



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105159343 B

(45)授权公告日 2017.06.16

(21)申请号 201510491675.5

(22)申请日 2015.08.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105159343 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李和平 张磊 徐丽萍 杨美琪
徐惠刚

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 吴无惧

(51)Int.Cl.

G05D 21/00(2006.01)

(56)对比文件

US 3791954 A,1974.02.12,全文.

CN 102628828 A,2012.08.08,全文.

CN 104749234 A,2015.07.01,全文.

CN 204883410 U,2015.12.16,权利要求1-

8.

徐丽萍.“高温高压水热体系中氧逸度测量传感器的研制与应用”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技辑》.2006,(第8期),I140-14.

审查员 孙岩

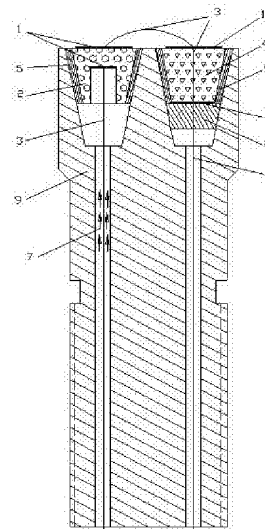
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于高压水热体系的电化学控氧装置及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于高压水热体系的电化学控氧装置及其制备方法,其由基座、圆台状耐高温绝缘锥垫、耐高温绝缘锥套、圆台状耐高温绝缘陶瓷、圆台状固体电解质陶瓷管、海绵状惰性金属层、惰性金属片以及电极引线等组成,各零部件组合形成锥形自紧式密封机构,由此构成的电化学控氧装置与现有用于高温高压水热体系各类直接或间接控氧装置相比,响应速度快,性能稳定可靠,重复使用率高,可广泛用于更宽温压范围(250-700℃、常压-100 MPa)的水热体系。



1. 一种用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 主要由基座(9)、圆台状耐高温绝缘锥垫(8)、耐高温绝缘锥套(5)、圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)、圆台状固体电解质陶瓷管(2)、海绵状惰性金属层(1)、惰性金属片(6)以及电极引线(3)组成, 其特征在于: 所述基座(9)上设有两个锥孔, 两个锥孔的收敛端分别与两个通孔连通; 在其中一个锥孔内布置有耐高温绝缘锥套(5), 在该耐高温绝缘锥套(5)内设有圆台状固体电解质陶瓷管(2), 圆台状固体电解质陶瓷管(2)大圆面上和管内顶端均有海绵状惰性金属层(1), 位于圆台状固体电解质陶瓷管(2)管内顶端的海绵状惰性金属层(1)通过电极引线从下方通孔引出; 在另一个锥孔的收敛端设有圆台状耐高温绝缘垫(8), 在圆台状耐高温绝缘锥垫(8)的大圆面之上有圆台状耐高温绝缘锥套(5), 以及从下到上依次安装在圆台状耐高温绝缘锥套(5)内的惰性金属片(6)和圆台状耐高温绝缘陶瓷(4), 圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)大端面上有海绵状惰性金属层(1), 位于该锥孔下方通孔内的电极引线(3)穿过圆台状耐高温绝缘锥垫(8)、借助惰性金属片(6)和位于圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)中的电极引线(3)实现与圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)大端面上的海绵状惰性金属层(1)的电连通; 并且圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)大端面上的海绵状惰性金属层(1)通过电极引线(3)实现与圆台状固体电解质陶瓷管(2)大端面上的海绵状惰性金属层(1)的电连通。

2. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述圆台状耐高温绝缘垫(8)和耐高温绝缘锥套(5)的材料为叶蜡石、云母或氮化硼。

3. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)的材料为刚玉陶瓷, 其轴心含与圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)一同烧结成的电极引线(3)。

4. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述惰性金属片(6)为铂金或黄金片。

5. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述海绵状惰性金属层(1)材料为Pt。

6. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述电极引线(3)均为铂丝。

7. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述基座(9)上的锥孔, 以及安装于锥孔中的圆台状耐高温绝缘垫(8)、耐高温绝缘锥套(5)、圆台状固体电解质陶瓷管(2)和圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)具有相同的锥角, 为 $10-20^{\circ}$, 彼此共同形成锥形自紧式密封机构。

8. 根据权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述基座(9)的制备材料为镍基合金或钛合金或不锈钢。

9. 如权利要求1所述的用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置, 其特征在于: 所述圆台状固体电解质陶瓷管(2)的材料为YSZ陶瓷, 由注浆法制作, 经高温烧结而成, 其制备包括以下主要步骤:

步骤一: 使用YSZ陶瓷粉、阿拉伯树胶和去离子水材料配制固含量为30-70%的浆料, 并将浆料在球磨机上球磨1-5 h;

步骤二: 在模具中滴浆一定时间后倒出磨具中的流动浆料, 放置5-20 h后脱模、修坯, 得到管状YSZ陶瓷素坯;

步骤三:在硅钼棒高温炉中对管状YSZ陶瓷素坯进行烧结,烧结温度为1300-1600℃,烧结时间为1-6 h,得到具有高机械强度的管状YSZ陶瓷;

步骤四:在磨床上将上述烧结成形的管状YSZ陶瓷加工成圆台状并用磨片机打磨圆台的大端面;

步骤五:将打磨好的圆台状YSZ陶瓷管依次在稀HCl、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗10-20 min,然后在100-150℃烘箱中烘干即可。

一种用于高压水热体系的电化学控氧装置及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于高温高压水热体系的电化学控氧装置及其制备方法。

背景技术

[0002] 高温高压条件下,水热体系中的氧逸度/活度是体系极为重要的物理化学参数之一,其既约束其他氧化、还原组分的种类和含量,又制约着体系的各种过程。氧逸度/活度在诸如矿物溶解、成油成气过程、热液交代作用、人工晶体合成、高温锅炉腐蚀、火力发电/核反应堆设备腐蚀、超临界废物处理等高温高压领域影响重大。对高温高压水热环境下的氧逸度/活度进行原位控制,可更加清楚地了解体系的物质组成、性质、状态及过程的发生与发展。因此,原位控制高压水热体系的氧逸度/活度具有非常重要的科学意义。

[0003] 目前国际上控制高温高压水热体系氧逸度/活度的方法主要采用Eugster双囊法、Shaw薄膜法、聚四氟乙烯薄膜渗透法等薄膜渗透法和固体电解质薄膜电极法。上述几种薄膜渗透法都是通过控制氢逸度/活度,再利用 $2\text{H}_2+\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 平衡反应将氢逸度/活度换算成氧逸度/活度。在换算过程中,水流体通常被当作纯水处理。但实际上,在许多高温高压科学实验、工业过程、海底环境探测中,我们经常遇到的是组成复杂的浓溶液体系,若仍将体系水的逸度/活度当成纯水的逸度/活度,则无疑会给结果带来较大的误差。而且薄膜渗透法响应时间一般长达数小时至数天,均难满足快速响应要求。固体电解质薄膜电极法响应快,且利用固体电解质的氧敏感特性可直接对体系氧进行控制,但已报道使用固体电解质薄膜电极法控制氧逸度/活度文献中,因结构设计和所用密封材料的限制难以在 450°C 以上工作,特别是在温度、压力分别为 $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 、 $40\text{--}100\text{ MPa}$ 的高温高压环境下难以使用。

[0004] 鉴于控制氧逸度/活度在高温高压水热科学与技术研究中的重要意义,以及目前工作中遇到的困境,要求研制一种能快速原位控制高温高压水热体系中氧逸度/活度的传感器。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压水热体系电化学控制氧的装置,该装置可用于高温($250\text{--}700^\circ\text{C}$)高压(常压 $\text{--}100\text{ MPa}$)水热体系氧逸度或氧活度的原位直接控制,以解决现有同类直接控氧技术存在的工作温度压力不高(难以同时超过 400°C 、 40 MPa)以及现有间接控氧技术面临的响应时间长,所获结果可靠性存在质疑等各种难题。

[0006] 本发明的技术方案是:一种用于高温高压水热体系电化学控制氧的装置,由基座、圆台状耐高温绝缘锥垫、耐高温绝缘锥套、圆台状耐高温绝缘陶瓷、圆台状固体电解质陶瓷管、海绵状惰性金属层、惰性金属片以及电极引线等组成,其特征在于:所述基座上设有两个锥孔,两个锥孔的收敛端分别与两个通孔连通;在其中一个锥孔内布置有耐高温绝缘锥套,在该耐高温绝缘锥套内设有圆台状固体电解质陶瓷管,圆台状固体电解质陶瓷管大圆面上和管内顶端均有海绵状惰性金属层,位于圆台状固体电解质陶瓷管管内顶端的海绵状惰性金属层通过电极引线从下方通孔引出;在另一个锥孔的收敛端设有圆台状耐高温绝缘

垫,在圆台状耐高温绝缘锥垫的大圆面之上有圆台状耐高温绝缘锥套,以及从下到上依次安装在圆台状耐高温绝缘锥套内的惰性金属片和圆台状耐高温绝缘陶瓷,圆台状耐高温绝缘陶瓷大端面上有海绵状惰性金属层,位于该锥孔下方通孔内的电极引线穿过圆台状耐高温绝缘锥垫、借助惰性金属片和位于圆台状耐高温绝缘陶瓷中的电极引线实现与圆台状耐高温绝缘陶瓷大端面上的海绵状惰性金属层的电连通;并且圆台状耐高温绝缘陶瓷大端面上的海绵状惰性金属层通过电极引线实现与圆台状固体电解质陶瓷管大端面上的海绵状惰性金属层的电连通。

[0007] 所述圆台状耐高温绝缘垫和耐高温绝缘锥套的材料为叶蜡石、云母或氮化硼。

[0008] 所述圆台状耐高温绝缘陶瓷的材料为刚玉陶瓷,其轴心含与圆台状耐高温绝缘陶瓷一同烧结成的电极引线。

[0009] 所述惰性金属片为铂金或黄金片。

[0010] 所述海绵状惰性金属层材料为Pt。

[0011] 所述电极引线均为铂丝。

[0012] 所述基座上的锥孔,以及安装于锥孔中的圆台状耐高温绝缘垫、耐高温绝缘锥套、圆台状固体电解质陶瓷管和圆台状耐高温绝缘陶瓷具有相同的锥角,为 $10-20^{\circ}$,彼此共同形成锥形自紧式密封机构。

[0013] 所述基座的制备材料为镍基合金或钛合金或不锈钢。

[0014] 所述圆台状固体电解质陶瓷管的材料为YSZ陶瓷,由注浆法制作,经高温烧结而成,其制备包括以下主要步骤:

[0015] 步骤一:使用YSZ陶瓷粉、阿拉伯树胶、去离子水等材料配制固含量为30-70%的浆料,并将浆料在球磨机上球磨1-5 h;

[0016] 步骤二:在模具中滴浆一定时间后倒出磨具中的流动浆料,放置5-20 h后脱模、修坯,得到管状YSZ陶瓷素坯;

[0017] 步骤三:在硅钼棒高温炉中对管状YSZ陶瓷素坯进行烧结,烧结温度为 $1300-1600^{\circ}\text{C}$,烧结时间为1-6 h,得到具高机械强度的管状YSZ陶瓷;

[0018] 步骤四:在磨床上将上述烧结成形的管状YSZ陶瓷加工成圆台状并用磨片机打磨圆台的大端面;

[0019] 步骤五:将打磨好的圆台状YSZ陶瓷管依次在稀HCl、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗10-20 min,然后在 $100-150^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干即可。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 本发明电化学控氧装置在结构设计上的优越性、控氧原理上的直接性以及外形设计上的灵活性,使得现有各种用于高压水热体系的控氧装置所面临的诸如同类直接控氧技术工作温度压力不高(难以同时超过 400°C 、40 MPa)以及现有间接控氧技术响应时间长,所获结果可靠性存在质疑等各种难题几乎获得全面解决。主要的有益效果包括:

[0022] 1、本发明中用来制作耐高温绝缘锥套(5)和圆台状耐高温绝缘垫(8)的叶蜡石、云母或氮化硼等密封材料在高温高压水热环境下硬度适中、热化学稳定性好、抗腐蚀,并具有很好的高温绝缘性能;使用YSZ粉末经注浆法烧结制作的圆台状固体电解质陶瓷(2)其大圆面上海绵状惰性金属层(1)与高温压力容器内的高温高压水流体样品直接接触;使用 Al_2O_3 粉末与铂金引线作整体烧结制作成的圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)其轴心嵌入的电极引线绝缘

环境好,与陶瓷本体之间的整体性强,整个圆台状耐高温绝缘陶瓷即使在高温高压水热体系中亦具有很好的抗腐蚀性、高温机械强度。不仅如此,本发明中用来承载和安装电极的基座(9)系镍基合金或钛合金或不锈钢等高温合金制作而成,该类材料在高温高压水热环境中亦具有较好的抗腐蚀性和高温机械强度。因此,由前述耐高温绝缘锥套(5)、圆台状耐高温绝缘垫(8)、圆台状固体电解质陶瓷管(2)/圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)以及基座(9)上的锥孔所形成的锥形自紧式密封机构使得本发明装置能够在很高的温度(例如:700℃)与压力(例如:100 MPa)条件下使用。

[0023] 2、本发明中的前述圆台状耐高温绝缘垫(8)、耐高温绝缘锥套(5)、圆台状固体电解质陶瓷管(2)、圆台状耐高温绝缘陶瓷(4)、惰性金属片(6)以及电极引线(3)在组装至上述装置基座的锥孔后,各组成部件间紧密接触,具很好的整体性,不易散落和损坏,从而使得本发明装置可多次重复使用。

[0024] 3、本发明中圆台状固体电解质陶瓷管(2)大圆面上经涂刷-烧结工艺制成的海绵状金属铂层,可大大增加水热样品-YSZ-海绵状铂三相接触线的有效长度以及海绵状铂电极与水热样品的有效接触面积,从而大幅度提高本装置的响应速率。

[0025] 4、本装置的外形设计灵活多变,因此在高温压力容器上可选择对高温压力容器力学强度不造成明显影响的部位来安装本装置,从而最大限度地减少了因本装置的安装对高温压力容器工作温度和压力带来的负面影响。

[0026] 总之,本发明装置与现有用于高温高压水热体系各类直接或间接控氧装置相比,响应速度快,性能稳定可靠,重复使用率高,可广泛用于更宽温压范围(250-700℃、常压-100 MPa)的水热体系。

附图说明

[0027] 图1是本发明的结构示意图。

具体实施方式

[0028] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步地详细描述。

[0029] 1、电化学控氧装置各零部件的组成与制作。

[0030] 如图1所示,本实施例中装置的零部件主要由基座9、圆台状耐高温绝缘锥垫8、耐高温绝缘锥套5、圆台状固体电解质陶瓷管2、圆台状耐高温绝缘陶瓷4、海绵状惰性金属层1、惰性金属片6以及电极引线3等组成。其中采用高温镍基合金制作基座9,镍基合金基座9的一端有两个锥孔,另一端有两个通孔分别与锥孔连通;采用叶蜡石制作圆台状耐高温绝缘锥垫8和耐高温绝缘锥套5,并且圆台状耐高温绝缘垫8轴向有一个通孔;选用刚玉陶瓷制作圆台状耐高温绝缘陶瓷4,其轴心铂金电极引线3与陶瓷本体经注浆法整体烧结而成;选用YSZ陶瓷制作圆台状固体电解质陶瓷管2支座;采用铂金丝制作电极引线3;选用铂金浆料制作圆台状固体电解质陶瓷管2大圆面上和管内顶端以及圆台状耐高温绝缘陶瓷4大圆面上的海绵状惰性金属层1,其经涂刷-烧结工艺制作而成;采用金属铂制作惰性金属片6;镍基合金基座9上的两锥孔、圆台状耐高温绝缘垫8、耐高温绝缘锥套5、圆台状固体电解质陶瓷2和圆台状耐高温绝缘陶瓷4的开角均为15°。

[0031] 具体前述圆台状固体电解质陶瓷管2由注浆法制作,经高温烧结而成,其制备包括以下主要步骤:

[0032] 步骤一:使用YSZ陶瓷粉、阿拉伯树胶、去离子水等材料配制固含量为40%的浆料,并将浆料在球磨机上球磨2 h;

[0033] 步骤二:在模具中滴浆一定时间后倒出磨具中的流动浆料,放置10 h后脱模、修坯,得到管状YSZ陶瓷素坯;

[0034] 步骤三:在硅钼棒高温炉中对管状YSZ陶瓷素坯进行烧结,烧结温度为1500℃,烧结时间为1 h,得到具高机械强度的管状YSZ陶瓷;

[0035] 步骤四:在磨床上将上述烧结成形的管状YSZ陶瓷加工成圆台状并用磨片机打磨圆台的大端面;

[0036] 步骤五:将打磨好的圆台状YSZ陶瓷管依次在稀HCl、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗10 min,然后在120℃烘箱中烘干即可。

[0037] 2、电化学控氧装置各零部件的组装。如图1所示,包括如下步骤:

[0038] 步骤一:将电极引线3沿圆台状耐高温绝缘垫8的通孔穿出。

[0039] 步骤二:将穿有电极引线3的圆台状耐高温绝缘垫8压入镍基合金基座9上其中一个锥孔的收敛端,其中圆台状耐高温绝缘垫8的小圆面与锥孔的小圆面之间保留一定空隙。

[0040] 步骤三:在步骤二中圆台状耐高温绝缘垫8的大圆面上放置耐高温绝缘锥套5和具有适当厚度的惰性金属片6。

[0041] 步骤四:用油压千斤顶将大圆面上有海绵状惰性金属铂层1和铂金电极引线3、轴心含铂金电极引线3的圆台状耐高温绝缘陶瓷4压入步骤三所述耐高温绝缘锥套5中。测量插入圆台状耐高温绝缘垫8的电极引线3-惰性金属片6-圆台状耐高温绝缘陶瓷4轴心铂金电极引线3-海绵状惰性金属层1-海绵状惰性金属层1上电极引线3之间的电阻,确认彼此接触良好。测量海绵状惰性金属层1与基座9间电阻,确认彼此绝缘良好。

[0042] 步骤五:在镍基合金基座9另一个锥孔中放入耐高温绝缘锥套5,在耐高温绝缘锥套5中用油压千斤顶压入大圆面上和管内顶端有海绵状惰性金属铂层1及铂金电极引线3的圆台状固体电解质陶瓷管2,通过电阻测量确认圆台状固体电解质陶瓷管2大圆面上电极引线3、圆台状固体电解质陶瓷管2管内的铂金电极引线3与基座9间彼此绝缘良好。

[0043] 步骤六:连接圆台状固体电解质陶瓷管2与圆台状耐高温绝缘陶瓷4大圆面海绵状惰性金属层1上的电极引线3,使其接触良好形成电通路。

[0044] 至此,电化学控氧装置各零部件的组装完成。

[0045] 3、电化学控氧装置的整体安装。通过变化镍基合金基座9的外形和尺寸,镍基合金基座9可安装到不同类型的高温压力容器上,安装完毕后本发明装置锥孔中两个海绵状惰性金属层1与高温压力容器内的高温高压水流体样品直接接触。工作过程中采用空气作为氧库气氛7,选用恒电流源作为控氧外电路,在连续不断地向圆台状固体电解质陶瓷管2内通入空气7的同时,通过改变镍基合金基座9两个通孔中两根电极引线3之间外加电流施加的方向与时间,达到对高温高压水热体系中的氧逸度或活度进行原位控制的目的。

[0046] 本发明中氧库气氛7还可选用CO/空气混合气或CO/氧气混合气等。

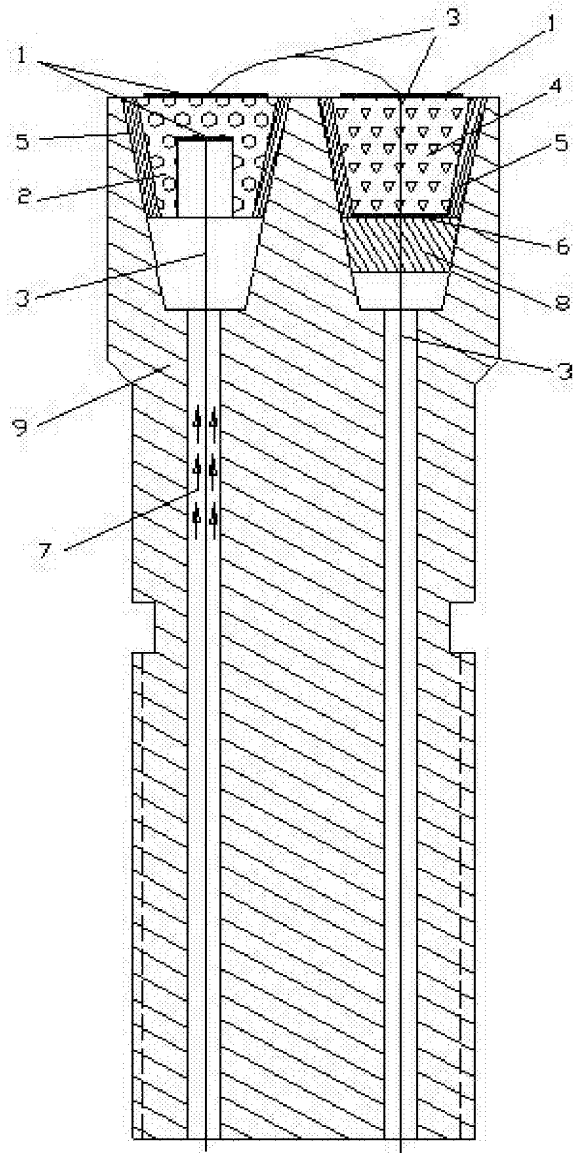


图1