

УДК 681.58:546.21[621.352.6]

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА И ПОЛУТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

*С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей,
Л. Д. Коноваленко, Л. И. Короленко**

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, ул. Дворянская 2, adv@ukr.net
*Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная 112

Аннотация

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА И ПОЛУТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, Л. Д. Коноваленко, Л. И. Короленко

В работе описана автоматическая установка, поддерживающая в замкнутом объеме заданную концентрацию кислорода в воздушной смеси. Приведены электрохимические характеристики сенсора металл-оксид, а также конструкция и характеристики полупроводникового элемента, с помощью которого осуществляется поглощение кислорода. Представлена схема хранилища для плодоовощной продукции, а также блока автоматики данной системы.

Ключевые слова: полупроводниковый элемент, сенсор, кислород, регулирование

Анотація

АВТОМАТИЧНЕ РЕГУЛЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСНЮ В ПОВІТРЯНІЙ СУМІШІ ЗА ДОПОМОГОЮ СЕНСОРА ТА НАПІВПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТУ

С. Д. Короленко, Ф. В. Макордей, Л. Д. Коноваленко, Л. І. Короленко

В роботі описана автоматична установка, яка підтримує в замкнутому об'ємі задану концентрацію кисню в повітряній суміші. Приведені електрохімічні характеристики сенсора метал-оксид, а також конструкція і характеристики напівпровідникового елемента, за допомогою якого здійснюється поглинання кисню. Наведена схема сховища для плодоовочевої продукції, а також блока автоматики даної системи.

Ключові слова: напівпровідниковий елемент, сенсор, кисень, регулювання

Annotation**AUTOMATIC REGULATION OF OXYGEN CONCENTRATION IN THE AIR MIXTURE WITH THE HELP OF THE SENSOR AND SEMI-FUEL ELEMENT***S. D. Korolenko, F. V. Makordey, L. D. Konovalenko, L. I. Korolenko*

In work the automatic installation supporting in the closed volume set concentration of oxygen in an air mix is described. Electrochemical characteristics of a sensor control metal-oxide, and also a design and characteristics semi-fuel element by means of which absorption of oxygen is carried out are resulted. The scheme of storehouse for fruit-and-vegetable production, and also the block of automatics of the given system is presented.

Key words: Semi-fuel element, sensor, oxygen, regulation

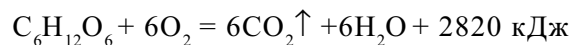
Вопросы регулирования концентрации кислорода в газовых средах актуальны для различных технологических процессов, например, при производстве оптических изделий, в медицине, микроэлектронной технике, тонкой химической технологии, при хранении пищевых продуктов и других отраслях производства.

Известно, что свежие фрукты и овощи являются ценнейшими продуктами питания и основными источниками обеспечения человеческого организма необходимым для нормальной жизнедеятельности витаминами, минеральными солями, органическими кислотами, биологически активными веществами. Наряду с увеличением производства этих продуктов, большое внимание уделяется проблеме их длительной сохраняемости. При хранении плодов и овощей в холодильниках велики потери продукции, лишь немногие сорта могут при этом сохранять свои пищевые качества, и, самое главное, — низкие температуры вызывают необратимые биохимические процессы в плодах [1].

Одним из самых перспективных методов хранения свежей сельскохозяйственной продукции является создание в хранилище газовой регулируемой среды (ГРС), характеризующейся пониженным содержанием кислорода и повышенным — углекислого газа. В результате применения ГРС резко увеличиваются сроки хранения плодоовощной продукции, лучше сохраняется ее товарное качество и пищевая ценность, сокращаются потери массы. Установлено, что газовая среда с оптимальным уровнем концентрации O_2 и повышенным содержанием CO_2 увеличивает срок хранения овощей и фруктов до 9 месяцев и в 5-10 раз уменьшает процент потерь, сохраняя высокие вкусовые, питательные и товарные качества.

Известно, что снятые с растений ягоды, фрукты и овощи продолжают свою жизнедеятельность, поглощая кислород, выделяя в объем углекислый газ, воду, тепло и летучие органические вещества [1]. Вышеуказанный способ хранения в ГРС продукции, с одной стороны основан на замедлении процесса дыхания и скорости расходования накопленных резервных веществ, с другой стороны — на угнетении биологических функций микроорганизмов, поражающих продукцию при хранении. В этой среде у аэробных микроорганизмах замедляется или полностью прекращается жизнедеятельность, а на анаэробные формы газовая регулируемая среда активно не влияет.

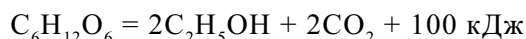
В аэробных условиях многие виды плесеней, дрожжей и бактерий в качестве энергетического материала используют различные вещества плодоовощной продукции, окисляя их в присутствии O_2 . В этом случае процесс дыхания микроорганизмов и плодоовощной продукции сходен. Например, при окислении сахара процесс дыхания можно выразить следующим суммарным уравнением:



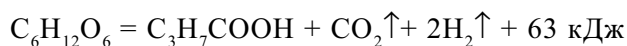
При полном окислении молекулы использованного вещества выделяется вся потенциальная энергия. Процесс этот сложный, протекает в несколько этапов, при участии многих ферментов и с образованием ряда промежуточных веществ.

У анаэробных микроорганизмов энергетический процесс протекает посредством сопряженного окисления — восстановления без участия O_2 . Этот процесс способны осуществлять многие виды дрожжей и бактерий. Спиртовое брожение обуславливают преимущественно дрожжи. Суммарное уравнение этого процес-

са при использовании молекулы глюкозы выражается следующим образом:



В присутствии маслянокислых бактерий глюкоза превращается в масляную кислоту, H_2CO_2 :



Для молочнокислого брожения процесс получения энергии микроорганизмами можно выразить следующим суммарным уравнением:



Из приведенных суммарных уравнений можно сделать вывод, что, даже при использовании одного и того же субстрата, в анаэробных условиях микроорганизмы получают меньше энергии, чем в аэробных. Естественно, что количество энергии, получаемой микроорганизмами, непременно будет влиять на скорость изменения товарного качества плодовоощной продукции, хранящейся в ГРС, а также на размеры потерь ее массы при одинаковых сроках хранения.

Однако, полное вытеснение кислорода из камеры может привести к массовой порче продукции из-за прекращения дыхания, а понижение концентрации O_2 в воздухе до уровня, недостаточного для нормального протекания энергетических процессов в живой растительной продукции, также отрицательно сказывается на сроках ее сохранения (понижается активность защитных реакций). Разные сорта продукции при одинаковых условиях и сроках хранения требуют различные концентрации кислорода [1]. Таким образом, строительство хранилищ, прежде всего, сопряжено с трудностями их герметизации, а главное, с требованием создания определенных концентраций кислорода. Практически поддерживать заданную концентрацию O_2 в течение длительного времени технически достаточно сложно.

Авторами разработана установка автоматического регулирования O_2 на основе электрохимического полупроводящего элемента совместно с кислородным сенсором металл-оксид системы $Zr/ZrO_2/Pt$. В последние годы разработаны датчики широкого диапазона использования [2] с высокой чувствительностью и избирательностью. Перед нами стояла

задача создать новый твердотельный датчик кислорода для регулирования атмосферы в процессе длительного хранения плодовоощной продукции при комнатной температуре. Был разработан электрохимический низкотемпературный твердоэлектролитный датчик для определения концентрации кислорода в газовых средах (разработка ИПМ АН НАН Украины), его характеристики приведены в таблице 1. Электродвижущая сила датчика возникает в результате различной адсорбционной и электрокаталитической активности к кислороду индикаторного электрода и электрода сравнения. Зависимость отклика датчика от концентрации кислорода в анализируемой газовой смеси, представлена на рис.1. Данный датчик, в отличие от существующих, не требует нагрева измерительной камеры датчика и внешнего источника питания.

Таблица 1
Основные характеристики кислородного датчика.

Параметры	Значения
Пределы измерения кислорода	0,1 – 40%
Время непрерывной работы	≥ 4000 час
Погрешность измерений	$\pm 5 - 10\%$
Время отклика	3 – 5 мин
Габариты	25 x 20 мм
Вес	5 г

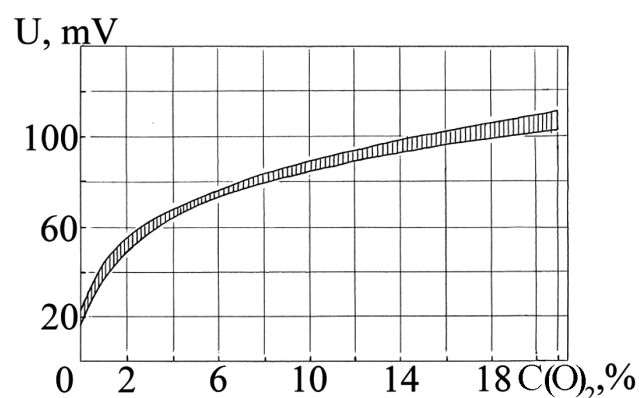


Рис.1. Зависимость отклика датчика от концентрации кислорода (%) в азоте.

Напряжение, выдаваемое датчиком, пропорционально логарифму концентрации кислорода $C(O_2)$ в анализируемой газовой смеси:

$$U = A + K \lg C(O_2)$$

где A и K — эмпирические константы. Коэффициент K зависит от влажности и температуры газовой смеси, и перед измерением необхо-

можно определить напряжение датчика на воздухе. При работе датчик должен быть зашунтирован сопротивлением 1 МОм, а его контакты не должны замыкаться (при случайном замыкании необходима выдержка не менее часа в разомкнутом состоянии). Напряжение на выводах датчика должно составлять 108 — 110 мВ.

Наличие концентрации азота $C(N_2)$ определяется по формуле для бинарной смеси:

$$C(N_2), \% = (100 - C(O_2)) \%$$

Влажность и температура в хранилище измерялась психрометром.

На рис.2 представлена принципиальная схема разработанного датчика кислорода. Непосредственно датчик заключен в защитный корпус (5), изготовленный из эбонита, предохраняющий его от внешних нагрузок. С помощью посеребренных прижимных пружин (2,4) и изолирующей шайбы (3) датчик присоединен к токоотводам (7). Через отверстия в прижимном кольце (6) поступает кислород, содержащийся в исследуемой атмосфере. В результате электрокаталитической активности катализатора датчика (на основе платинированной керамики) и активности к кислороду активного и сравнительного электродов возникает напряжение на концах токоотводов, которое фиксируется высокоомным милливольтметром. Из графика на рис.1, по величине э.д.с. определяется концентрации имеющегося в объеме кислорода. Повышение концентрации O_2 вызывает рост э.д.с., а уменьшение — снижает напряжение. Подавая этот сигнал в разработанный блок электрохимической откочки (рис.3), можно длительное время поддерживать наличие требуемого количества кислорода в газовой смеси. Ток от блока питания (рис.3, поз.1) поступает на электроды камеры (поз.2) и, по мере поглощения кислорода, потенциал между катодом и электродом сравнения (поз.3) повышается. При достижении заданного потенциала (0,8 В) электронное реле (поз.4) отключает подачу тока на электроды камеры и одновременно запускает реле времени, выдержку которого можно установить от 5 до 60 минут. По окончании паузы реле времени включает электронное реле, и ток снова поступает на электроды камеры до повышения потенциала на электроде до заданной величины (0,8 В).

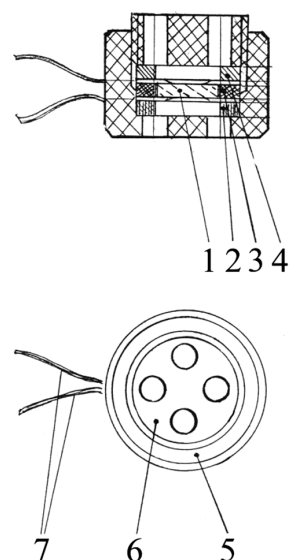


Рис.2. Датчик измерения концентрации кислорода в газовой смеси: 1.Кислородный датчик; 2,4. Прижимные посеребренные пружины; 3. Изолирующая шайба; 5. Корпус датчика; 6. Прижимное кольцо с отверстиями; 7. Токоотводы датчика.

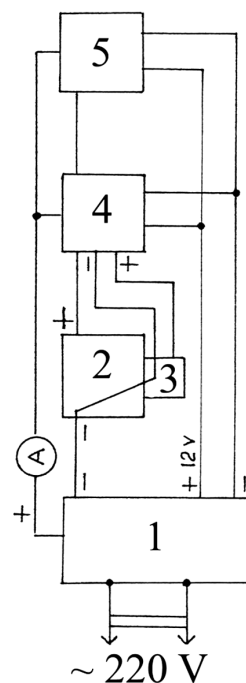


Рис.3. Принципиальная схема автоматической установки — электрохимического поглощения кислорода: 1.Блок питания; 2. Камера электрохимического поглощения кислорода; 3. Электрод сравнения; 4. Электронное реле; 5. Реле времени.

Как показали многочисленные исследования, использование блока автоматики, принимающей сигнал концентрации O_2 в объеме от катода электрохимического поглотителя кис-

лорода и электрода сравнения (без использования датчика O_2), тоже возможно, но не более чем на 1000 часов эксплуатации установки.

После этого времени начинается естественная частичная деградация электрохимических характеристик электрода полутопливного элемента в связи с гидрофилизацией его активной массы и сдвигом границы трехфазной зоны электролит — газ — твердое тело, на центрах которой и происходит электровосстановление кислорода. Деградация со временем незначительная, но она может существенно вносить ошибку в величину истинного значения O_2 в воздушной смеси установки. Поэтому для практических устройств наличие датчика кислорода — необходимое условие.

Для практической проверки разработанного кислородного датчика проведено исследование его функционирования в режиме автоматического поддержания заданной процентной концентрации кислорода в объеме камеры — хранилища емкостью 35,5 л. Внешний вид и конструкция камеры представлены на рис.4.

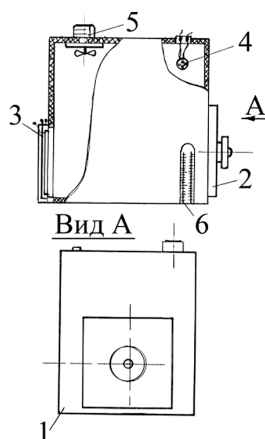


Рис.4. Герметичная камера с регулируемой концентрацией кислорода: 1. Лицевая сторона камеры; 2. Отверстие для загрузки плодоовощной продукции в камеру; 3. Ячейка электрохимического поглощения кислорода; 4. Датчик кислорода; 5. Вентилятор; 6. Психрометр.

Равномерность газового распределения гарантировалась работой вентилятора (рис.4., поз.5). Загрузочное отверстие для плодоовощной продукции (поз.2) герметизировалась с помощью резиновых прокладок. Относительная влажность, как внутри камеры, так и снаружи, определялась с помощью психрометров (поз.6). В камеру помещался датчик кислоро-

да (поз.4), подающий сигнал на автоматическое устройство электрохимической откачки (поглощения) кислорода (поз.3).

Ячейка — полутопливный элемент электрохимического поглощения кислорода представляет собой сосуд из органического стекла (рис.5, поз.3). С одной стороны ячейки с помощью герметизирующих прокладок (поз.5) и специального крепежа вмонтирован активный электрод — катод, на котором происходит электрохимическое восстановление кислорода. Он представляет собой никелевую сетку с нанесенным (напыленным в токе плазмы с двух сторон) никелевом порошком для придания токосяемому высокой пористости и шероховатости. На одну из сторон наносится активная масса, состоящая из промотированного углеродистого материала, предварительно обработанного в различных кислотах, отмытого в дистиллированной воде и активированного в потоке углекислого газа и водорода при высоких температурах. После активации масса гидрофобизировалась в растворе суспензии политетрафторэтилена, сушилась, дробилась и отсеивалась до определенной фракции. Гидрозапорный слой состоял из порошка Ф4, обработанного в сушильном шкафу при определенной температуре, раздробленного и просеянного. Затем сэндвич: — защитная никелевая сетка, активная промотированная углеграфитовая масса, токосяемая основа с напыленным никелевым слоем с двух сторон, гидрозапорный слой и защитный слой из никелевой сетки прессовались в специальной пресс-форме при определенном давлении. Затем полученные электроды проходили термообработку. Некоторые модификации таких электродов использовались для комплектации резервных источников тока [3-5]. Разработанный электрод монтировался в ячейку гидрозапорным слоем во внутрь камеры — хранилища. При подаче постоянного тока на анод (рис.5, поз.2) и катод (поз.1), происходит поглощение (восстановление до воды) кислорода из объема камеры. Датчик фиксирует содержание кислорода и подает сигнал на устройство, которое включает и выключает нагрузку на ячейке. Таким образом возможно осуществлять регулировку концентрации кислорода и скорости ее падения в камере-хранилище от 21 до 0%. Площадь открытой поверхности катода составила около 140 см².

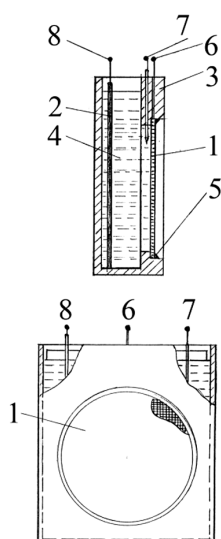


Рис.5. Ячейка — полупроводниковый элемент для электрохимического поглощения кислорода: 1. Углеродистый электрод — катод; 2. Никелевая пластина — анод; 3. Корпус ячейки; 4. Электролит (30% р-р КОН); 5. Герметизирующие прокладки; 6. Токоотводы катода; 7. Электрод сравнения (окислительный); 8. Токоотводы анода.

Экспериментальные данные электрохимической откачки кислорода в камере-хранилище емкостью 35,5 л представлены в таблице 2. Видно, что при токе нагрузки 2,5 А скорость падения концентрации кислорода составила около 2,2%/час. При этом концентрация O_2 в камере составила 9%, при напряжении на датчике 87 мВ. Потенциал катода составил — 0,49 В. В данном режиме установка проработала 15 часов и концентрация O_2 в камере практически не изменилась (max 9%, min 8%). Были исследованы и другие режимы, приведенные в табл.2. Всего установка отработала в автоматическом режиме более 4000 часов. Концентрация O_2 в хранилище регулировалась в пределах 2,5-3,5% и 3,5-4,5%. Проведены сравнительные эксперименты по хранению яблок сорта Голден на воздухе и в хранилище разработанной установки. Срок хранения продукции в данной установке при автоматически регулируемой среде увеличился более чем в 5 раз.

Таблица 2
Результаты исследований процесса электрохимической откачки в камере-хранилище.

Время, час	ϕ катода, (-) мВ	U, датчика мВ	Конц. O_2 , %	Конц. N_2 , %	t , °С сухой	t , °С влажный	Относит. влажн.% внутри/снаружи
Начало испытаний, ток 2,5 А (включен вентилятор)							
0	+192	115	21	79			
1	520	97	17	83	23,5	22	87/ 84
2	470	90	13	87	23,5	22,1	87/ 84
3	490	87	9	91	23,6	22,1	87/ 84
4	330	98	-	-	-	-	-
5	400	86	8,5	91,5	-	-	-
6	570	79	8,0	92	-	-	-
7	730	72	5	95	23,8	22,5	88/ 76
8	390	79	-	-	-	-	-
-	+7	115	21	79	-	-	-
100 часов испытаний, ток 5,0 А							
-	640	78	6,2	93,8	вентилятор	-	-
-	670	76	6	94		23,5	92/ 86
-	700	73	5	95	24,5	24,5	92/ 78
-	690	69	4,4	95,6	25,5	-	-
500 часов испытаний, ток 2,5 А							
-	260	90	4,2	95,8	-	-	-
-	560	76	4,3	95,7	25,5	24,5	88/ 76
-	640	70	4,2	95,8	-	-	-
1000 часов испытаний, ток 2,5 А							
-	740	62	3,7	97,3	-	-	-
-	700	64	3,8	97,3	23,6	22,1	88/ 87
-	700	61	3,5	-	-	-	-
-	540	61	3,5	96,5	23,5	22	87/ 84

Энергопотребление разработанной установки в режиме максимальной нагрузки не более 30 — 40 Вт. А учитывая то, что реально устройство работает циклично (т.е. при достижение заданной концентрации кислорода она автоматически отключается в ждущий режим от 5 до 60 минут), энергопотребление ее еще меньше.

Выводы

Разработана оригинальная установка для хранения плодоовощной продукции.

Впервые предложена конструкция, позволяющая получить в хранилище требуемую концентрацию O_2 (вплоть до 0%) при заданной скорости ее снижения, что в корне отличает данную разработку от всех существующих на данное время установок и способов получения ГРС. В системе использован датчик кислорода на основе платиновой керамики. Блок автоматического регулирования позволяет поддерживать заданное содержание O_2 на протяжении длительного времени (более 4000 часов). Электрохимическое поглощение кислорода осуществляется на основе специально разработанного полупроводникового элемента. Система отличается малым расходом электри-

ческой энергии. Возможно серийное производство малогабаритных хранилищ для овощей и фруктов емкостью 100 — 300 литров.

Список литературы

1. Кудряшова А.А. Микробиологические основы сохранения плодов и овощей. — М.: Агроиздат, 1989. — 190с.
2. Kit Do. Новый метод изготовления кислородного датчика с ограничением по току // J. Amer. Ceram. Soc. — 82. №10 — 1999, — С.2906 — 2908.
3. Короленко С.Д., Макордей Ф.В., Коноваленко Л.Д. Резервні джерела струму.// Збірник матеріалів 5 МНПК “Управління ефективним енерговикористанням”, Одеса. Головне управ. ЖКГБЕ, 2003. — С.12 — 13.
4. Короленко С.Д., Макордей Ф.В., Коноваленко Л.Д. Повітряно-металева хімічне джерело струму — ХДС (1,5 — ВМБ — 25/40). Наукові розробки ОНУ / Головний редактор В.А.Сминтина. — Одеса.: Астропринт, 2004. — С.60.
5. Короленко С.Д., Макордей Ф.В., Коноваленко Л.Д., Короленко Л.И. Батарея енергопитання на основі резервних джерел струму. // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції “Наука і освіта 2004”. — Дніпропетровськ.: Наука і освіта, 2004. — Т. 63. Технічні науки. — С.19, 20.