

УДК 622:541.13

**Е.М. Петренко, А.В. Дрибинский, Ю.В. Сиротинский,
В.П. Луковцев, Ю.К. Шаляпин**

**ОЦЕНКА ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ
ИНФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Исследование текущего состояния первичных электрохимических датчиков колебаний методом импедансной спектроскопии не только проще и быстрее, чем стандартные методы, но является более информативными, так как дает возможность выявить причины потери их работоспособности и сделать выводы о возможности «реанимации» без полной разборки.

Ключевые слова: сейсморазведка, первичные электрохимические датчики колебаний, проведения поисково-разведочных работ на нефть и газ, метод импедансной спектроскопии..

Семинар № 20

В последнее время весьма актуальным становится освоение ресурсов углеводородов на континентальном шельфе Арктики, где сосредоточены значительные запасы углеводородного сырья. На период до 2020 г. и в более отдаленные десятилетия континентальный шельф Арктики будет основным источником этих богатств. Ожидается, что в ближайшее время эти районы будут обеспечивать основной прирост углеводородного сырья. Сложная ледовая обстановка, отсутствие инфраструктуры, связи, вещания, навигации и мониторинга окружающей среды существенно осложняют и удорожают стоимость проводимых работ, которая в 10 – 40 раз превышает среднестатистическую.

Предстоящее освоение шельфа арктических морей остро поставило вопрос разработки новых методов поиска и разведки нефти и газа, направленных на повышение эффективности, удешевление проводимых работ, снижение техногенной нагрузки на окружающую

среду как на этапе поисково-разведочных работ и бурения скважин, так и на этапе последующей эксплуатации месторождений.

В настоящее время, как в России, так и за рубежом из всего многообразия существующих методов благодаря высокой разрешающей способности и многообразию решения задач, главенствующее место занимает сейсморазведка и её модификации.

При этом на сегодняшний день как в сейсморазведке, так и в геофизических, океанографических и ряде других областей науки и техники в качестве первичных преобразователей механических воздействий в электрический сигнал в диапазоне звуковых и ультразвуковых частот широко используются приборы инерционного действия с твёрдотельной инерционной массой, основанные на электродинамическом и пьезоэлектрическом принципе преобразования. Однако при переходе к инфразвуковому диапазону частот, в котором, в основном

формируются микросейсмические сигналы, излучаемые залежью, применение этих приборов встречает серьезные затруднения, связанные с существенным снижением чувствительности и ударостойкости, а также значительным увеличением габаритов и массы.

В последнее время для проведения поисково-разведочных работ на нефть и газ весьма эффективно используется Микросейсмическая инфразвуковая технология поисков и разведки нефти и газа АНЧАР [1].

В аппаратном комплексе этой технологии в качестве первичного преобразователя механических воздействий используются электрохимические датчики колебаний (ЭДК), обладающие высокой чувствительностью в инфразвуковом диапазоне частот. Кроме того, ЭДК имеют небольшие габариты и массу и обладают высокой устойчивостью к внешним дестабилизирующим факторам (механические воздействия, радиационные и электромагнитные излучения).

Принцип действия ЭДК основан на преобразовании внешних механических воздействий в гидродинамическое движение раствора электролита относительно измерительных электродов, которое посредством электрохимической реакции преобразуется в изменения электрического тока, протекающего в его электрической цепи.

Существенным преимуществом этих преобразователей является то, что наличие жидкостной инерционной массы - электролита, которая одновременно участвует в преобразовании механических воздействий в электрический сигнал, обеспечивает высокую чувствительность в инфразвуковом диапазоне частот и снижение резонансных явлений в конструкции прибора.

Электрохимические преобразователи, в частности, датчики колебаний ЭДК предназначены для обеспечения преобразования того или иного неэлектриче-

ского (механического) воздействия в гидродинамическое движение раствора, которое посредством электрохимической реакции преобразуется в выходной электрический сигнал.

Датчики представляют собой герметичную электрохимическую ячейку с инертными металлическими электродами различной поверхности. Электрохимический датчик заполняется раствором токопроводящего электролита - водным раствором йодистого калия с небольшой добавкой иода, содержащем ионы окисленной и восстановленной формы, причем, как правило, концентрация восстановленной формы превышает концентрацию окисленной формы. Электроды ячейки образуют с электролитом обратимую окислительно-восстановительную систему. Величина тока, протекающего через такой элемент, определяется закономерностями диффузионной кинетики, то есть в основном будет зависеть от условий подвода вещества к электроду и отводу продуктов реакции от электрода [2]. Электрохимический датчик включается в электрическую цепь так, что электрод с меньшей поверхностью является катодом, а больший электрод - анодом. На электроды датчика подается напряжение 0,5 - 0,7 В, при котором ток в цепи датчика достигает своего предельного значения. При этом вблизи катода устанавливается стационарное распределение концентрации, которое при отсутствии внешних механических воздействий обеспечивает в цепи катода протекание постоянного тока фона, составляющего сотни микроампер.

Конструктивно датчики оформлены так, что внешнее механическое воздействие приводит к возникновению гидродинамического движения раствора электролита в пространстве около малого электрода.

При внешнем механическом воздействии на корпус ЭДК раствор электролита перетекает из одной камеры в дру-

гую, что приводит к усиленному конвективному подводу к катоду реагирующих ионов и, следовательно, к соответствующему изменению тока фона. При этом частота переменной составляющей тока соответствует частоте внешнего механического воздействия, а амплитуда пропорциональна амплитуде внешних механических колебаний.

При эксплуатации всех автономных систем, в частности ЭДК, чрезвычайно важным является вопрос прогнозирования их работоспособности. В связи с этим большой интерес вызывает проблема оценки их состояния путем неразрушающего контроля без осуществления его разборки.

На сегодняшний день определение технического состояния электрохимических преобразователей информации осуществляется путём проведения Государственной метрологической аттестации с использованием специальных виброизмерительных стендов. Однако, в связи с тем, что эта аппаратура эксплуатируется в тяжёлых климатических автономных условиях, весьма важным является проведение диагностики в реальных условиях. Такая проверка, с одной стороны, требует значительное время, а с другой - не даёт ответа о причинах выхода датчика из строя, что не позволяет провести ремонт датчика без его полной разборки.

Эти обстоятельства вызвали необходимость обратиться к данной проблеме, решение которой составляет содержание настоящей статьи. Нами была исследована возможность определения технического состояния электрохимических преобразователей информации, используя метод спектроскопии электрохимического импеданса [3].

Метод электрохимического импеданса широко используется в исследовании различных электрохимических систем и позволяет после проведения эксперимента построить эквивалентную схему

изучаемой системы и оценить отдельные характеристики составляющих эту систему, включая состояние электролита и поверхности электродов.

Целью настоящей статьи явилось исследование состояния электрохимических датчиков колебания методом электрохимического импеданса.

Методика

В качестве эталонных объектов исследования было подобрано два электрохимических датчика колебаний [4] (датчик А и датчик В).

При этом датчик А в процессе проведения метрологической аттестации был квалифицирован как заведомо исправным, а датчик Б - как заведомо неисправным.

На рис. 1 приведен ЭДК в разрезе и схема взаимного расположения его электродов.

Цилиндрический корпус 1 герметично закрыт с двух сторон упругими мембранами 2. В корпусе находится две полости, соединённые друг с другом каналом 3, в котором вблизи друг от друга расположены два измерительных электрода (катоды К1 и К2) 4. Измерительные электроды с обеих сторон охватываются противоэлектродами (аноды А1 и А2) 5. Внутренняя полость датчика заполнена электролитом 6. Чувствительный элемент датчика жёстко закреплён в защитном кожухе 7. Для выравнивания давления в надмембранных пространствах 8 в защитном кожухе выполнен специальный канал 9, обеспечивающий

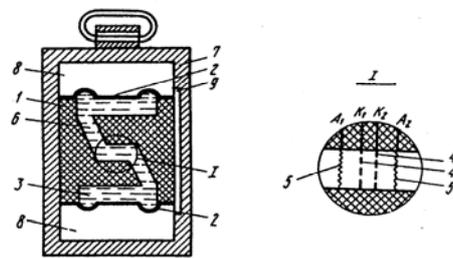


Рис. 1. ЭДК в разрезе и схема взаимного расположения его электродов

свободное сообщение обеих надмембранных полостей между собой.

Измерения проводили на установке, созданной на базе многофункционального исследовательского прибора ЭЛ-02 (ТУ 4215-001-11431364-99), разработанного в Институте Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Прибор обеспечивает как режим регулирования напряжения («Потенциостат»), так и режим регулирования тока («Гальваностат») по задаваемым оператором программам. Каждая программа может включать в себя до 32-х последовательных шагов длительностью от 10^3 до 10^4 с. Диапазоны задания-измерения тока лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-1} А. В режиме «Потенциостат» диапазон задания напряжения составляет $\pm 5,0$ В; в режиме «Гальваностат» диапазоны измерения напряжения составляют $\pm 5,0$ В; ± 250 мВ. Погрешность измерения тока и напряжения не превышает $\pm 0,1\%$ от значения установленных диапазонов.

Для измерения импеданса использовали метод, аналогичный, описанному в [5]. На электроды подавали импульсы тока с одновременной регистрацией изменения потенциала электрода во времени. Путем Фурье-преобразования импульсов потенциала и тока находили первые гармоники, из которых рассчитывали импеданс, отвечающий данному периоду T (частоте f) импульса. В работе использовали две ступени тока. На первой, из них ток изменялся от нуля до значения $-I_{\text{имп}}$ и выдерживали при этом токе определенное время ($T/2$), в течение которого проводили измерения катодного потенциала. На второй ступени ток изменялся до значения $+I_{\text{имп}}$ в течение того же времени ($T/2$), проводили измерение анодного потенциала. Значения возбуждающего тока измерялись от 50 до 100 мкА, а длительности импульса варьировались от 0,06 с. до 1200 с. Из полученных импульсов потенциала путем уменьшения числа точек на кривой $E - T/2$ от начала импульса строили более короткие импульсы. Конец напряжения

«сшивали» с началом каждого анодного импульса. Подобную обработку проводили для каждого использованного значения периода импульса.

В результате такой обработки первоначальных импульсов и последующего преобразования Фурье удалось построить спектр импеданса, охватывающий частотный диапазон от 8×10^4 до $1,6 \times 10^3$ Гц.

Предварительные опыты показали, что, независимо как от амплитуды возбуждающего сигнала в указанном диапазоне тока, так и от последовательности снятия кривых в частотном диапазоне, результирующие годографы совпадали с погрешностью 3-5%. Это означает, что на основании полученных данных возможно построение рабочих гипотез об эквивалентной схеме исследуемого объекта [6].

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены хроноамперограммы, полученные на катодах

1, 2 датчиков А и В при напряжении $-0,6$ В, соответственно.

Предельные диффузионные токи реакции для катодов 1 и 2 датчика А близки и составляют примерно 280 - 300 мкА (рис. 2, а).

Предельный диффузионный ток, полученный на катоде 1 датчика В несколько меньше, тогда, как на катоде 2 датчика В очень мал (примерно 50 мкА) (рис. 2, б).

При переводе датчика А из горизонтального положения в вертикальное на хроноамперограмме наблюдается резкий скачок тока, (рис. 3, а). На катоде 1 датчика В скачки тока слабее и менее выражены (рис. 3, б).

Аналогичные скачки тока наблюдаются также на хроноамперограммах, полученных на катодах 1 и 2 датчика А при механических воздействиях на платформу, на которой установлены датчики (рис. 4). Это означает, что датчик А обладает хорошим как статическими, так и динамическими характеристиками и вполне работоспособен.

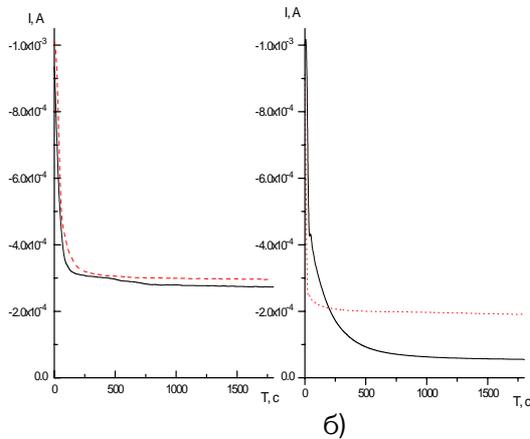


Рис.2 Хроноамперограммы, полученные на катодах 1, 2 датчиков А (а) и В (б) при напряжении -0,6 В

В динамических характеристиках датчика В токи практически отсутствуют (рис. 5), что наряду с малыми предельными диффузионными токами реакции (рис. 2, б) предполагает, что данный датчик вышел из строя.

На рис. 6 представлен годограф, полученный на катоде 2 датчика А. На годографе в области высоких частот наблюдается правильная полуокружность слегка сдвинутая вниз вдоль оси абсцисс, что свидетельствует о наличии пассивных слоев на поверхности катода [6]. На оси ординат полуокружность отсекает два отрезка R_1 и $R_1 + R_2$. При уменьшении частоты значения $-ImZ$ линейно возрастают, образуя с осью ординат угол близкий к 45° , достигают максимума, после чего плавно снижаются. Такое поведение характерно для импеданса линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной (BW). Годографы остальных электродов датчиков А и В имеют аналогичную форму, но разные значения параметров импеданса.

Исходя из описанного годографа, можно предположить следующую эквивалентную схему полу-элемента датчика (рис. 7), где R_1 - соответствует сопротивлению электролита, R_2 - сопротивление электрода, C - емкость двойного слоя на

электроде и RW - конечный импеданс Варбурга.

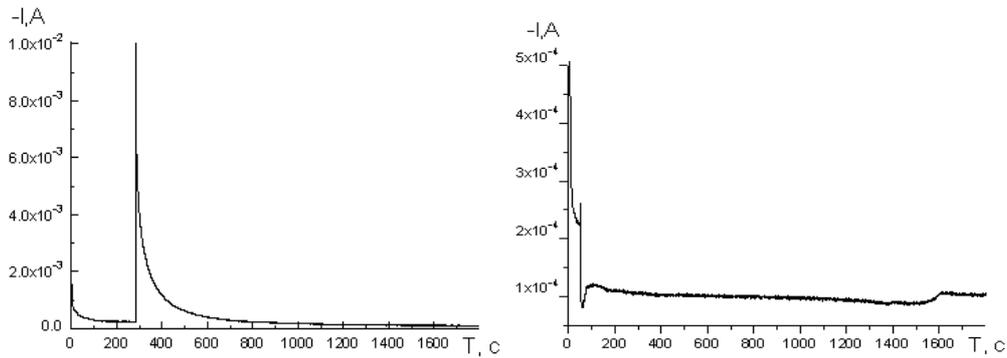
В таблице представлены основные параметры импеданса изученных датчиков. Из таблицы видно, что сопротивление электролита (R_2) в обоих датчиках мало и почти не меняется от датчика к датчику. Это означает, что электролит в датчиках практически не претерпел никаких изменений.

Остальные параметры импеданса для двух катодов в случае датчика А практически не отличаются друг от друга и принимаются за эталон, так как датчик А в процессе проведения метрологической аттестации был квалифицирован как заведомо исправный. Для датчика В параметры импеданса для катодов 1 и 2 существенно отличаются как между собой, так и от параметров импеданса катодов 1 и 2 датчика А.

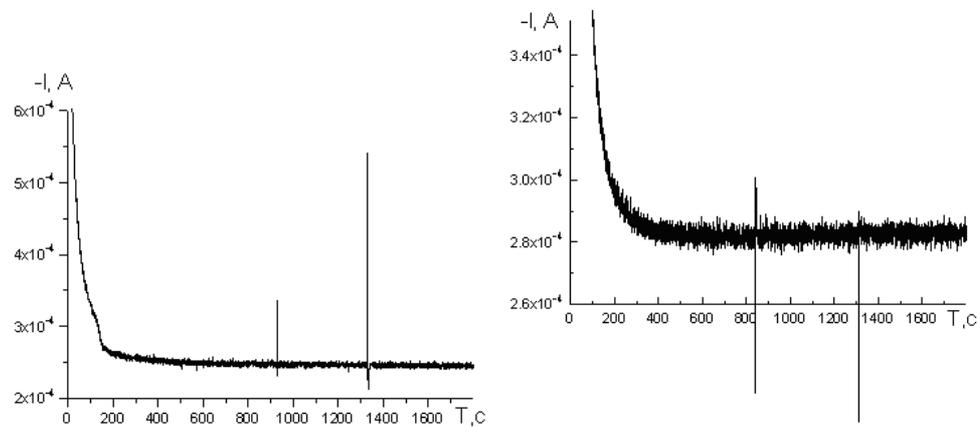
Из таблицы видно, что у катода 1 датчика В наблюдается увеличение сопротивления переносу заряда (R_1) в 1,3 раза, снижение емкости двойного слоя (C) в 1,5 раза и рост диффузионного сопротивления (R_d) в 1,6 раза. Для катода 2 датчика В изменения указанных параметров существенно больше. Так сопротивление переносу заряда (R_1) увеличивается в 3,5 раза, емкость двойного слоя (C) снижается в 3,3 раза, а диффузионное сопротивление (R_d) возрастает в 4,5 раза. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что катоды датчика В покрыты пассивирующим слоем. Это приводит к увеличению сопротивления реакции, снижению активной поверхности (уменьшение емкости двойного слоя) и увеличению диффузионного сопротивления. Согласно теории диффузионного импеданса [6] выражение для диффузионного сопротивления имеет вид:

Из таблицы видно, что у катода 1 датчика В наблюдается увеличение сопротивления переносу заряда (R_1) в 1,3 раза, снижение емкости двойного слоя (C) в 1,5 раза и рост диффузионного сопротивления (R_d) в 1,6 раза. Для катода 2 датчика В изменения указанных параметров существенно больше. Так сопротивление переносу заряда (R_1) увеличивается в 3,5 раза, емкость двойного слоя (C) снижается в 3,3 раза, а диффузионное сопротивление (R_d) возрастает в 4,5 раза. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что катоды датчика В покрыты пассивирующим слоем. Это приводит к увеличению сопротивления реакции, снижению активной поверхности (уменьшение емкости двойного слоя) и увеличению диффузионного сопротивления. Согласно теории диффузионного импеданса [6] выражение для диффузионного сопротивления имеет вид:

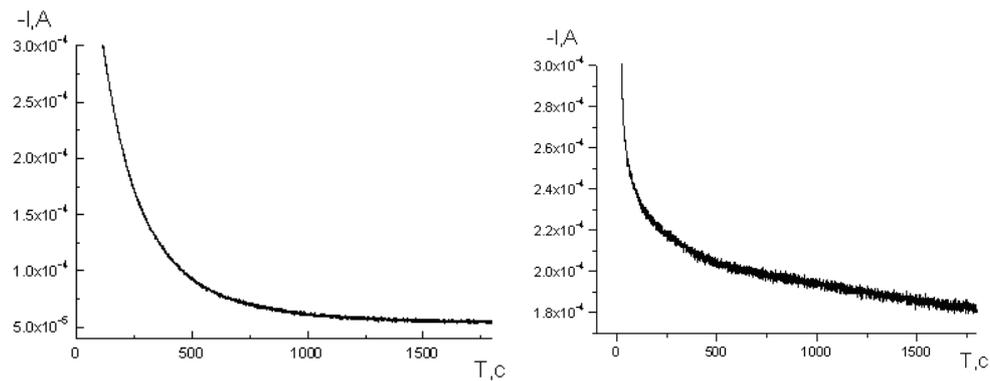
$$R_d = (RT/nF)(1/i_k + 1/i_a), \quad (1)$$



а) б)
Рис.3 Хроноамперограммы, полученные датчиками А (а) и В (б) при перевороте датчиков из горизонтального положения в вертикальное.



а) б)
Рис.4 Хроноамперограмма, полученная на датчике А при механических воздействиях на платформу, на которой он установлен: а) – катод 1; б) – катод 2.



а) б)
Рис.5 Хроноамперограмма, полученная на датчике В при механических воздействиях на платформу, на которой он установлен: а) – катод 1; б) – катод 2

Датчик	катод	R_1 , Ом	R_2 , Ом	C , мкФ	R_d , Ом
А	K1	1,67	13,9	47,3	74,34
	K2	1,30	12,8	43,5	64,5
В	K1	1,82	17,8	31,2	122,0
	K2	1,82	46,6	12,9	290,0

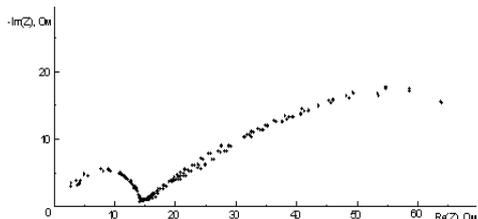


Рис. 6. Годограф, полученный на катоде 2 датчика А

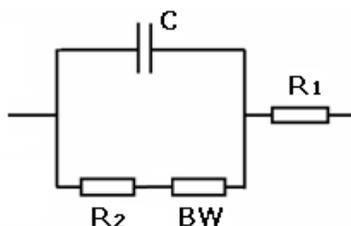


Рис. 7 Эквивалентная схема полуэлемента датчика

где R - газовая постоянная; T - температура; p - количество электронов, прини-

мающее участие в реакции; F - число Фарадея; i_k и i_a - предельные диффузионные катодные и анодные токи.

Согласно уравнению (1) снижение катодных токов приводит к росту диффузионного сопротивления.

Различия предельных катодных токов на катодах 1 и 2 датчиков А и В можно оценить из Рис.2а и б, однако, в сопоставлении с данными, приведенными в таблице видно, что различия поведения датчиков более резко проявляются при сопоставлении их импедансных характеристик.

Таким образом, исследование текущего состояния датчиков методом импедансной спектроскопии не только проще и быстрее, чем стандартные методы, но являются более информативными. При этом анализ состояния датчиков импедансным методом дает возможность выявить причины выхода из строя датчиков и сделать выводы о возможности их реанимации без полной разборки датчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сиротинский Ю.В., Графов Б.М., Абатуров М.А., Кременецкий А.Е. Технологии сейсморазведки, тематический выпуск, 2010, № 1, с. 81-85.
- 2 Графов Б.М. «О влиянии периодически изменяющегося во времени гидродинамического потока на предельный диффузионный поток», //Электрохимия, 1968, 4, № 5, с.542 - 545.
- 3 First International symposium on electrochemical impedance spectroscopy (EIS), 22-26 May, 1989: Ext. abstr. Bombannes, 1989.
- 4 Патент РФ № 2055352 «Кондуктометрический датчик колебаний», 1996г
- 5 Каневский Л.С., Нижниковский Е.А., Багоцкий В.С. // Электрохимия. 1995. Т.31. С.376.
- 6 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Петренко Е.М. – мл. научный сотрудник, соискатель,
 Дрибинский А.В. – кандидат химических наук,
 Сиротинский Ю.В. – кандидат технических наук,
 Луковцев В.П. – зав. лабораторией, кандидат технических наук,
 Шаляпин Ю.К. – кандидат технических наук,
 Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, el-02@mail.ru