

Produktinformation

Hygrophil-Z Typ 1701-40

**Präzises und langzeitstabiles Messen
der Kenngrößen feuchter Luft mit dem
Zirkonoxid-Sensor**

Stand Mai 2001

Inhalt

Seite

1	Einleitung	1
2	Aufbau herkömmlicher Sauerstoffsensoren auf Zirkonoxidbasis	2
2.1	Potentiometrischer Festelektrolytsensor ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	2
2.2	Sauerstoffpumpe-Festelektrolytsensor ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	3
3	Strombegrenzungs-Festelektrolytsensor ($ZrO_2(Y_2O_3)$)	4
3.1	Vorteile des Sensors	4
3.2	Der Sauerstoffpumpeeffekt von stabilisiertem Zirkonoxid	4
3.3	Feuchtemessung mit Strombegrenzungssauerstoffsensoren (SBSS)	7
3.3.1	Theoretische Zersetzungsspannung von Wasser	8
3.3.2	Definition der relevanten Daten und Größen des Feuchtesensors	8
3.3.3	Zusammenhang zwischen I_{L1} und der Sauerstoffkonzentration	10
3.3.4	Aufbau und Funktion des Dualzirkonsensors	11
3.3.5	Funktionsbeschreibung der Messzelle	12
3.3.6	Einsatzbereich der Sensoranordnung	16
3.3.7	Gerätetechnik	17
4	Ausblick	17

Abbildungen

Nummer	Inhalt	Seite
1	Prinzip des potentiometrischen Zirkonoxidsensors	2
2	Aufbau der Zirkonoxidzelle der Fa. Yokogawa	3
3	Schematischer Aufbau der Messzelle	3
4	Schematischer Aufbau des Strombegrenzungssensors	4
5	Sauerstoff-Leitungsmechanismus	5
6	Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Begrenzungsstrom in einem O_2-N_2 -Gasgemisch bei 500 °C	6
7	Abhängigkeit des Begrenzungsstromes von der Temperatur	6
8	Spannungs-Stromcharakteristik des Festkörperelektrolyten in trockener und feuchter Luft	7
9	Zusammensetzung trockener und feuchter Luft	7
10	Strom-Spannungscharakteristik des Sensors in feuchter Luft bei 80 °C	9
11	Definition der Nomenklatur für die Feuchte relevanten Größen des Sensors	9
12	Schematischer Aufbau der Sensorzelle	12
13	Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt des Messgases und dem in der Sensorzelle 1 gebildeten Begrenzungsstrom $IL1$	13
14	Zusammenhang zwischen dem Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt des Messgases und dem daraus resultierenden Begrenzungsstrom $IL2$	13
15	Die beiden Begrenzungsströme als Funktion der Taupunkttemperatur	14
16	Einschwingdauer von Raumfeuchte auf $DT=60$ °C (1)	15
17	Einschwingdauer von Raumfeuchte auf $DT=60$ °C (2)	15
18	Messsonde Hygrophil Z 1701-40	17

Alle Rechte und Änderungen vorbehalten.
Eine Vervielfältigung, Verarbeitung und Verbreitung dieses Dokuments,
sowohl im ganzen als auch auszugsweise,
ist nur nach schriftlicher Genehmigung durch BARTEC gestattet.

Copyright © 2001 by BARTEC
Komponenten und Systeme GmbH
Schulstraße 30,
D-94239 Gotteszell

1 Einleitung

Seit längerer Zeit sind Zirkonoxidsensoren im Einsatz, um den Sauerstoffgehalt in Gasen zu bestimmen. Derartige Sensoren werden beispielsweise zur Abgasmessung in Pkw (Katalysator) oder zur Optimierung des Verbrennungsprozesses verwendet.

Diese Einsatzgebiete zeigen, dass sauerstoffleitende Zirkonoxidsensoren geeignet sind, in belasteten Gasen und bei hohen Temperaturen eingesetzt zu werden. Es werden daher auch schon Zirkonoxidsensoren zur Feuchtemessung herangezogen, die den Effekt, dass Wasserdampfmoleküle die Sauerstoffmoleküle im Gas verdrängen, ausnutzen. Dadurch sinkt der Sauerstoffpartialdruck des Wasserdampf-Luftgemisches, wodurch sich eine Änderung in der Leitfähigkeit des Zirkonoxids einstellt. Derartige Sensoren brauchen als Referenzsignal eine Art „Referenzluft“, mit welcher der gemessene Wert verglichen wird.

Im folgenden wird ein Messverfahren vorgestellt, das die bekannten Mängel der Feuchtemessung mit Zirkonoxidsensoren umgeht und sich gleichzeitig durch hohe Langzeitstabilität und niedrige Querempfindlichkeit auszeichnet.

Zirkonoxid ZrO_2 entsteht beim Glühen von Zirkondioxidhydrat oder von Salzen des Zirkoniums mit flüchtigen Sauerstoffsäuren als hartes, weißes, in Wasser unlösliches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt mit 2700 °C außerordentlich hoch. Er kann jedoch durch Erhitzen bzw. durch lösend wirkende Stoffe (Mineralisatoren), die das Zirkonoxid in mikroskopische, tetragonale Kristalle überführen, herabgesetzt werden. Natürlich vorkommendes Zirkondioxid ist monoklin.

Erhitzt strahlt Zirkondioxid ein intensives Licht aus. Auf dem Gebiet der Beleuchtungsindustrie erlangte Zirkonoxid kurzzeitig Bedeutung – es sei hier an die Glühstifte der Nernst-Lampen erinnert, die aus Mischoxiden von Zirkonium, Yttrium, Lanthan und Magnesium bestehen und sich bei hohen Temperaturen wie flüssige Elektrolyte verhalten und ausgezeichnet den elektrischen Strom leiten. Das Anheizen erfolgte mittels eines Streichholzes.

Als bevorzugtes Festelektrolytmaterial für die Sauerstoffmessung findet Zirkondioxid, das mit Calcium-, Yttrium- oder Magnesiumoxid stabilisiert wird, in jüngster Zeit verstärkt Anwendungsgebiete.

Der zugesetzte Stabilisator verbessert die mechanischen Eigenschaften sowie die Temperaturwechselbeständigkeit und erzeugt vor allem den erwünschten messtechnischen Effekt.

Im Kristallgitter des Zirkondioxids entstehen durch den Stabilisator Fehlstellen, die bei höheren Temperaturen den Transport von Sauerstoffionen ermöglichen. Dieser Mechanismus ist dem in dotierten Halbleitern zu beobachtenden Leitungsmechanismus elektrischer Ladungsträger vergleichbar.

2 Aufbau herkömmlicher Sauerstoffsensoren auf Zirkonoxidbasis

Den eingangs beschriebenen Effekt der Sauerstoffionenleitfähigkeit von erhitztem, stabilisiertem Zirkonoxid nutzt man erstmals seit 1965 kommerziell.

Man unterscheidet, je nach Aufbau, drei, unterschiedliche Varianten.

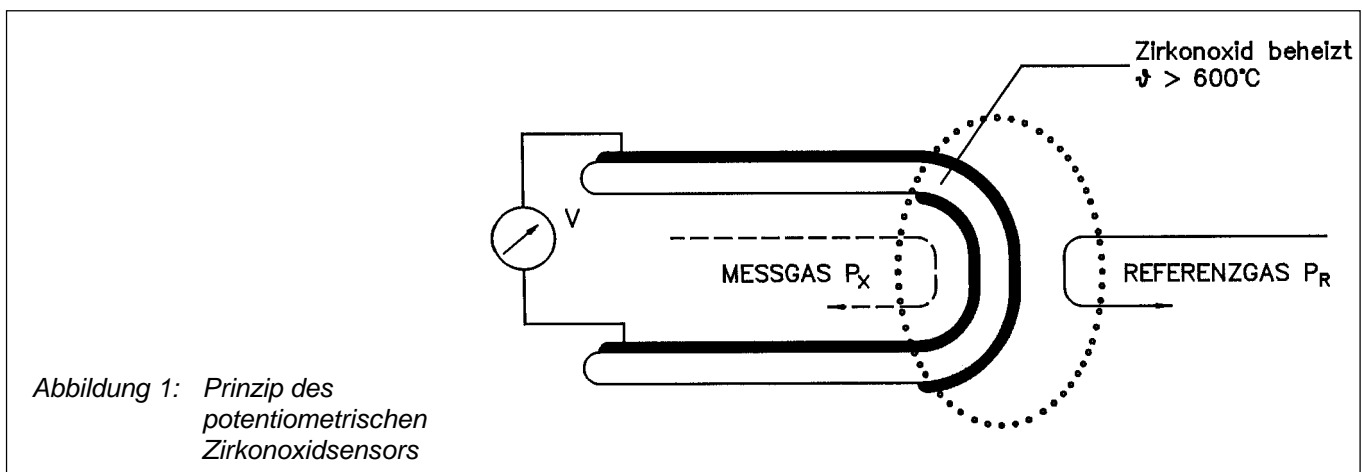
2.1 Potentiometrischer Festelektrolytsensor ($ZrO_2(Y_2O_3)$)

Ein Festelektrolytsensor wird mit Elektroden versehen, welche einerseits einen guten Kontakt zur Keramik herstellen, andererseits aber auch den ungehinderten Gasaustausch ermöglichen müssen. In der Praxis werden poröse Platinschichten verwendet.

Wird die Zirkonoxidkeramik mittels einer Heizung auf eine Temperatur $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und befinden sich die beiden Elektroden in Gasen mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck, setzt der Sauerstoffionentransport ein, der an besagten Elektroden einen Spannungspotentialunterschied hervorruft.

Diese Spannung, die sich im Millivoltbereich bewegt, wird umso höher, je größer der Sauerstoffpartialdruck-Unterschied zwischen Messgas und Bezugsgas ist. Diese Eigenschaft des Messprinzips ist für die Messung kleinster Sauerstoffspuren geeignet. Es ist sogar möglich, chemisch gebundenen Sauerstoff zu bestimmen. Die Sensorspannung ist darüber hinaus temperaturabhängig. Der Temperaturkoeffizient ist, wie später gezeigt wird, nicht exemplarabhängig.

Wenn Sensortemperatur und Sauerstoffkonzentration von einem der beiden Gase bekannt sind, kann der gesuchte Sauerstoffgehalt des zu messenden Gases berechnet werden. Als Bezugsgas wird in der Praxis beinahe immer die Sauerstoffkonzentration der Luft verwendet. Die positive Elektrode bildet sich an der Elektrode mit der höheren Sauerstoffkonzentration aus. Die Berechnung des Sauerstoffgehaltes des zu bestimmenden Gases wird nach dem NERNSTschen Gesetz durchgeführt.



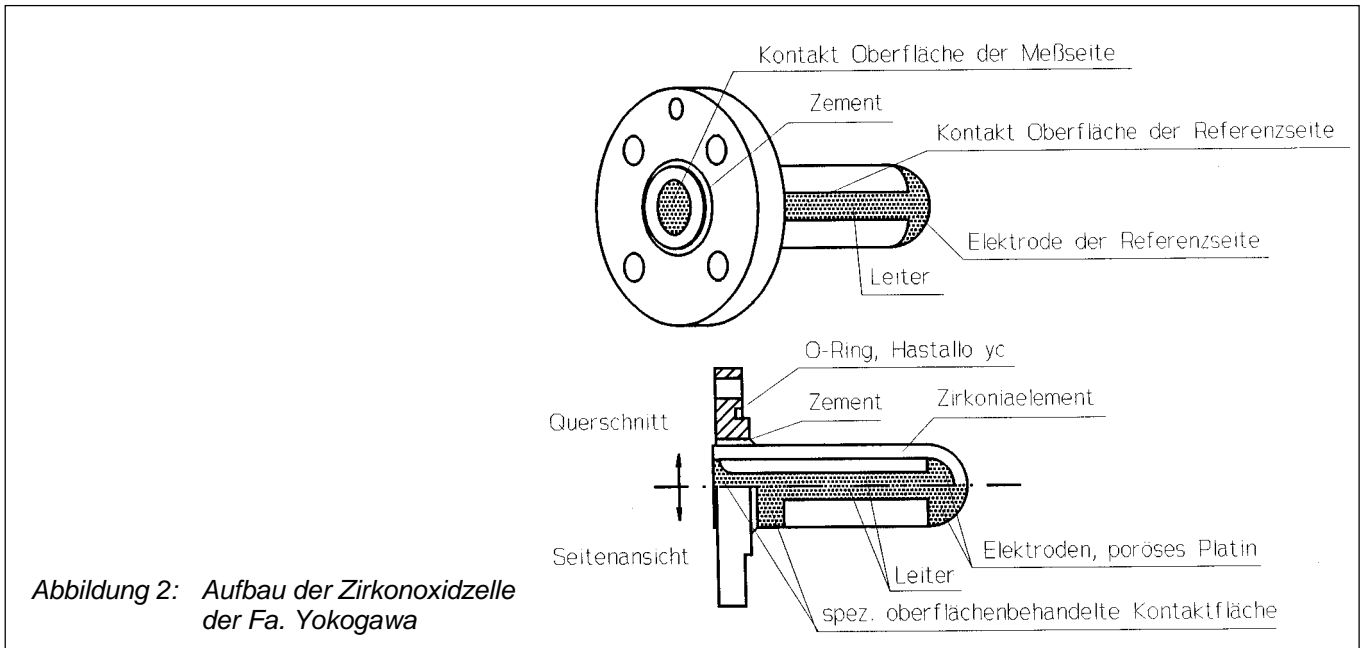
Die entstehende Spannung berechnet sich nach der Gleichung 1:

$$U_N = - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_X}{P_R}$$

Gleichung 1

- U_N = theoretische Sensorspannung
- R = allgemeine Gaskonstante
- T = absolute Temperatur
- n = Wertigkeit des O_2 (= 4)
- F = Faraday Konstante
- P_X = Sauerstoffpartialdruck des Messgases
- P_R = Sauerstoffpartialdruck des Referenzgases

Aus dieser Gleichung lässt sich durch Umstellen die Konzentration des zu messenden Gases berechnen. In der Praxis müssen jedoch noch einige Störgrößen berücksichtigt werden, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

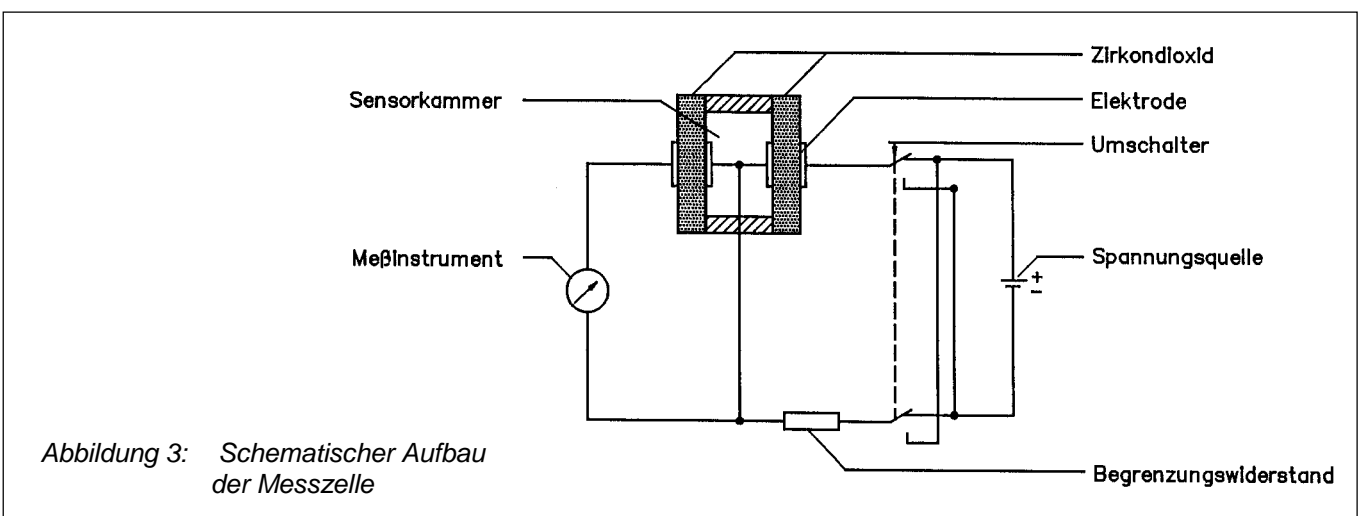


2.2 Sauerstoffpump-Festelektrolytsensor ($ZrO_2 (Y_2O_3)$)

Eine andere Variante des Sauerstoffsensors ist ein von der Fa. Philips entwickelter und hergestellter Sensor. Dieser Sensor, eine Kombination aus potentiometrischem Sensor und Sauerstoffpumpzelle kann sehr klein gehalten werden (\varnothing etwa 2 mm) und benötigt vor allem kein Referenzgas. Dadurch werden viele Unzulänglichkeiten umgangen, die in der Abdichtung sowohl thermisch als auch strömungstechnisch entstehen.

Durch Anlegen einer Spannung mit Begrenzungswiderstand wird ein Messzyklus gestartet. Mittels des Sauerstoffpumpeffektes wird die Sauerstoffkonzentration in der Sensorkammer gegenüber dem Messgas reduziert. Dadurch steigt die Sensorspannung an. Überschreitet diese Spannung einen bestimmten Wert, so wird die Betriebsspannung an der Sauerstoffpumpzelle umgepolt, wodurch Sauerstoff in die Sensorkammer gepumpt wird. Dies bewirkt ein Absinken der Sensorspannung. Wird ein vorgegebener Wert unterschritten, so wird erneut umgepolt usw. Die Zeit, die zwischen den Schwellwerten verstreicht, die sogenannte Zyklusdauer, ist der Sauerstoffkonzentration direkt proportional.

Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen Zyklusdauer und Sauerstoffpartialdruck genügt nach Angaben des Herstellers in der Praxis eine Kalibrierung des Sensors an Luft.



3 Strombegrenzungs-Festelektrolytsensor ($\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$)

Eine weitere Variante des kombinierten Sauerstoff-Feuchtesensors ist der Strombegrenzungszirkonoxidsensor, den die Firma BARTEC realisiert hat. Dieser Sensor wird hier näher beschrieben.

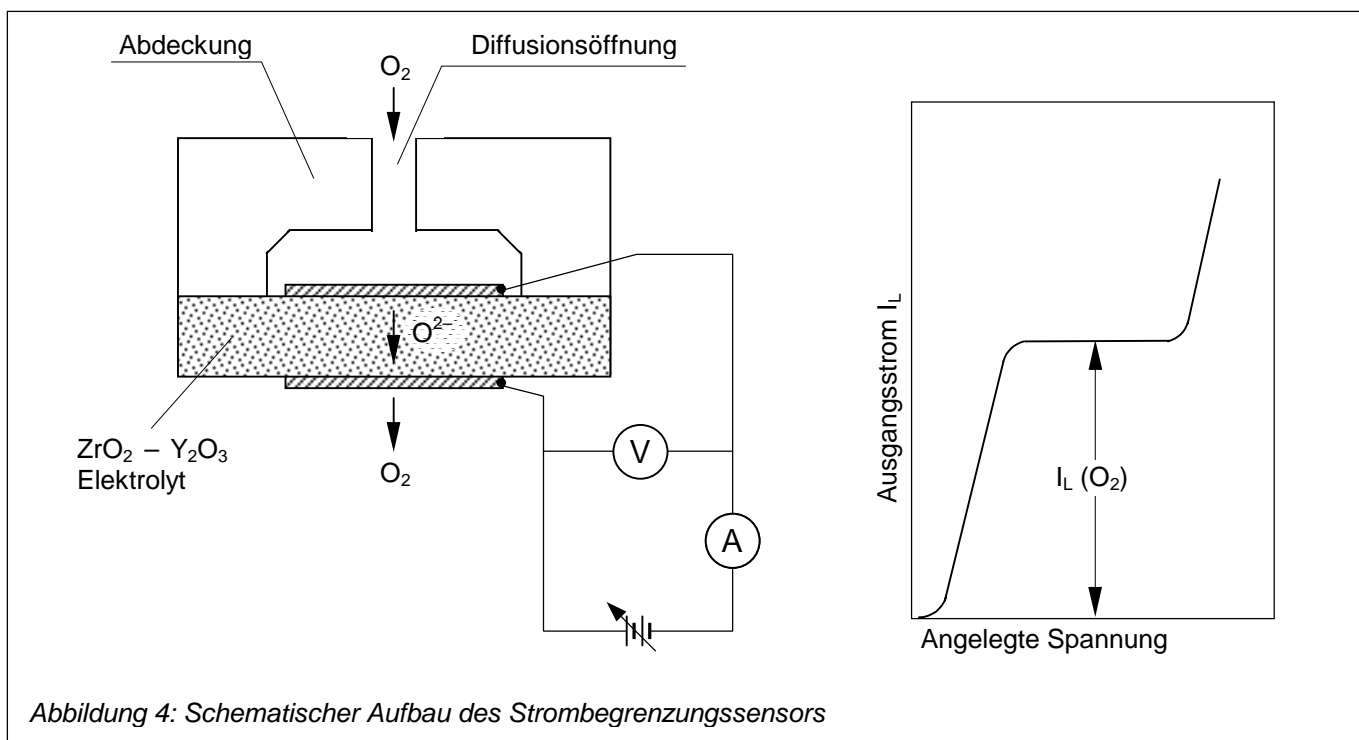
In Abbildung 4 ist der Aufbau eines Zirkonoxidsensors schematisch dargestellt.

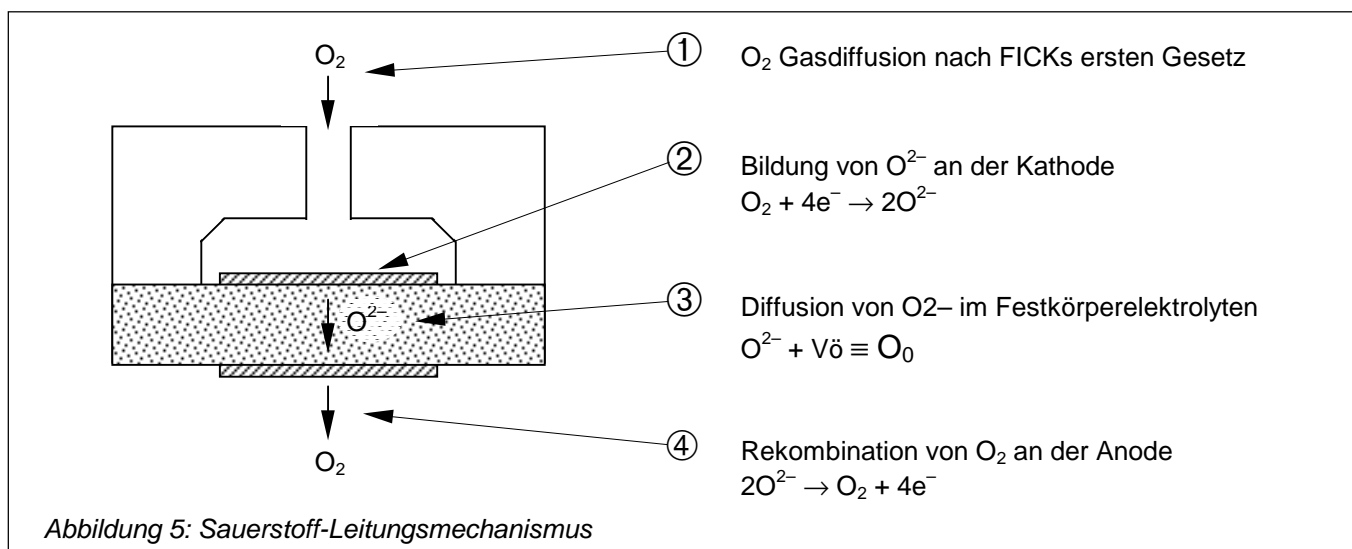
3.1 Vorteile des Sensors

1. Niedrige Betriebs-/Arbeitstemperatur ($500\text{ }^\circ\text{C}$)
2. Kein Referenzgas erforderlich
3. Weiter Konzentrations-Messbereich (0,1...95% O_2)
4. Miniaturisiert (0,2 Gramm)
5. Langzeitstabilität über Jahre

3.2 Der Sauerstoffpumpeffekt von stabilisiertem Zirkonoxid

Wird an die beiden Elektroden eine bestimmte Spannung angelegt, so fließt ein Strom von der Anode zur Kathode, der von den Sauerstoffionen des Zirkons (O_2) gebildet wird. Dadurch sinkt der Partialdruck des Sauerstoffs innerhalb des Gehäuses (Abb. 4).





Demzufolge werden nach dem „Fickschen Gesetz“ Sauerstoffmoleküle in das Gehäuse des Sensors durch das Diffusionsloch im Deckel diffundieren. Ist nun der Pumpeffekt größer, als die Sauerstoff-Gasdiffusion durch das Diffusionsloch, so bestimmt die Diffusion durch das Loch den Sauerstoffdurchsatz.

Es entsteht ein „Sättigungsstrom“. Dieser Strom wird auch als Begrenzungsstrom bezeichnet. Dieser Begrenzungsstrom I_L errechnet sich nach folgender Gleichung 2:

$$I_L = 4FJ_{O_2} = - \frac{4 \cdot F \cdot D \cdot S \cdot P}{R \cdot T \cdot l} \ln \left(1 - \frac{P_{O_2}}{P} \right) \quad \text{Gleichung 2}$$

- I_L = Begrenzungsstrom
- F = Faraday-Konstante
- J_{O_2} = Fluss von Sauerstoffionen durch das Diffusionsloch
- D = Sauerstoffdiffusionskoeffizient in gemischtem Gas
- S = Fläche der Diffusionsöffnung
- P = Gesamtdruck des gemischten Gases
- R = Gaskonstante
- T = Absolute Temperatur
- l = Länge der Diffusionsöffnung
- P_{O_2} = Sauerstoffpartialdruck im gemischten Gas

Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient ist abhängig vom Druck und der absoluten Temperatur. In guter Näherung gilt:

$$I_L = 4FJ_{O_2} = - \frac{D_0 \cdot T^\alpha}{P} \quad \text{Gleichung 3}$$

Dabei sind D_0 und α auf den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten bezogene Konstanten.

Wie man aus den Gleichungen 2 und 3 ersieht, ist der Begrenzungsstrom in eingeschwungenem Zustand unabhängig vom atmosphärischen Druck. Vielmehr ist er abhängig vom Sauerstoffdiffusionskoeffizienten, der absoluten Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck.

Die Temperaturabhängigkeit muss rechnerisch oder aber kompensatorisch korrigiert werden.

Abbildung 6 zeigt die Ausgangscharakteristik des Sensors in einem O₂-N₂-System.

Abbildung 7 zeigt die in Gleichung 2 erwähnte Abhängigkeit des Begrenzungsstroms von der Temperatur.

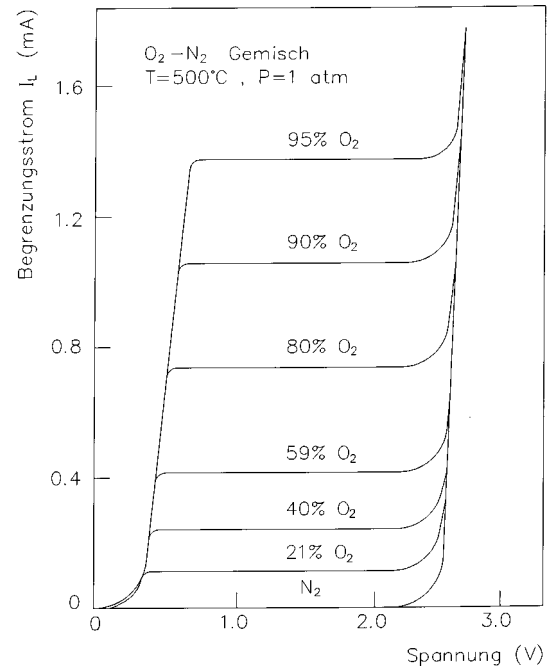


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Begrenzungsstrom in einem O_2-N_2 -Gasgemisch bei 500 °C

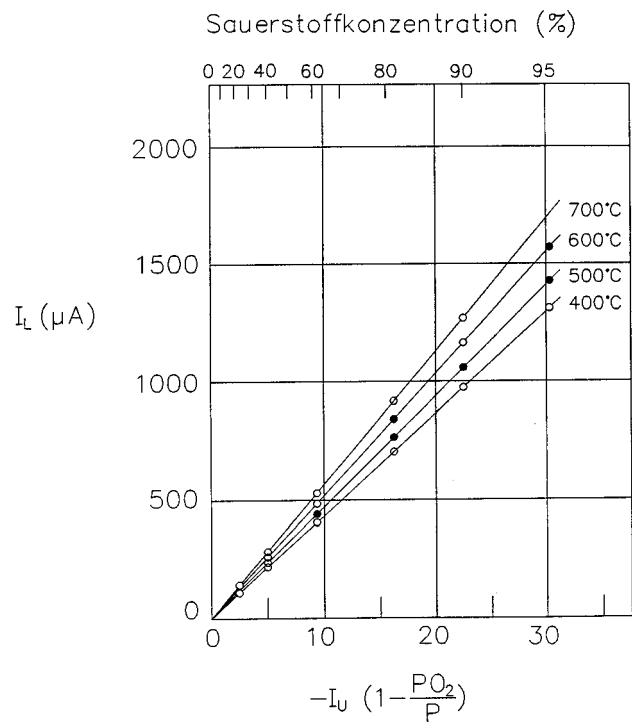
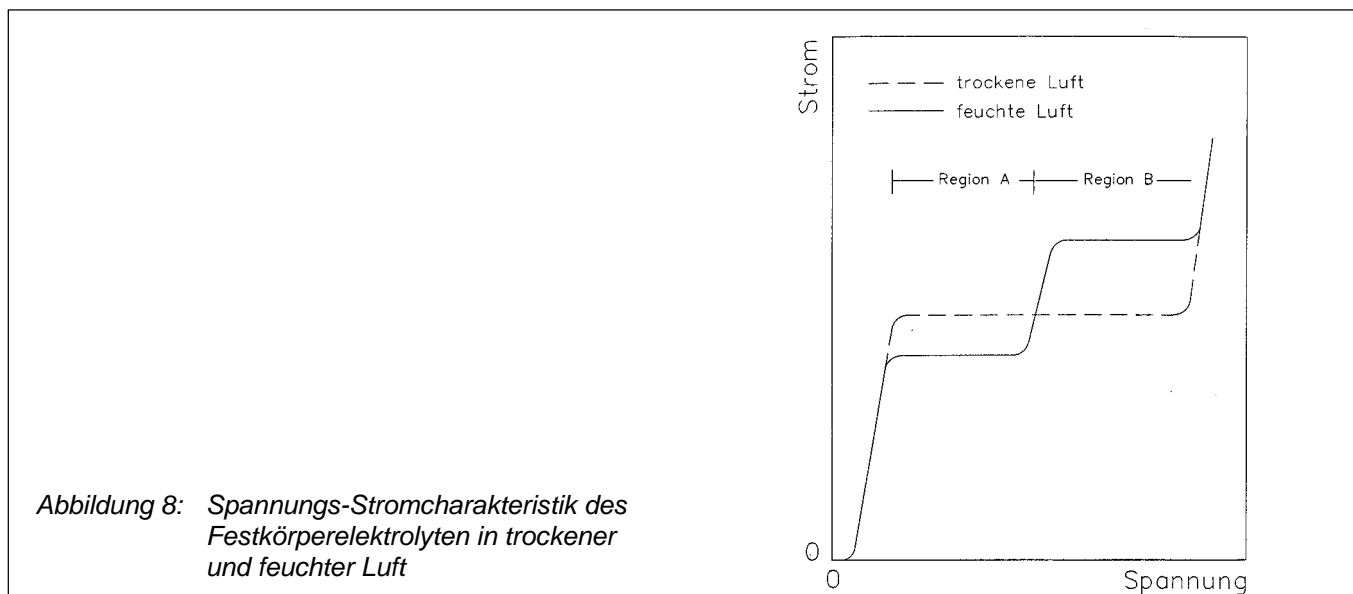


Abbildung 7: Abhängigkeit des Begrenzungsstromes von der Temperatur

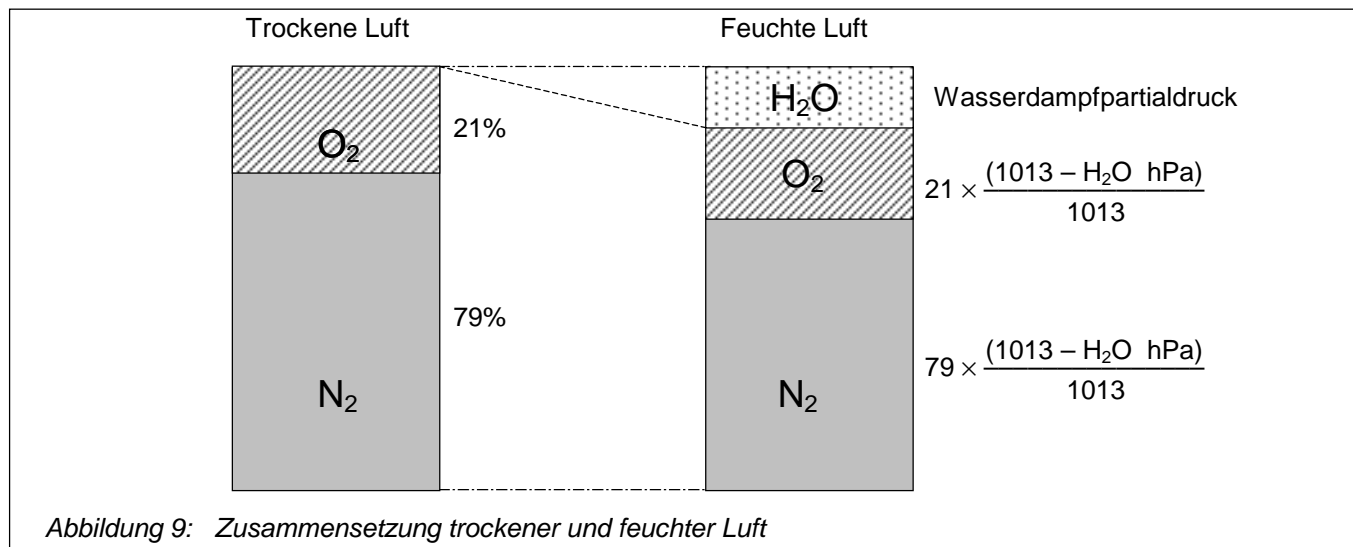
3.3 Feuchtemessung mit Strombegrenzungssauerstoffsensoren (SBSS)

Abbildung 8 zeigt die typische Spannungs-Stromcharakteristik in trockener und feuchter Luft. Der Bereich der Strombegrenzung zeigt in trockener Luft ein Plateau auf einer Linie, in feuchter Luft weist er zwei Plateaus auf.



Der Begrenzungsbereich in feuchter Luft weist im Bereich der Region „A“ einen niedrigeren Wert auf, als in trockener Luft.

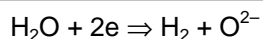
Der Grund dafür liegt in der Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes in feuchter Luft, wegen des Vorhandenseins von Wasserdampf. Siehe dazu auch Abb. 9.



In Region „B“ liegt der Strombegrenzungswert höher als in trockener Luft.

Dieser Effekt entsteht durch den Anstieg der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, hervorgerufen durch die elektrochemische Zersetzung von Wasserdampf in der Luft und den damit entstehenden Sauerstoffionen.

Diesen Vorgang beschreibt Gleichung 4:



Gleichung 4

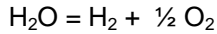
Wenn somit die Beziehung zwischen Feuchtigkeit und den Plateaus hergestellt werden kann, stellt der SBSS einen völlig neuartigen Sensor dar.

3.3.1 Theoretische Zersetzungsspannung von Wasser

Um die Funktionsweise des SBSS richtig verstehen zu können, ist es wichtig, die theoretische Zersetzungsspannung von Wasser (E°) zu untersuchen. E° kann aus Gleichung 5 ermittelt werden, wenn man „Gibb's freien Energiewechselwert ΔG° “ in der Zersetzungsreaktion des Wassers, wie sie in Gleichung 4 beschrieben wird, verwendet.

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

Gleichung 5



Gleichung 6

n = Anzahl der Elektronen, die an der Reaktion beteiligt sind
F = Faraday-Konstante

$$\Delta G^\circ (T) = -247,657 + 0,05520 T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Gleichung 7

Beispiel ΔG° bei einer Sensortemperatur von 673 K (= 400 °C)

$$\Delta G^\circ (673) = -210,51 \text{ kJ/mol}$$

Die Anzahl der beteiligten Elektronen bei der Wasserzersetzung ist zwei. Damit kann E° wie folgt, berechnet werden:

$$E^\circ(673) = \frac{G^\circ(673)}{nF} = \frac{-210,51}{2 \cdot 96,485} = 1,09 \text{ V}$$

Gleichung 8

Somit wird die theoretische Zersetzungsspannung bei 673 K mit $E^\circ = 1,09 \text{ V @673 K}$ bestimmt. Auf die gleiche Weise kann die Zersetzungsspannung von Wasser für jeden Temperaturwert theoretisch berechnet werden. Der reale Sensor weist jedoch einen Spannungsverlust auf, der auf Polarisation am Übergang von Elektrode zu Elektrolyt zurückzuführen ist. Deshalb liegt der reale Wert der Zersetzungsspannung höher.

3.3.2 Definition der relevanten Daten und Größen des Feuchtesensors

Abbildung 10 zeigt die Spannungs-Strom-Charakteristik des Sensors (bei 400 °C) bei einer Atmosphärentemperatur von 80 °C für unterschiedliche relative Feuchten. Das Bild zeigt klar die Zwei-Stufen-Plateaucharakteristik des Begrenzungsstromes, bedingt durch unterschiedliche Feuchten.

Nomenklatur des SBSS Feuchtesensors

VD : Spannung, bei der die Zersetzung des Wassers beginnt
 V_1 : Spannung, bei der die erste Stufe der Strombegrenzung beobachtet werden kann
 V_2 : Spannung, bei der die zweite Stufe der Strombegrenzung beobachtet werden kann
 I_{L0} : Strombegrenzungswert in trockener Luft
 I_{L1} : Strombegrenzungswert bei Spannung V_1 in feuchter Luft
 I_{L2} : Strombegrenzungswert bei Spannung V_2 in feuchter Luft

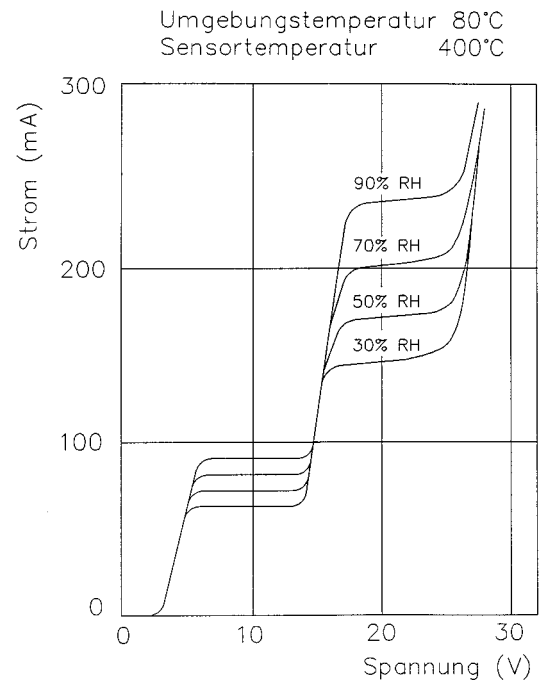


Abbildung 10: Strom-Spannungscharakteristik des Sensors in feuchter Luft bei 80 °C

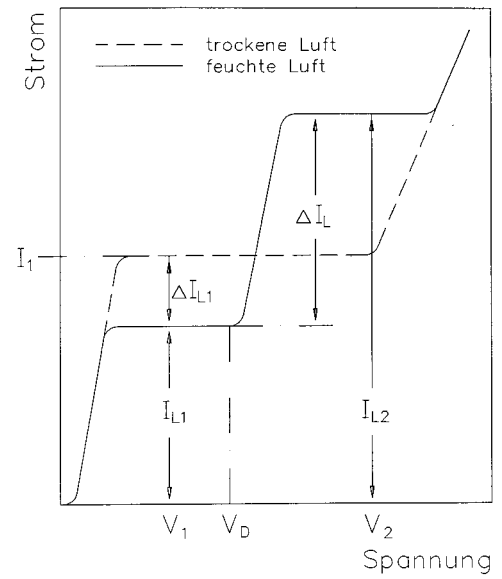


Abbildung 11: Definition der Nomenklatur für die Feuchte relevanten Größen des Sensors

3.3.3 Zusammenhang zwischen I_{L1} und der Sauerstoffkonzentration

Folgende Gleichung gilt in guter Näherung für feuchte Luft:

$$P = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Gleichung 9

P : Gesamter Atmosphärendruck
 P_{N_2} : Partialdruck Stickstoff
 P_{O_2} : Partialdruck Sauerstoff
 P_{H_2O} : Wasserdampfpartialdruck

Da Sauerstoff und Stickstoff in einem Verhältnis von 21 zu 79 vorhanden sind, wird abgeleitet:

$$P_{O_2} = 0,21 (P - P_{H_2O})$$

Gleichung 10

Wie aus Gleichung 10 hervorgeht, muss, wenn der Gesamtdruck konstant bleibt, und der Wasserdampfpartialdruck der feuchten, Luft steigt, der Partialdruck des Sauerstoffes abnehmen.

Da die Zersetzung des Wassers bei V_1 noch nicht stattfindet, ist der Begrenzungsstrom I_{L1} gleich dem Partialdruck des Sauerstoffs in feuchter Luft.

Dies kann in Gleichung 11 ähnlich Gleichung 2 dargestellt werden:

$$I_{O_2} = - \frac{4 \cdot F D_{AIR-H_2O} S P}{R T l} \ln \left(1 - \frac{P_{O_2}}{P} \right)$$

Gleichung 11

Dabei ist D_{AIR-H_2O} der Diffusionskoeffizient des Luft-Wasserdampfgemisches.

Wenn die Spannung V_2 , die an den Sensor angelegt wird, größer wird als die Spannung V_D , setzt die elektrochemische Zersetzung des Wassers ein. Dann kann ein Begrenzungsstrom I_{L2} beobachtet werden, der größer ist als I_{L1} .

Dies wird hervorgerufen durch die Anhebung des Ausgangsstromes aufgrund der Bildung neuer Sauerstoffionen O^{2-} durch die Zersetzung von Wasser nach Gleichung 4.

Die flussbestimmenden Reaktionen für die Feuchtemessung des SBSS, lassen sich in folgende vier Reaktionen aufteilen (siehe Abb. 5):

1. Diffusion von Wasserdampf durch die Diffusionsöffnung
2. Elektrochemische Zerlegung des Wassers an der Kathode ($H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$)
3. Diffusion der Sauerstoffionen durch den Festkörperelektrolyten
4. Oxidation von Sauerstoffionen an der Anode ($O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$)

Davon ausgehend, dass die Diffusion von Wasserdampf den gleichen „Fickschen Gesetzen“ folgt, wie dies der Sauerstoff tut, kann gefolgert werden, dass Reaktion 1 flussgrößenbestimmend ist.

Unter dieser Voraussetzung erfolgt die theoretische Betrachtung des Begrenzungsstromes I_{L2} . Wird die Diffusion von Sauerstoff und Wasserdampf durch die Diffusionsöffnung als ein kontinuierliches, eindimensionales Modell betrachtet, dann kann Gleichung 12 angegeben werden.

$$J_{O_2} - J_{H_2O} = - D_{AIR-H_2O} S \frac{dC_{O_2}}{dx} - D_{AIR-H_2O} S \frac{dC_{H_2O}}{dx} + J_{O_2} \frac{C_{O_2} + C_{H_2O}}{C_t}$$

Gleichung 12

J_{O_2} : Diffusionsfluss von Sauerstoffmolekülen
 J_{H_2O} : Diffusionsfluss von Wassermolekülen
 D_{AIR-H_2O} : Diffusionskoeffizient für Luft-H₂O System
 C_{O_2} : Sauerstoffkonzentration im Luft-Wasserdampfgemisch
 C_{H_2O} : Wasserdampfkonzentration im Luft-Wasserdampfgemisch
 C_t : Gesamtkonzentration im Luft-Wasserdampfgemisch

Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Wasserdampf werden im Luft-Wasserdampfgemisch gleich angenommen.

Weiter wird angenommen, dass kein Druckwechsel im Innern des Sensors auftritt.

So lassen sich in guter Näherung die Gleichungen 13, 14, 15 angeben:

$$I_{L2} = I_{LO_2} + I_{LH_2O} = 4FJ_{O_2} + 2FJ_{H_2O}$$

Gleichung 13

$$J_{O_2} = -D_{AIR-H_2O} \cdot S \frac{dC_{O_2}}{dx} + J_{O_2} \frac{C_{O_2}}{C_t}$$

Gleichung 14

$$J_{H_2O} = -D_{AIR-H_2O} \cdot S \frac{dC_{O_2}}{dx} + J_{O_2} \frac{C_{H_2O}}{C_t}$$

Gleichung 15

3.3.4 Aufbau und Funktion des Dualzirkonsensors

Wie bereits beschrieben, ist es möglich, unter Verwendung des „Zweiplateaufahrens“ einerseits den absoluten Sauerstoffpartialdruck eines zu messenden Gases zu bestimmen, andererseits aber auch durch die Erhöhung der angelegten Spannung eine Zersetzung des vorhandenen Wasserdampfes zu erreichen, so dass man auf dem zweiten Plateau die Konzentration von Sauerstoff und Wasserdampf bestimmen kann. Dadurch ist es möglich, Verdrängungsfaktoren von anderen Gasen zu korrigieren.

Als Beispiel mag hier ein Verbrennungsprozess dienen, bei dem bekanntlich die Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes nicht nur auf das Freiwerden von Wasserdampf zurückzuführen ist. Auch bei vielen anderen Produktionsprozessen entstehen Gase, die bei einer alleinigen Messung des Sauerstoffgehaltes zu Fehlinterpretationen führen, wenn daraus auf den Wasserdampfgehalt geschlossen würde.

Durch die Verwendung des ΔI -Verfahrens kann somit eine Fehlmessung weitgehend ausgeschlossen werden. Um jedoch eine optimale Sensorzelle für die kombinierte Sauerstoff-Feuchtemessung zu schaffen, müssen einige Randbedingungen, beachtet werden.

In den Gleichungen 1 und 2 wird gezeigt, dass der Begrenzungsstrom I_L vom Diffusionskoeffizienten und somit direkt von der Temperatur abhängig ist. Außerdem wird der Sauerstoffionenleitungsmechanismus im Festkörperelektrolyten nur aufrecht erhalten, wenn der Elektrolyt eine bestimmte materialabhängige Betriebstemperatur beibehält.

Das Anlegen unterschiedlicher Betriebsspannungen am Sensor führt zudem zu langen und schwierigen Einschwingvorgängen. Diese Vorgänge sind besonders, bei hohen Feuchtegehalten des Messgases sehr schwer zu kontrollieren (starkes Überspringen kann zur Zerstörung der Messzelle führen).

Ein weiterer Nachteil einer derartigen Anordnung ist die enorme Zeitverzögerung, die durch die Einschwingvorgänge hervorgerufen würde.

BARTEC beschritt daher den Weg, eine Messzelle zu entwickeln, welche die beschriebenen Probleme umgeht und zudem den Vorteil hat, äußerst schnell auf Sauerstoff- und Wasserdampfänderung reagieren zu können.

Die patentierte „thermoregulierende Dualsensorzelle“ zur kombinierten Feuchte- und Sauerstoffmessung ist schematisch in Abb. 12 dargestellt.

3.3.5 Funktionsbeschreibung der Messzelle

Das zu messende Gas gelangt durch das die Zelle umgebende Filtergewebe über das poröse Zellengehäuse in das Innere der Messzelle.

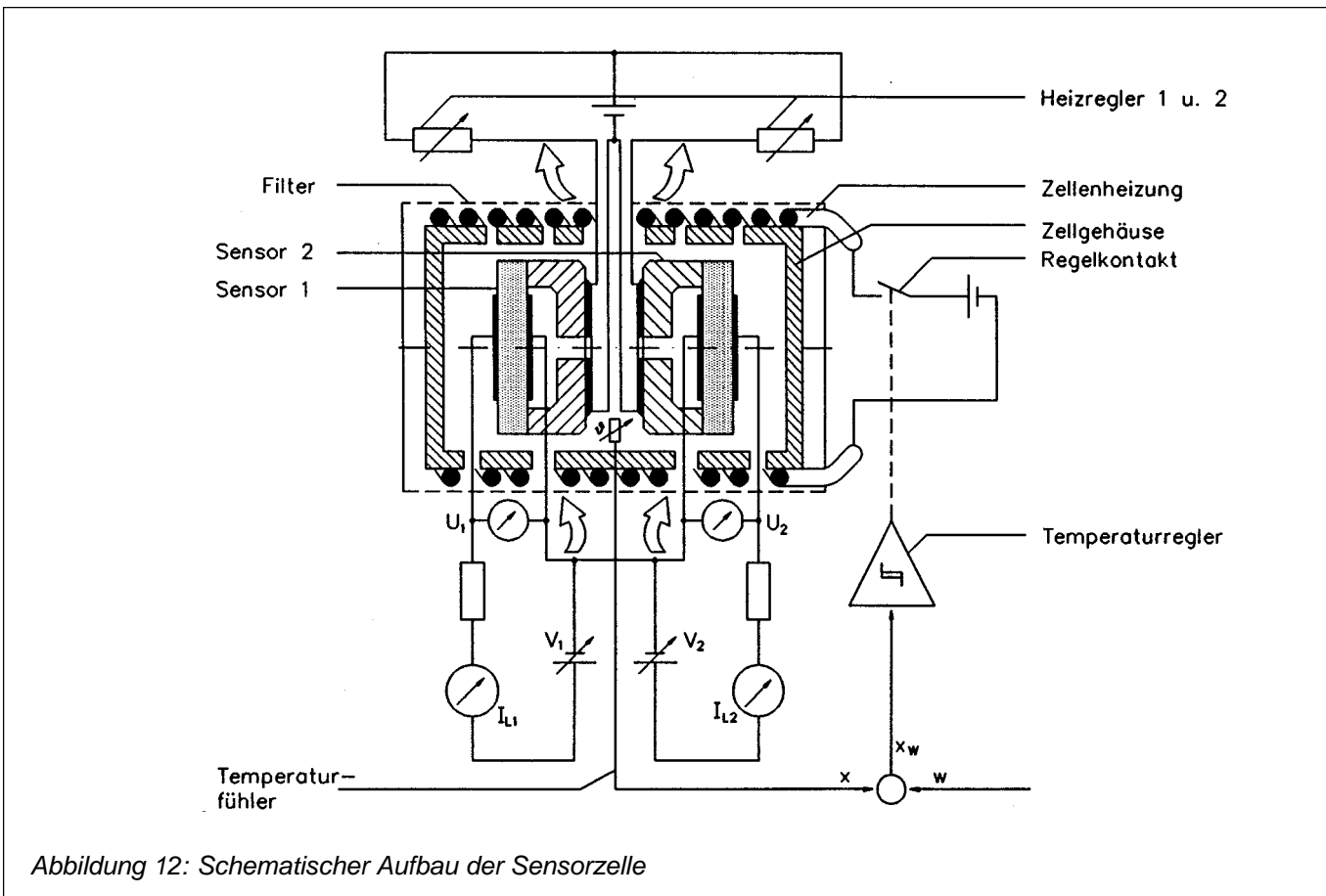
Eine Heizung sorgt über eine Regeleinrichtung für eine konstante Temperatur im Inneren der Messzelle. Der eingebaute Temperatursensor erfasst kontinuierlich die Temperatur, die mittels eines Sollwertstellers so gewählt wird, dass sie stets höher liegt, als die maximal auftretende Prozesstemperatur.

Der Gasdurchsatz geschieht durch Konvektion und ist so gering, dass an die Heizleistung keine großen Anforderungen zu stellen sind.

Höhere Strömungsgeschwindigkeiten können durch geeignete Schirm-Filtermaßnahmen reduziert werden. Derzeit sind Prozesstemperaturen von 300 °C im On-line-Betrieb des Sensors möglich.

Für höhere Temperaturen können minimale Gasmengen über eine geeignete Absaugvorrichtung auf die maximale Sensortemperatur abgekühlt werden.

In diesem temperierten Innenraum der Messzelle sind zwei Festkörperelektrolytzellen angeordnet. Jeder dieser Strombegrenzungssensoren ist mit einer eigenen Platinheizung versehen, die das Zirkonoxid auf die erforderliche Prozesstemperatur erwärmt und somit den Ionenleistungsmechanismus in Gang setzt. Über die Diffusionsöffnung gelangt das vortemperierte Gas in das Sensorgehäuse.



Während ein Sensor mit einer Spannung betrieben wird, die unterhalb der Dissoziationsspannung von Wasserdampf liegt (U_1, V_1) und somit einen Begrenzungsstrom I_{L1} generiert, der lediglich auf den Sauerstoffpartialdruck im Messgas zurückzuführen ist, wird der Sensor 2 mit einer Spannung (U_2, V_2) beaufschlagt, die über der Dissoziationsspannung von Wasserdampf liegt und somit einen zweiten Begrenzungsstrom I_{L2} hervorruft, der durch Sauerstoff und dissoziierten Wasserdampf-Sauerstoff gebildet wird und der dadurch entsprechend höher ist.

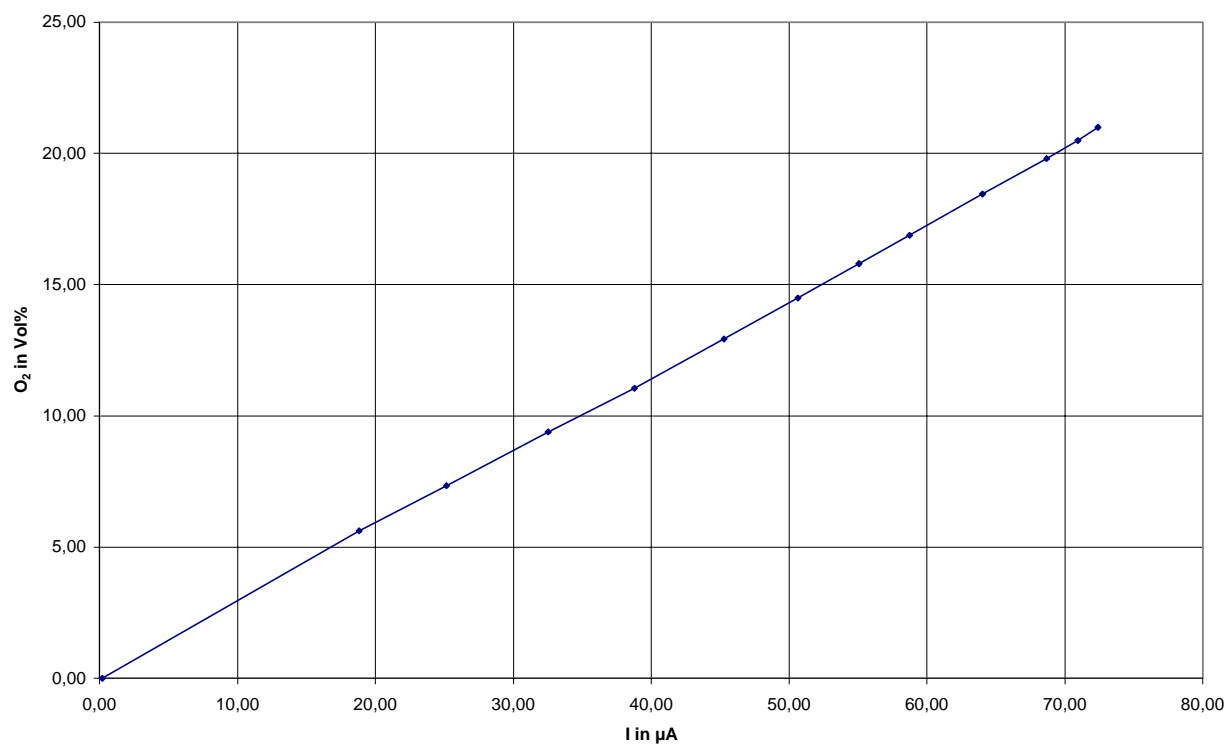


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt des Messgases und dem in der Sensorzelle 1 gebildeten Begrenzungsstrom I_{L1}

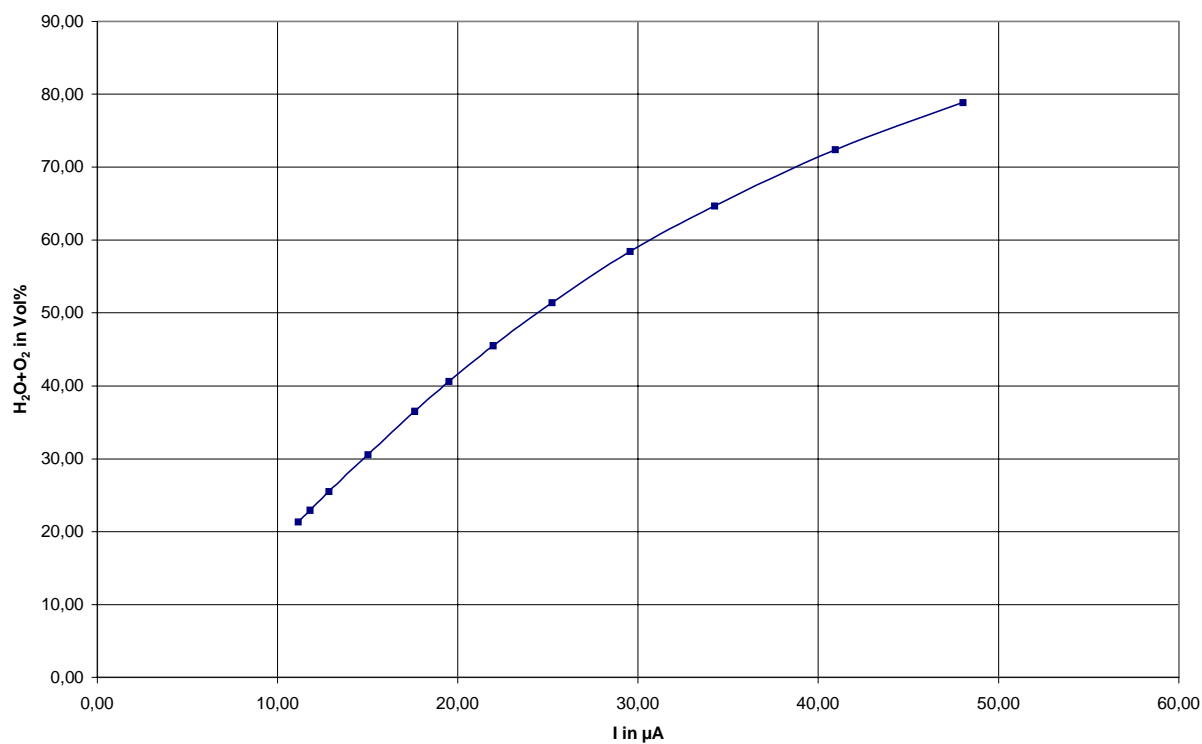


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen dem Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt des Messgases und dem daraus resultierenden Begrenzungsstrom I_{L2}

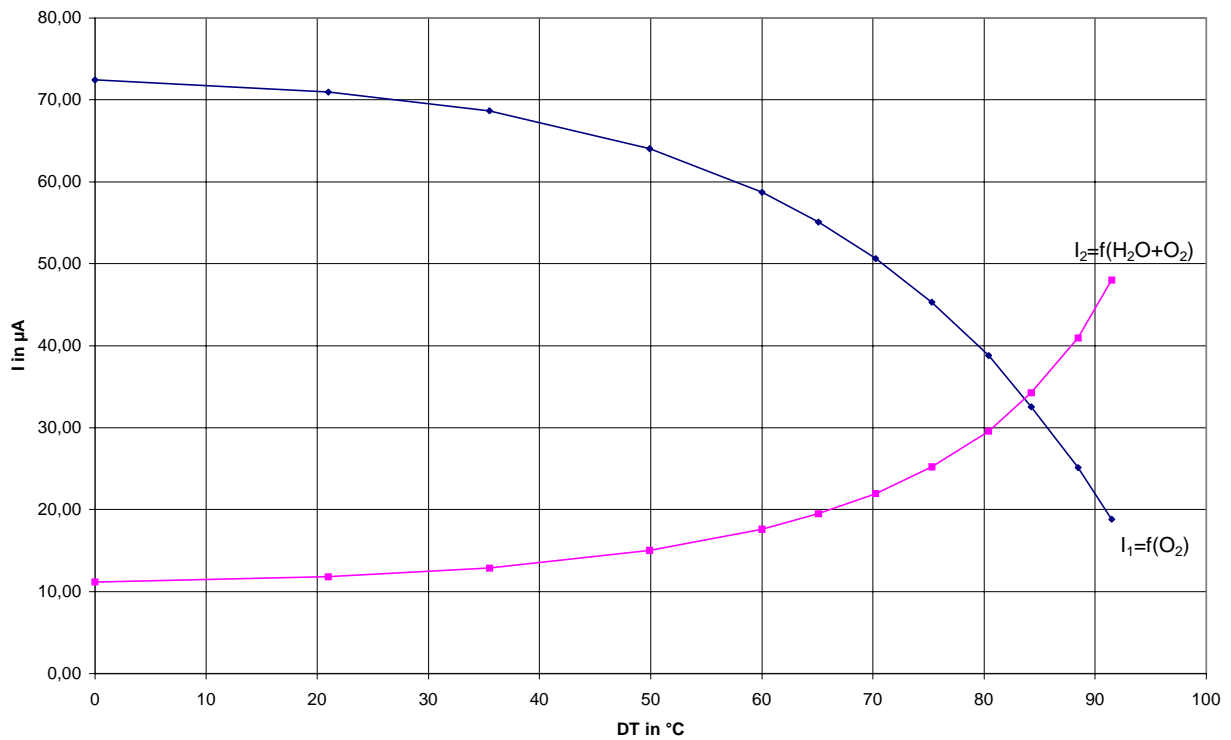
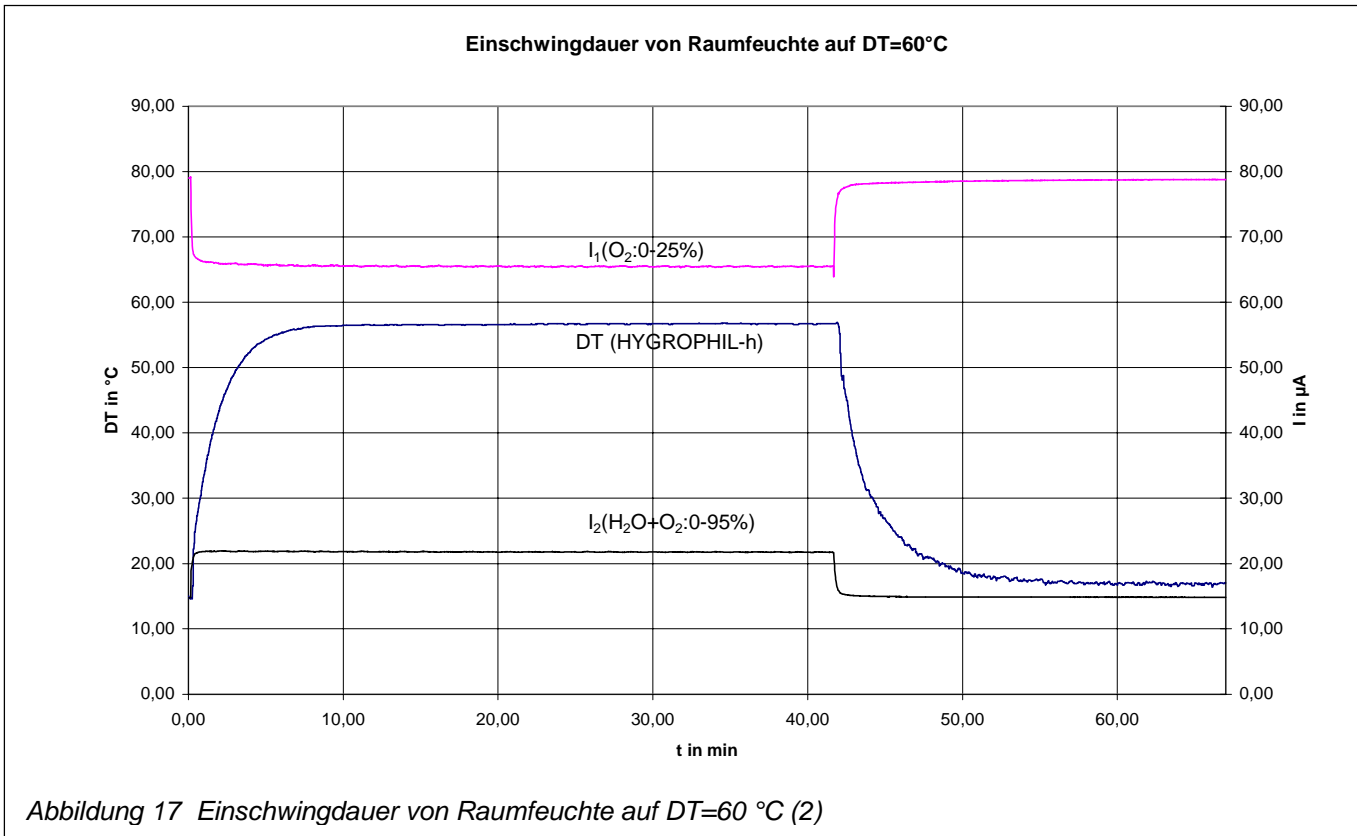
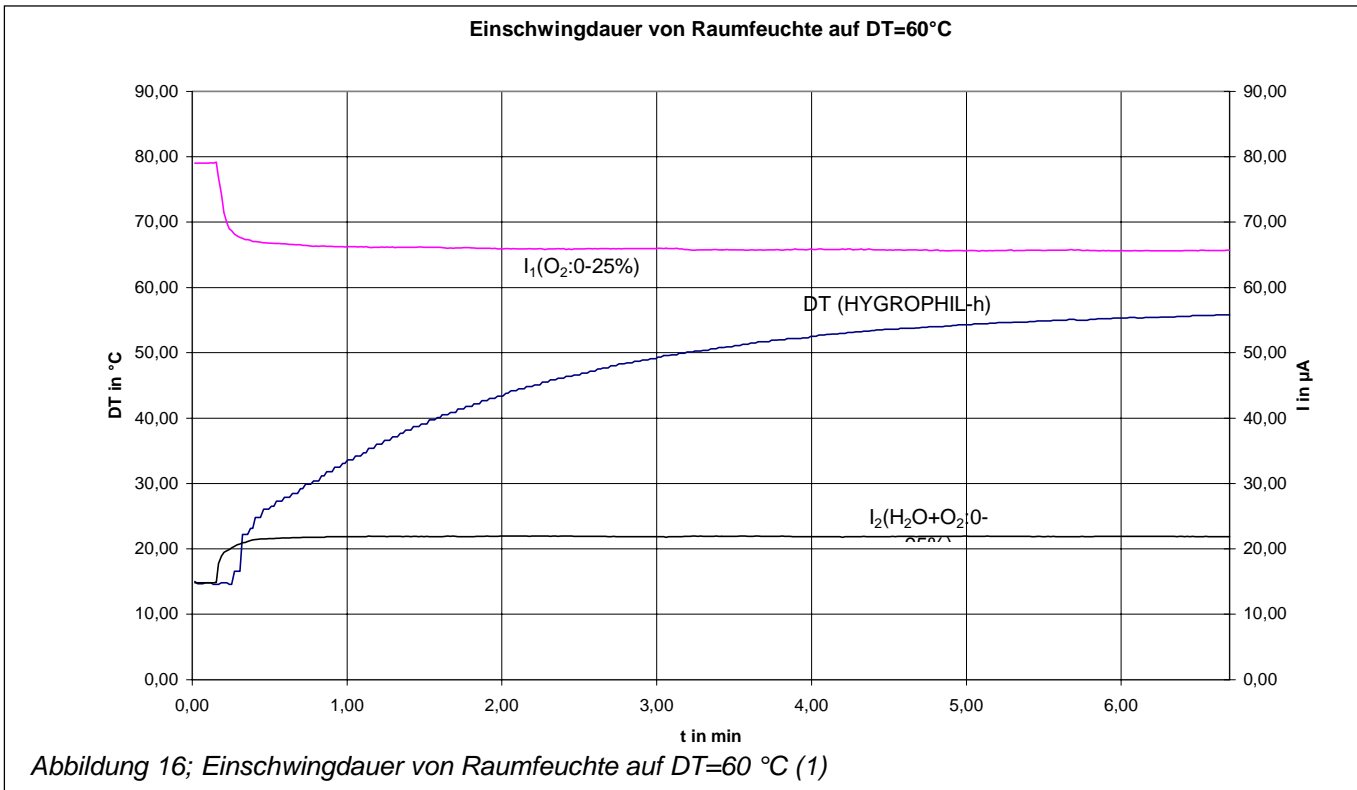


Abbildung 15: Die beiden Begrenzungsströme als Funktion der Taupunkttemperatur

Man erkennt sehr deutlich, dass I_{L1} mit zunehmender Taupunkttemperatur abnimmt, während I_{L2} gleichzeitig stetig zunimmt.

Da die beiden Messwerte simultan erfasst werden, ergibt sich eine sehr rasche Reaktion der Messeinrichtung, so dass auch kurzfristige Feuchte-Sauerstoffänderungen registriert werden können.

Abbildungen 16 und 17 verdeutlichen das schnelle Reaktionsverhalten der Sensoranordnung im Vergleich mit dem Prallstrahlpsychrometer (Hygrophil-h) bei einem Feuchtesprung von 15 °C DT auf 60 °C DT. Man erkennt ein t_{90} im Sekundenbereich, während sich t_{99} in weniger als einer Minute einstellt.



3.3.6 Einsatzbereich der Sensoranordnung

Wie bereits erwähnt, ist der Sensor derzeit bis zu einer Umgebungstemperatur von 300 °C einsetzbar.

Da der Sensor, der Sauerstoff und dissoziierten Sauerstoff aus Wasserdampf detektiert, bis zu einem Sauerstoffgehalt von 95 Vol% einsetzbar ist, ergeben sich aus Tabelle 1. 1 auch die Einsatzgrenzen des Sensors.

Bei einem Systemdruck von 1013 hPa kommt man zu einem Taupunkt von etwa 98 °C. Da der Sauerstoffgehalt dann nur noch 1,46 Vol% beträgt und eine große Messwertverfälschung durch Fremdgase in diesem Bereich faktisch ausgeschlossen werden kann, kann man durch Abschalten des Sensors 2 über reine Sauerstoffpartialdruckmessung auch bis 100 °C DT messen.

Außerdem kann man aus dieser Tabelle ersehen, dass nach dem Daltonschen Gesetz bei 1013 hPa und 100 °C Taupunkttemperatur nur noch Wasserdampf und kein anderes Gas mehr vorhanden ist.

In der Feuchtemesstechnik ist oftmals nicht nur die Kenntnis der Volumenprozentage von Interesse.

Um auch auf andere Feuchtegrößen wie Taupunkttemperatur, relative Feuchte, Mischungsverhältnis, Enthalpie usw. zurückrechnen zu können, muss man neben der tatsächlichen Temperatur des Messgases auch den Systemdruck kennen.

Partialdruck und Taupunkt (p10 = 1013hPa)

konst. C1	konst. C2	Luft O ₂ -Anteil	konst. C3	p10/pakt	aktueller Luftdruck	konst. rdryvap
6,10	17,080	0,2085	234,175	1	1013	621,98
[hPa]		norm. auf	[°C]		[hPa]	

DT [°C]	VP [hPa]	H ₂ O [Vol%]	O ₂ [Vol%]	H ₂ O+O ₂ [Vol%]	MH [g/kg]	SH [g/kg]
0	6.11	0.60	20.72	21.33	3.77	3.76
1	6.57	0.65	20.71	21.36	4.06	4.04
2	7.06	0.70	20.70	21.40	4.36	4.35
3	7.58	0.75	20.69	21.44	4.69	4.67
4	8.14	0.80	20.68	21.49	5.04	5.01
5	8.73	0.86	20.67	21.53	5.41	5.38
6	9.36	0.92	20.66	21.58	5.80	5.77
7	10.03	0.99	20.64	21.63	6.22	6.18
8	10.74	1.06	20.63	21.69	6.66	6.62
9	11.49	1.13	20.61	21.75	7.14	7.09
10	12.29	1.21	20.60	21.81	7.64	7.58
11	13.14	1.30	20.58	21.88	8.18	8.11
12	14.04	1.39	20.56	21.95	8.74	8.67
13	15.00	1.48	20.54	22.02	9.35	9.26
14	16.01	1.58	20.52	22.10	9.99	9.89
15	17.08	1.69	20.50	22.18	10.67	10.55
16	18.21	1.80	20.48	22.27	11.39	11.26
17	19.41	1.92	20.45	22.37	12.15	12.00
18	20.67	2.04	20.42	22.47	12.96	12.79
19	22.01	2.17	20.40	22.57	13.81	13.63
20	23.42	2.31	20.37	22.68	14.72	14.51
21	24.91	2.46	20.34	22.80	15.68	15.44
22	26.48	2.61	20.30	22.92	16.70	16.42
23	28.14	2.78	20.27	23.05	17.77	17.46
24	29.89	2.95	20.23	23.19	18.91	18.56
25	31.73	3.13	20.20	23.33	20.11	19.71
26	33.67	3.32	20.16	23.48	21.38	20.93
27	35.71	3.52	20.12	23.64	22.73	22.22
28	37.86	3.74	20.07	23.81	24.15	23.58
29	40.12	3.96	20.02	23.98	25.65	25.00
30	42.49	4.19	19.98	24.17	27.23	26.51
31	44.99	4.44	19.92	24.37	28.91	28.09
32	47.61	4.70	19.87	24.57	30.67	29.76
33	50.37	4.97	19.81	24.79	32.54	31.52
34	53.26	5.26	19.75	25.01	34.51	33.36
35	56.29	5.56	19.69	25.25	36.60	35.30
36	59.47	5.87	19.63	25.50	38.79	37.35
37	62.81	6.20	19.56	25.76	41.12	39.49
38	66.31	6.55	19.49	26.03	43.57	41.75
39	69.97	6.91	19.41	26.32	46.15	44.12
40	73.81	7.29	19.33	26.62	48.88	46.60
41	77.83	7.68	19.25	26.93	51.77	49.22
42	82.04	8.10	19.16	27.26	54.81	51.96
43	86.44	8.53	19.07	27.60	58.02	54.84
44	91.04	8.99	18.98	27.96	61.42	57.86
45	95.85	9.46	18.88	28.34	65.00	61.04
46	100.88	9.96	18.77	28.73	68.79	64.36
47	106.14	10.48	18.67	29.14	72.79	67.86
48	111.62	11.02	18.55	29.57	77.02	71.52
49	117.35	11.58	18.43	30.02	81.50	75.36
50	123.34	12.18	18.31	30.49	86.23	79.38

DT [°C]	VP [hPa]	H ₂ O [Vol%]	O ₂ [Vol%]	H ₂ O+O ₂ [Vol%]	MH [g/kg]	SH [g/kg]
51	129.58	12.79	18.18	30.97	91.23	83.60
52	136.08	13.43	18.05	31.48	96.52	88.03
53	142.87	14.10	17.91	32.01	102.13	92.66
54	149.95	14.80	17.76	32.57	108.06	97.52
55	157.32	15.53	17.61	33.14	114.35	102.62
56	165.00	16.29	17.45	33.74	121.02	107.96
57	173.00	17.08	17.29	34.37	128.10	113.55
58	181.33	17.90	17.12	35.02	135.61	119.42
59	190.00	18.76	16.94	35.70	143.59	125.56
60	199.02	19.65	16.75	36.40	152.07	132.00
61	208.40	20.57	16.56	37.13	161.10	138.75
62	218.15	21.54	16.36	37.90	170.71	145.82
63	228.30	22.54	16.15	38.69	180.95	153.23
64	238.84	23.58	15.93	39.51	191.89	160.99
65	249.79	24.66	15.71	40.37	203.57	169.14
66	261.17	25.78	15.47	41.26	216.06	177.67
67	272.98	26.95	15.23	42.18	229.44	186.62
68	285.25	28.16	14.98	43.14	243.79	196.01
69	297.98	29.42	14.72	44.13	259.20	205.85
70	311.19	30.72	14.45	45.16	275.79	216.17
71	324.89	32.07	14.16	46.23	293.67	227.00
72	339.10	33.47	13.87	47.35	312.97	238.37
73	353.83	34.93	13.57	48.50	333.87	250.30
74	369.10	36.44	13.25	49.69	356.54	262.83
75	384.93	38.00	12.93	50.93	381.20	275.99
76	401.32	39.62	12.59	52.21	408.08	289.81
77	418.30	41.29	12.24	53.53	437.50	304.35
78	435.89	43.03	11.88	54.91	469.78	319.62
79	454.09	44.83	11.50	56.33	505.33	335.70
80	472.93	46.69	11.12	57.80	544.66	352.61
81	492.43	48.61	10.71	59.33	588.35	370.42
82	512.59	50.60	10.30	60.90	637.13	389.18
83	533.45	52.66	9.87	62.53	691.90	408.95
84	555.02	54.79	9.43	64.22	753.78	429.80
85	577.32	56.99	8.97	65.96	824.18	451.81
86	600.36	59.27	8.49	67.76	904.95	475.05
87	624.18	61.62	8.00	69.62	998.46	499.62
88	648.78	64.05	7.50	71.54	1.107.91	525.60
89	674.19	66.55	6.97	73.53	1.237.64	553.10
90	700.42	69.14	6.43	75.58	1.393.74	582.24
91	727.51	71.82	5.88	77.69	1.585.00	613.15
92	755.47	74.58	5.30	79.88	1.824.61	645.97
93	784.33	77.43	4.71	82.13	2.133.32	680.85
94	814.10	80.36	4.09	84.46	2.545.70	717.97
95	844.80	83.40	3.46	86.86	3.124.05	757.52
96	876.47	86.52	2.81	89.33	3.993.02	799.72
97	909.13	89.75	2.14	91.88	5.443.92	844.81
98	942.79	93.07	1.45	94.51	8.352.58	893.08
99	977.49	96.49	0.73	97.23	17.122.26	944.82
100	1013.25	100.02	-0.01	100.02	unendlich	1000.0

Tabelle 1

3.3.7 Gerätetechnik

Um die ermittelten Messwerte direkt in prozesskonforme Signale umwandeln zu können, werden die entsprechenden Auswertelgorithmen im Mikroprozessor angewandt. Die daraus resultierenden Werte werden als Stromsignal programmierbar bereitgestellt.



Weitere Einzelheiten können Sie dem Datenblatt entnehmen.

4 Ausblick

Durch die Integration zweier Strombegrenzungssensoren in einem temperierten Gehäuse ist es gelungen, ein sehr schnell reagierendes Messsystem zu schaffen, das über einen weiten Temperaturbereich einen großen Feuchtemessbereich abdeckt. Durch die Anwendung des Zweiplatteaufverfahrens ist es möglich, Einflüsse durch Fremdgase weitgehend zu kompensieren. Zugleich besteht die Möglichkeit, den reinen Sauerstoffanteil des Messgases zu bestimmen.

Durch die große Langzeitstabilität ist der Zirkonoxidsensor prädestiniert für den rauen industriellen Einsatz. Die Möglichkeit der „Insitu Messung“ bei kleinen Abmessungen der Sonde ermöglicht eine problemlose Messung ohne großen Wartungsaufwand.