

# YSZ 传感器用于超临界水中氧逸度原位测量的研究

徐丽萍, 李和平, 张磊, 王光伟

中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵阳 550002

关键词: 氧逸度; YSZ; 传感器; 高压釜

无论在自然界还是生产实践中, 人们经常遇到处于一定温度和压力下的各种水热体系。高温高压下水热体系的氧逸度是体系的温度、压力以及化学组成的系统描述。对于含变价元素的高温高压水热体系, 氧逸度是体系极为重要的物理化学变量之一, 其制约着体系的各种性质、状态以及过程的发生与发展。在火力发电厂、锅炉房和核反应堆, 水常被用作热能传输介质和冷却剂而经常处于超临界态, 其中的氧逸度大小制约着设备的高温腐蚀过程而与设备的使用寿命息息相关<sup>[1-4]</sup>, 实际上, 几乎所有的工业水热设备都有与氧有关的高温腐蚀过程发生。因此, 原位测量超临界水中的氧逸度具有极为重要的意义。

## 1 实验部分

本实验在自制钛合金内衬高压釜中进行。参考缓冲剂分别使用摩尔比为 1:1 的 Cu-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni-NiO 混合粉末。被测体系选择蒸馏水, 经测量该蒸馏水 pH 值为 5.77, 呈酸性。采用一次进样的方法, 室温下向高压釜中填充约 40% 的蒸馏水。

## 2 实验结果

表 1 中数据分别是氧浓差电池“Pt, 超临界 H<sub>2</sub>O 样品 | YSZ | Cu-Cu<sub>2</sub>O (参考缓冲剂), M”和“Pt, 超临界 H<sub>2</sub>O 样品 | YSZ | Ni-NiO (参考缓冲剂), M”在同一次实验中不同温度下测得的稳定电动势值。其中,  $E_1$ ,  $E'_1$  所用实验条件相同, 均以 Cu-Cu<sub>2</sub>O 作参考缓冲剂,  $E_2$  以 Ni-NiO 作参考缓冲剂。

表 1 中数据显示, 以 Cu-Cu<sub>2</sub>O 作参考缓冲剂时, 不同温度下测得的  $E'_1$  与  $E_1$  值基本一致, 高温测量所得结果重复性很好, 低温测量所得结果稍

有偏差。表中数据还显示, 在同一次实验的升温 and 降温过程中测量数据仍具有很好的重复性。上述不同次实验以及同一次实验的升温与降温阶段测量数据表现出的重复性, 证实了本工作自行研制的 YSZ 固体电解质氧传感器用于高温高压水热体系氧逸度测量的可行性以及测量结果的准确性。

表 1 Cu-Cu<sub>2</sub>O, Ni-NiO 作参考时测得的电动势值

| $T/^\circ\text{C}$ | $E_1/\text{mV}$ | $E'_1/\text{mV}$ | $E_2/\text{mV}$ |
|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 500                | 81              | 95               | -120            |
| 520                | 104             | 108              | -134            |
| 540                | 117             | 116              | -148            |
| 560                | 125             |                  | -160            |
| 580                | 132             | 131              | -170            |
| 560                | 125             |                  |                 |

图 1 中曲线是由表 1 中数据经计算后绘制的  $\lg f_{\text{O}_2}-T$  曲线。图中结果表明, 超临界水中氧逸度在实验温度范围内随温度的升高呈线性增加。比较图 1 中两条曲线数据可知, 使用 Ni-NiO 作参考缓冲剂时, 高温 (560 $^\circ\text{C}$ ) 测量得到的氧逸度值与 Cu-Cu<sub>2</sub>O 较为接近, 低温 (500 $^\circ\text{C}$ ) 时有一定的偏差。

## 3 讨论

我们认为, 超临界水中氧逸度值随温度的变化规律与超临界水的性质随温度的变化规律有关。据 Kritzer<sup>[5]</sup> 和 MacDonald<sup>[3]</sup> 等, 等密度条件下, 水的解离常数随着温度由室温升至超临界点附近而逐渐增加, 但当温度继续升高至超临界区时, 水的解离常数反而随温度升高呈下降趋势。在本实验测量温度范围内 (500 ~ 580 $^\circ\text{C}$ ), 水的解离常数随着温度增加稍有降低。由于所用蒸馏水中溶解了一定量

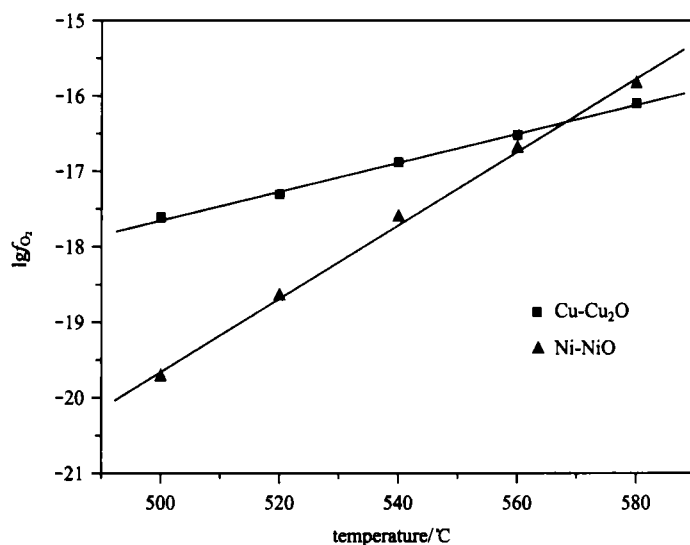


图1 超临界水中氧逸度-温度关系曲线

CO<sub>2</sub>，致使超临界水中含有一定量的 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。在本实验温度范围内（500 ~ 580℃），H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的解离度也随温度的升高而降低<sup>[6]</sup>，即温度较高时，超临界水中除氧之外的腐蚀物种的离子强度低，超临界水的导电性较差，因此釜壁经由氧腐蚀原电池机制的腐蚀电流密度较低，耗氧速率相对较小，此时超临界水中的氧逸度值可维持较高的水平；温度较低时，超临界水中的腐蚀离子强度相对较高，超临界水的导电性也相应增加，釜壁的腐蚀速度加快，单位时间内氧气的消耗量大，此时超临界水中的氧逸度值相对较低。

#### 4 结 论

分别使用 Cu-Cu<sub>2</sub>O，Ni-NiO 作为传感器的参考缓冲剂，测量了相同充填度、不同温度下高温高压超临界水中的氧逸度值。实验结果显示：

(1) 相同实验条件下，不同次实验的测量结果具有很好的重复性；在同一次实验的升温与降温过程中测量结果亦具有很好的重复性。使用不同参考缓冲剂时，测量得到的超临界水中的氧逸度值彼此符合较好。

(2) 实验温度范围内，超临界水中的氧逸度与温度之间存在很好的正线性相关性。高压釜钛合金内衬的耗氧腐蚀模型可解释本工作中超临界水氧逸度与温度间的依从关系。

#### 参考文献：

- [1] Niedrach L W. A new membrane-type pH sensor for use in high-temperature-high pressure water [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127: 2122 - 2130.
- [2] Ulmer G C, Barnes H L. *Hydrothermal experimental techniques* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987:523.
- [3] MacDonald D D, Kriksunov L B. Probing the chemical and electrochemical properties of SCWO systems [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 775 - 790.
- [4] Lvov S N, Zhou X Y, Ulmer G C, et al. Progress on yttria-stabilized zirconia sensors for hydrothermal pH measurements [J]. *Chemical Geology*, 2003, 198: 141 - 162.
- [5] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 29: 1 - 29.
- [6] Chen X, Izatt R M, Oscarson J L. Thermodynamic data for ligand interaction with protons and metal ions in aqueous solutions at high temperatures [J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94: 467 - 517.