополярном веществе — касторовом масле — концентрационный эффект ни в случае медных, ни в слу-

чае нержавеющей электродов не был зарегистрирован. Определение границ чувствительности ЭКС для задачи измерений уровня требует выполнения специализированных НИОКР в области химии и материаловедения.

В условиях насыщенного пара с интенсивной конденсацией и постоянным каплеобразованием на электродах концентрационный эффект не наблюдался, что было ожидаемо. Такое подтвержденное свойство ЭКС также является преимуществом в отношении емкостных уровнемеров, применение которых крайне затруднительно на двухфазных насыщенных рабочих средах в связи с вероятными периодическими ложными срабатываниями.

Еще одно преимущество перед емкостными и кондуктометрическими уровнемерами обусловлено другой выявленной особенностью. Предварительное нанесение пленки моторного масла толщиной до 1 мм по всей поверхности электродов снизило первоначальный бросок ЭДС при их погружении в дистиллят, но не препятствовало стабильности работы ЭКС. В отношении известных кондуктометрических и емкостных уровнемеров подобные условия (например, при измерении уровня дренажных вод с маслостоками) приводят к потере их чувствительности, что требует периодической чистки электродов.

Так как для условий энергетики характерны высокие температуры, то ставились серии опытов с нагревом дистиллята. Полученные результаты в полном соответствии с теорией подтвердили, что повышение температуры приводит к росту ЭДС. Примечательно в данных опытах то, что в большей степени проявилась зависимость амплитуды и частоты резких колебаний ЭДС от интенсивности газообразования и газоудаления, что отмечалось ранее.

Еще одним, хотя и предсказуемым, но достаточно интересным является следующий установленный факт. Локальное повышение температуры в зоне одного электрода приводит к результатам, аналогичным нагреву (охлаждению) одного из спаев дифференциально включенных термопар (рис. 3).

Из вышеуказанных результатов следует, что высокие температурные условия и насыщение рабочей среды приводят к росту значений ЭДС по модулю, что дополнительно повышает стабильность работы концентрационных уровнемеров.

Любое наличие ионов в рабочей жидкой среде в полном соответствии с теорией также приводит к увеличению ЭДС. Так как технологическое оборудование энергетических объектов выполнено из металлов, то в жидкости будет повышенное число ионов, что дополнительно поспособствует стабильности работы концентрационных уровнемеров. Вместе с тем, учитывая тот факт, что ЭКС не требует источника тока, не содержит гальванической пары и обладает свойством обратимости потенциала, то осаждение веществ (например, солей металлов) на электродах будет минимизировано по отношению к кондуктометрическим уровнемерам с постоянными источниками тока [5–7].

Таблица. Результаты сравнения возможностей вновь предлагаемого и известных принципов измерений уровня

Характеристика	Концентрационный принцип	Кондуктометрический принцип	Емкостной принцип
Необходимость в источнике тока/напряжения первичного преобразователя	не требуется	требуется	требуется
Измеряемые вещества (нижняя граница по диэлектрической проницаемости)	полярные и/или ионосодержащие жидкости (20)	только проводящие жидкости (80)	проводящие и непроводящие жидкости * (2)
Возможность применения на двухфазных насыщенных средах «пар-вода»	возможно	затруднительно по причине ложных срабатываний	крайне затруднительно по причине ложных срабатываний
Возможность длительного ложного срабатывания при каплеобразовании или пленке жидкости	отсутствует	возможно	возможно
Образование осадков на электродах под действием тока	минимизировано	характерно	минимизировано
Примечание: * - если измеряется непроводящая среда, то для измерений проводящей требуется перенастройка и наоборот.			

В заключение важно отметить еще одну особенность концентрационных элементов, которая отражена на рис. 2. Любое даже малое движение жидкости или вибрация электрода приводит к значительному увеличению ЭДС по модулю. Причем, зачастую это сопровождается даже сменой знака ЭДС. Так, при кратковременной вибрации электродов наблюдалось резкое изменение ЭДС, достигающее 30 мВ и выше; постоянная вибрация приводила к длительному росту ЭДС по модулю. Таким образом, любое внешнее воздействие, препятствующее концентрационному равновесию, повышает ЭДС и стабильность работы ЭКС. Учитывая, что для технологических контуров энергоблоков АЭС, ТЭС, ГЭС характерна постоянная вибрация и движение рабочей среды можно прогнозировать стабильную работу концентрационных уровнемеров даже без учета больших объемов технологических емкостей и специальных конструкторских решений по обеспечению постоянной работы ЭКС, которые рассмотрены в следующей статье.

В таблице представлены результаты сравнения возможностей вновь предлагаемого и известных принципов измерений уровня.

Выводы

По результатам поставленных опытов установлено, что ЭКС даже в условиях слабых электролитов представляют собой самостоятельные источники малых ЭДС, обладающих следующими основными особенностями:

- инерционностью протекания реакций и генерации ЭДС при высокоомной нагрузке;
- резкой сменой значения ЭДС при вибрации электродов;
- наличием хаотичных малых колебаний ЭДС на протяжении всего времени выравнивания зарядов;
- наличием длинных волн/колебаний в изменениях ЭДС, которые могут привести к смене полярности электродов;
- обладают реакцией на нагрев или охлаждение одного из электродов, схожей с работой дифференциально включенных термопар.

Калашиков Александр Александрович – канд. техн. наук, доцент Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», главный эксперт АО «Русатом автоматизированные системы».

E-mail: aakalashnikov@list.ru

Принята в печать – 14.01.2019.

Поступила в редакцию – 28.11.2019.

Установленные особенности делают ЭКС весьма перспективными для решения задачи измерения уровня жидких сред промышленных объектов, обладая своими преимуществами перед кондуктометрическим и емкостным принципами измерений.

Выходной сигнал ЭКС сопоставим с сигналами термопар, что позволяет выполнять разработку концентрационных уровнемеров на элементной базе вторичной термо-измерительной аппаратуры. Определенные пути решения конструкторских задач в создании таких уровнемеров, а также методы обеспечения постоянной стабильной работы ЭКС даже в условиях малых объемов полярных жидкостей представлены в следующих статьях.

В целом, исследованные свойства ЭКС раскрывают перспективы их применения в широком классе актуальных задач измерительной техники, что также показано в следующих частях из цикла статей. Вместе с тем полученные результаты поставленных опытов создают предпосылки для разработки теории по выравниванию потенциалов ЭКС с учетом колебаний ЭДС.

Список литературы

1. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: ГХИ, 1963. 608 с.
2. *Девис С., Джеймс А.* Электрохимический словарь. М.: Мир, 1979. - 281 с.
3. *Ralph H.* General Chemistry: Principles and Modern Applications. New York: Macmillan Coll Div, 1993. 1115 p.
4. *Бережная А.Г.* Электрохимические технологии и материалы. Ростов-на-Дону.: ЮФУ, 2017. 190 с.
5. *Вассель С.С., Вассель Н.П.* Концепция концентрационного гальванического элемента, работающего на соленой и пресной воде // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 5-1 (37). С. 52.
6. *Бабаев Б.Д.* Возобновляемый концентрационный гальванический элемент и его использование для получения водорода // Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 21 (185). С. 121 - 123.
7. *Введенский В.В.* Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 10. С. 50 - 56.