

УДК 681. 89. 082. 74

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В МЕЖЭЛЕКТРОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Смирнитська М.Б., к.т.н., доц.

Украинская инженерно-педагогическая академия

г. Харьков, ул. Университетская, 16

E-mail: kafotos@iipa.kharkov.ua

Смирнитський Б.В., к.т.н., доц., Фомовская Е.В., асс.

Кременчугский государственный политехнический университет

г. Кременчуг, ул. Первомайская, 20

E-mail: kafea@polytech.poltava.ua

У статті розглянуто електричний спосіб вимірювання витрат рідини. Виконано аналіз процесів у приелектродному шару рідини та глибині розчину при протіканні змінного струму у міжелектродному просторі електрод-рідина-електрод. Наведені рівняння залежності густини електричного струму від параметрів рідини на межі електрод-рідина та у міжелектродному об'ємному просторі електрод-рідина-електрод при протіканні змінного струму.

Ключові слова: перетворювач витрат, давач, електрод, струм, змінний струм, густина.

In article the electric way of measurement of the charge of a liquid is considered. The analysis of processes in a layer of a liquid directly near electrodes and in depth of a solution is executed at course of an alternating current between electrodes. The equation of dependence of density of an electric current from parameters of a liquid on border an electrode - liquid and in space between electrodes is resulted.

Key words: transformation outlay, sensitive, electrode, current, alternating current, density.

Введение. Необходимость увеличения объема и качества измерительной информации по контролю экологического состояния окружающей среды, а также усовершенствование энергосберегающих технологий вызывают потребность в использовании широкой номенклатуры простых и надежных приборов измерения параметров жидких сред. Наиболее привлекательными являются первичные преобразователи с электрическим выходом, который позволяет соединить в приборе простоту и надежность с повышенной точностью и освещать результаты всех измерений унифицированным электрическим сигналом (цифровым или аналоговым), что позволяет использовать прибор в автоматизированных системах обработки измерительной информации.

Анализ литературных источников. Существует большое разнообразие датчиков, способных измерять скорость перемещения либо массы, либо объема. Однако независимо от типа используемого датчика определение расхода вещества всегда является сложной задачей, поскольку при этом требуется учитывать многие физические характеристики исследуемой и окружающей сред, форму трубок и свойства материалов, из которых они изготовлены, температуру среды и давление и т.д. В [1] приведен подробный обзор существующих способов измерения скорости (расхода) жидкости. В [2] показано и обосновано, что перспективным направлением исследования является электрический способ измерения расхода, в котором измерение осуществляется в одном объемном измерительном пространстве потока жидкости, образованным электродами, размещенными с диаметрально про-

тивоположных сторон трубопровода.

В [3-4] сформулированы граничные условия устойчивости системы электрод-жидкость-электрод и функциональная зависимость падения напряжения в жидкости от параметров самой жидкости при протекании в ней постоянного электрического тока. Как оказалось, постоянный ток чувствителен к изменению как скорости потока жидкости, так и концентрации и использование только постоянного тока для получения информативного сигнала о скорости движения жидкости является недостаточным.

Цель работы. Исследование межэлектродного пространства для случая протекания в нем переменного тока с рассмотрением процессов в приэлектродном слое жидкости при протекании в межэлектродном пространстве переменного тока. Проведение анализа зависимости переменного электрического тока на участке электрод-жидкость-электрод от параметров жидкости.

Материалы и результаты исследований. Анализ электрохимической системы при протекании переменного электрического тока начнем с приэлектродных областей. Случай 1. Скорость электродного процесса определяется скоростью переноса заряда (разряда-ионизации). Зависимость между плотностью электрического тока и потенциалом электрода подчиняется уравнению [1]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha \Delta \phi z F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta \Delta \phi z F}{RT}\right) \right], \quad (1)$$

Уравнение (1) описывает нелинейную зависимость между током и напряжением. Если отклоне-

ние системы от равновесного состояния мало, то, разлагая экспоненциальные члены (1) в ряд, суммируя члены с одинаковыми степенями $\Delta\phi$ и пренебрегая ввиду малости $\Delta\phi$ всеми членами ряда в скобках по сравнению с единицей, можно написать

$$R_3 = \frac{1}{j_0} \frac{RT}{zF}, \quad (2)$$

или, представив j_0 в виде выражения [1]:

$$j_0 = K_0 \sqrt{c_{10} \cdot c_{20}}$$

получим

$$R_3 = \frac{RT}{zFK_0 \sqrt{c_{10} \cdot c_{20}}}, \quad (3)$$

которое можно рассматривать как активное сопротивление поляризации.

Таким образом, при пропускании через рассматриваемую электрохимическую систему переменного тока малой амплитуды ее свойства характеризуются поляризационным сопротивлением и справедливо уравнение [5]:

$$\Delta\phi = R_3 \cdot j,$$

где $\Delta\phi$ - комплексная амплитуда поляризации; j - комплексная амплитуда тока.

Иными словами, электрохимическая реакция, контролируемая переносом заряда, $F_e = q_p \bar{E}$ эквивалентна активному сопротивлению, определяемому соотношением (2) или (3), а плотность переменного тока

$$\bar{j} = g\bar{E}$$

пропорциональна объемной концентрации участвующих в электродном процессе веществ

$$g = caq_p (U_+ + U_-),$$

где q_p - заряд иона, $U_+ U_-$ - движение ионов,

a - коэффициент диссоциации, c - концентрация раствора.

Таким образом, плотность тока есть функция произведения ca .

Случай 2. Скорость электродного процесса определяется скоростью переноса заряда и скоростью диффузии. Уравнение для плотности электрического тока, приведенное в [1], можно написать в форме:

$$\frac{j}{j_0} = \frac{c_{2s}}{c_{20}} \exp\left(\frac{\beta\Delta\phi' zF}{RT}\right) - \frac{c_{1s}}{c_{10}} \exp\left(-\frac{\alpha\Delta\phi' zF}{RT}\right), \quad (4)$$

при этом [6, 7]

$$\left. \begin{aligned} c_{1s} &= c_{10} + \delta c_1, \\ c_{2s} &= c_{20} + \delta c_2. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Величины δc_1 и δc_2 соответствуют концентрационным колебаниям у поверхности электрода.

Разлагая (4) в ряд, отбрасывая при малых $\Delta\phi$ члены ряда более высоких порядков, чем первый, суммируя подобные члены и переходя к комплексным амплитудам, находим

$$\frac{j}{j_0} = \frac{zF}{RT} \Delta\phi - \frac{\delta c_1}{c_{10}} + \frac{\delta c_2}{c_{20}}.$$

Отсюда

$$Z = \frac{\Delta\phi}{j} = \frac{RT}{zFj_0} + \frac{RT}{zFc_{10}} \frac{\delta c_1}{j} - \frac{RT}{zFc_{20}} \frac{\delta c_2}{j}.$$

Комплексные амплитуды гармонических составляющих концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода могут быть найдены путем решения уравнения диффузии. Они имеют вид [6]:

$$\delta c_{is} = \frac{j_i}{\sqrt{i\omega D}}, \quad (6)$$

где j - комплексная амплитуда потока; i - мнимая единица.

Тогда,

$$\delta c_{1s} = \frac{j_1}{\sqrt{i\omega D_1}}, \quad \delta c_{2s} = \frac{j_2}{\sqrt{i\omega D_2}}$$

Плотность тока [6]:

$$j = zFj_1 = -zFj_2$$

и, таким образом, находим:

$$Z = \frac{RT}{zFj_0} + \frac{RT}{(zF)^2 c_{10} \sqrt{i\omega D_1}} + \frac{RT}{(zF)^2 c_{20} \sqrt{i\omega D_2}}, \quad (7)$$

где D_1, D_2 - коэффициенты диффузии.

Из уравнения (7) видно, что полное комплексное сопротивление приэлектродного слоя для рассматриваемого электрохимического процесса на электродах зависит от концентрации. Действительно, первое слагаемое в правой части (7) - аналог поляризационного сопротивления (2) и для него справедливо выражение (3). Зависимость от концентрации двух других слагаемых очевидна. Коэффициенты диффузии D_i в реальных системах рассматривают как параметр, значение которого зависит от концентрации [8]. Таким образом, при

соответствующем подборе сечения электродов, амплитуды и частоты переменного напряжения на электродах, переменный ток в приэлектродном пространстве можно считать независимым от скорости движения потока жидкости.

Переменный ток при протекании в межэлектродном объемном пространстве жидкости подчиняется закону Ома:

$$\mathcal{I}_{жс} = U_{жс} Y_{жс} \quad (8)$$

где $Y_{жс}$ - комплексная проводимость объема жидкости

$$Y_{жс} = F \sum_{i=1}^N z_i u_i^0 c_i \quad (9)$$

Если в постоянном электрическом поле одноименно заряженные ионы движутся в упорядоченном направлении, то в переменном — совершают колебательные движения в соответствии с изменением частоты приложенного напряжения к электродам. Пусть ионы совершают колебательные движения с периодом T под действием переменного электрического поля. Тогда, если расстояние, пройденное ионом за время $T/2$ под действием электрического поля гораздо больше расстояния, пройденного ионом за то же время под действием силового потока жидкости, величина u_i характеризует движение иона под действием электрического поля и не зависит от силового потока жидкости.

Как следует из (8) и (9), переменный ток в объеме межэлектродного пространства пропорционален концентрации растворенных веществ:

$$I_{жс} = k_2 \cdot c a = k_2 \gamma \quad (10)$$

где k_2 - коэффициент пропорциональности.

Задачей импедансных измерений является установление эквивалентной цепи переменного тока, адекватно описывающей исследуемую электрохимическую систему, и нахождение параметров этой цепи. Затем, на основании полученных данных могут быть вычислены термодинамические и кинематические коэффициенты, характеризующие электродную реакцию и двойной электрический слой.

Измеренный импеданс (7) всегда можно представить обобщенной цепью переменного тока (рис. 1)

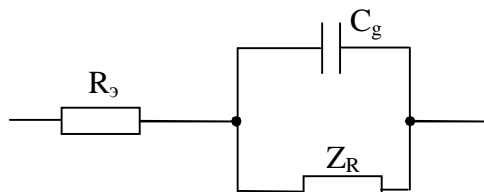


Рисунок 1 – Обобщенная электрохимическая цепь переменного тока

Здесь R_s – сопротивление электролита, C_g - частотно-независимая емкость, которую рассматриваем как емкость двойного слоя, и Z_R – импеданс, от-

ражающий конечную скорость процессов диффузии, адсорбции и электрической реакции, а также взаимодействие этих процессов между собой. задача обработки экспериментальных данных сводится к тому, чтобы из (5), (7) вычислить R_s , C_g и коэффициенты входящие в Z_R .

Выводы. Плотность переменного тока пропорциональна объемной концентрации участвующих в электродном процессе веществ.

При соответствующем подборе сечения электродов, амплитуды и частоты переменного напряжения на электродах, переменный ток в приэлектродном пространстве можно считать независимым от скорости движения потока жидкости.

С целью компенсации влияния изменения проводимости жидкости на показания расходомера, необходимо ввести компенсационный ток $i_k = k_2 \gamma$, чтобы при соответствующем подборе сечения компенсационных электродов выполнялось соотношение:

$$Q = \frac{i_p}{i_k} = \frac{k_1 v \gamma}{k_2 \gamma} = k_3 v$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

1. Смирнитська М.Б. Пристрій та метод електричного контролю параметрів рідини: Дис. канд. техн. наук: 05.11.13.— Харків, 1999.— 204 с.
2. Матиборський В.В., Смирнитська М.Б. Перспективи використання електричного способу вимірювання параметрів рідини в структурі контролю стану навколишнього середовища // Вісник НАУ. Науковий журнал.— Київ: Видавництво НАУ, 2003. №1.— С.134-136.
3. Смирнитская М.Б. Об устойчивости электрохимической системы //Проблемы создания новых машин и технологий: Научные труды Кременчугского государственного политехнического института. Вып.2.— Кременчуг: "Деловая литература", 1998.— С.193-195.
4. Смирнитская М.Б. Оценка информативности электрического тока в жидкости //Проблемы создания новых машин и технологий: Научные труды Кременчугского государственного политехнического института. Вып.2.— Кременчуг: "Деловая литература", 1998.— С.196-200.
5. Смирнитская М.Б. Идентификация межэлектродного жидкостного измерительного пространства// Вестник ХГПУ.— 1998.— Спец. вып.— С. 369-370.
6. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока.— М.: Наука, 1973.— 128 с.
7. Баркер Дж.К. Аперiodические эквивалентные электрические цепи для фарадеевского импеданса //Основные вопросы современной теоретической электрохимии.— М.: Мир, 1965.— С.42-90.
8. Багоцкий В.С. Основы электрохимии.— М.: Химия, 1988.— 400 с.

Статья поступила 05.02.2007
Рекомендована к печати к.т.н., доц.
Гладырем А.И.