

Применение сборки из двух термокондуктометрических датчиков для обнаружения выбросов водорода

В. М. Бочарников,^{*} В. В. Володин,[†] В. В. Голуб,[‡] Н. К. Денцель, А. Е. Ельянов

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, лаборатория физической газовой динамики
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2*

(Поступила в редакцию 09.06.2023; подписана в печать 29.06.2024)

В работе показана возможность применения сборки из двух термокондуктометрических датчиков для одновременного измерения скорости потока газовой смеси и содержания в ней водорода. Предложена концепция измерения с использованием одного датчика, расположенного в потоке тестируемого газа, и второго, закрытого сетчатым колпачком, снижающим зависимость показаний датчика от скорости потока. Изготовлены тестовые сборки и проведены градуировочные эксперименты в диапазоне скоростей от 0 до 1.84 м/с, концентраций водорода от 0 до 100 об.% и абсолютного давления от 0.1 до 5 атм. Результаты градуировочных экспериментов показывают, что из сигналов с двух датчиков можно однозначно получить значения скорости потока и содержание водорода в газовой смеси в месте расположения датчиков. Получены формулы для пересчета сигналов в искомые физические величины. Разработанные сборки установлены в тестовую емкость для исследования смешения водорода с воздухом. Время отклика сборки на изменение концентрации водорода не превышает 1 с, что позволяет ее использование для сигнализации о выбросах водорода и исследования смешения водорода с воздухом. Приведены графики зависимостей скорости потоков и концентрации водорода в смеси от времени.

PACS: 07.07.Df.

УДК: 54.084.

Ключевые слова: датчик водорода; водородная безопасность; смешение газов; термокондуктометрия; термоэлектроника.

ВВЕДЕНИЕ

В лабораторных исследованиях смешения газов и для контроля атмосферы на промышленных и энергетических объектах часто требуется быстрое детектирование возникающих газовых потоков и определение их состава. Среди современных быстродействующих датчиков газа известны электрохимические, инфракрасные, акустические и термокондуктометрические.

Электрохимические датчики отличаются высокой селективностью определяемого газа и высокой чувствительностью. Типичный диапазон измерения концентраций водорода составляет 100–10000 ppm [1, 2]. Например, датчики на основе наночастиц палладия, размещенных в слое оксида олова, позволяют измерять концентрации водорода до 50 ppm [3]. В работе [4] исследованы датчики на основе Pt-AlGa_N/Ga_N полупроводников, и получен верхний предел измерения концентрации водорода, равный 200 ppm. Датчики на основе оксида цинка применялись для измерения концентраций водорода до 500 ppm [5]. Аналогичные результаты показывают датчики на основе NiSe₂-rGO [6]. Катализаторы Pt-Pd/TiO₂ и PdNi использовались для измерения концентраций водорода до 1 об.% [7, 8]. Датчики со временем отклика от 5 с для измерения концентраций водорода до 7 об.% на основе Sb₂Te₃ описаны в работе [9]. Измерение концентрации водорода до

20 об.% возможно с использованием Pt/TiO₂ датчиков [10]. Электрохимические датчики с верхней границей диапазона 30 об.% [11] в настоящее время только разрабатываются, серийные образцы недоступны. Следует отметить, что электрохимические датчики при измерении имеют температуру до 500°C, что существенно искажает структуру течения в области контроля.

Применение оптических датчиков ограничено концентрациями водорода до 4 об.%, а также низкой стабильностью измерений [12–14]. В работе [15] описана конструкция бездисперсионного оптического инфракрасного датчика газа с двумя источниками инфракрасного излучения и одним приемником. Демонстрируется работа устройства с временным разделением измерительного и опорного сигналов. Для контроля старения источников излучения используется фототранзистор. Датчик предназначен для определения концентрации метана в воздушно-газовой смеси с объемной долей метана не более 2.2 об.%.

Акустические средства измерения концентрации водорода отличаются высокой чувствительностью, при этом имеют высокую стоимость и короткий срок службы [14]. Акустический датчик с электродинамическим излучателем, электретным микрофоном и полуволновым резонатором описан в [16]. Показана возможность измерения концентраций водорода в смеси до 2 об.%. В работе [17] представлены результаты исследования характеристик акустического датчика на основе палладиевых и медных нанопроводников. Датчики демонстрируют короткие времена отклика на изменение концентрации водорода в смесях до 4.5 об.%.

Измерение концентрации водорода в смеси с воздухом в пределах от 0 до 100 об.% возможно толь-

* vova.m.bocha@gmail.com

† vlad@ihed.ras.ru

‡ golub@ihed.ras.ru

ко с использованием термокондуктометрических датчиков. Однако, исходя из принципа их действия, они обладают низкой селективностью, а также, на показания влияют скорость потока и давление тестируемого газа. Например, в статье [18] представлены результаты тестирования PdAu датчиков для измерения концентрации водорода до 3 об.%. В [19] авторы исследовали влияние обработки подложки из TiO₂-нанотрубок с электродами, выполненными из платины, палладия, золота или серебра, для измерения концентраций водорода до 5 об.%. В работе [20] с использованием платиновых нагревателя и термометра показана возможность измерения концентраций метана в диапазоне от 0 до 100 об.%. В обзоре [21] обобщены исследования термокондуктометрических датчиков на основе линейных наноструктур и представлены пределы измерения, обычно до 1000 ppm, и времена отклика в единицы секунд. В настоящей работе рассматривается возможность использования термокондуктометрических датчиков для одновременного измерения скорости потока и концентрации водорода в движущейся смеси.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для получения информации о скорости потока и содержании водорода в газовой смеси использовались сборки, каждая из которых содержала по 2 датчика IST FS7 (1 на рис. 1): открытый и закрытый проницаемым колпачком (2 на рис. 1). Датчики были установлены на цилиндрической опоре (3 на рис. 1).

К каждой сборке был смонтирован блок согласования согласно схеме из описания датчиков [22]. Для получения зависимостей сигналов сборок датчиков от скорости и содержания водорода в смеси были смонтированы две вспомогательные установки. Установка для градуировки сборок датчиков по содержанию водорода в смеси (рис. 2) состояла из емкости объемом 3 л с установочным отверстием для размещения сборки датчиков, магистралями вакуумирования и ввода газов и вентилятором для перемешивания.

Установка для градуировки сборок датчиков по скорости газовой смеси (рис. 3) представляла собой вертикальный канал круглого сечения диаметром 24 мм длиной 400 мм. В нижней части канала устанавливались измерительные сборки, в верхней части канала через контроллер расхода газа Bronkhorst F201A/V подавалась предварительно приготовленная водородно-воздушная смесь заданного состава.

Установка для исследования смешения водорода при инжекции в воздух представляла собой емкость внутренним диаметром 200 мм длиной 1400 мм (рис. 4). Ввод газа осуществлялся через верхнюю сферическую стенку по оси емкости через контроллер расхода газа Bronkhorst F201A/V (1 на рис. 4). Ввод газа осуществлялся через прямой фитинг Ну-Lok CUA-6M с внутренним диаметром 4.8 мм, ступенчатым расширением до диаметра 6 мм длиной 4 мм и коническим расши-

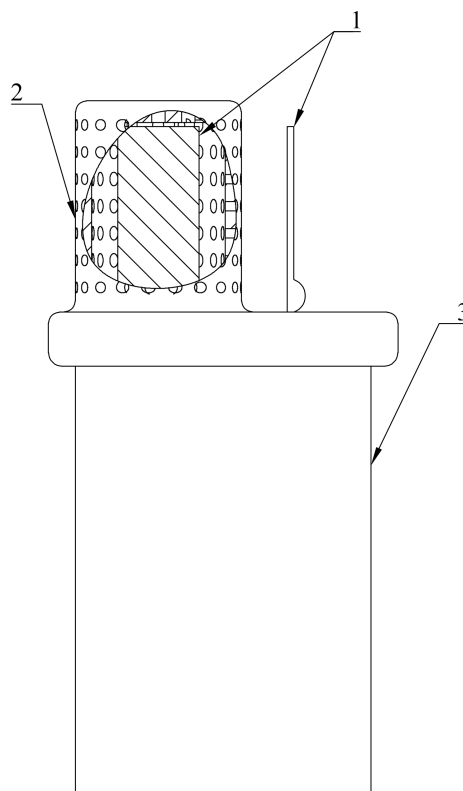


Рис. 1. Схема сборки из двух датчиков

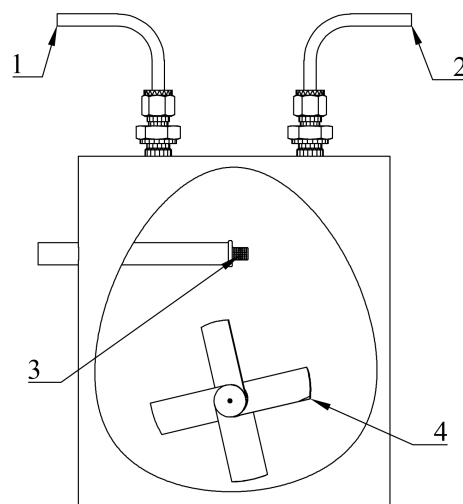


Рис. 2. Установка для градуировки (калибровки) сборок датчиков по содержанию водорода в смеси

рением до диаметра 8 мм с углом полураствора 15°. В боковой стенке были сделаны отверстия для установки измерительных сборок (2 на рис. 4) на расстояниях 100, 700 и 1300 мм от точки ввода газа. В стенке баллона (3 на рис. 4) был установлен датчик статического давления PT1200 (4 на рис. 4).

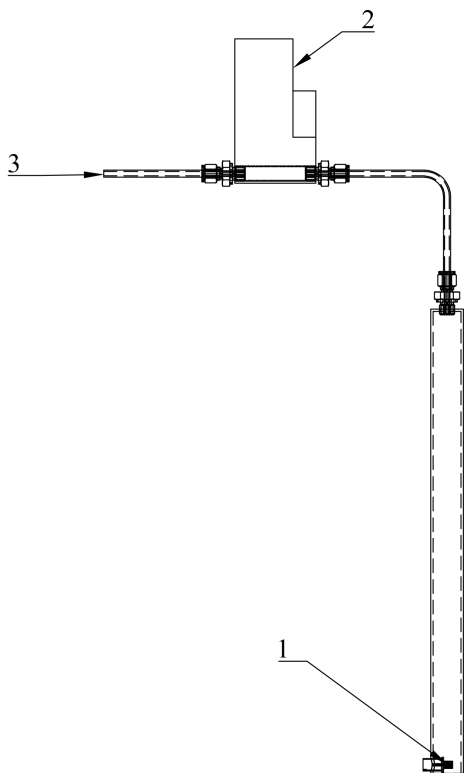


Рис. 3. Установка для градуировки сборок датчиков по скорости газовой смеси

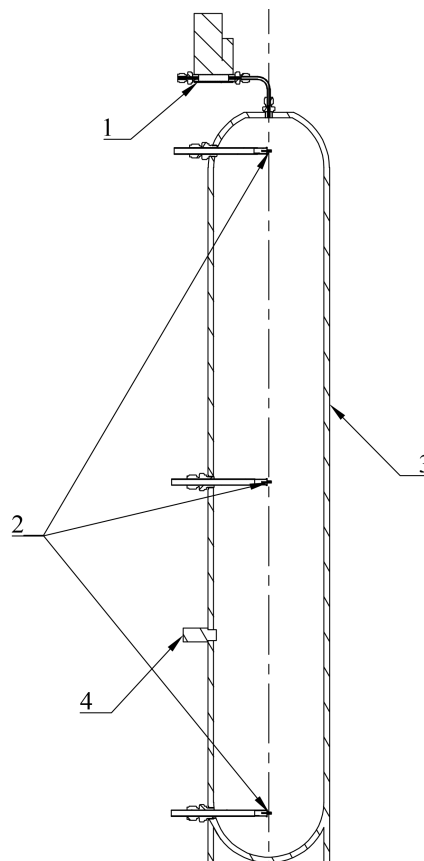


Рис. 4. Установка для градуировки (калибровки) сборок датчиков по скорости газовой смеси

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТКЛИКА ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ НА СКОРОСТЬ ПОТОКА И СОСТАВ СМЕСИ

Градуировка (калибровка) сборок датчиков по содержанию водорода в смеси проводилась на установке, представленной на рис. 2. Сборка устанавливалась в емкость, после чего емкость вакуумировалась до давления не выше 10 Па форвакуумным насосом VALUE VRD-4. После вакуумирования емкость заполнялась водородом и воздухом до атмосферного давления в пропорциях, требуемых для составления заданной смеси. Перемешивание проводилось вентилятором диаметром 44 мм с частотой вращения 1500 об/мин в течение 1 ч. После остановки перемешивающего вентилятора фиксировалось установившееся значение напряжения на выходе датчика. Значения напряжения при разных концентрациях водорода в смеси представлены на рис. 5.

Рис. 5 показывает хорошую повторяемость между разными датчиками и линейную зависимость, описываемую формулой:

$$U_0 ([H_2]) = U_0 \left(1 + \frac{0.014}{U_0} [H_2] \right)$$

где $[H_2]$ — объемная концентрация водорода в процентах.

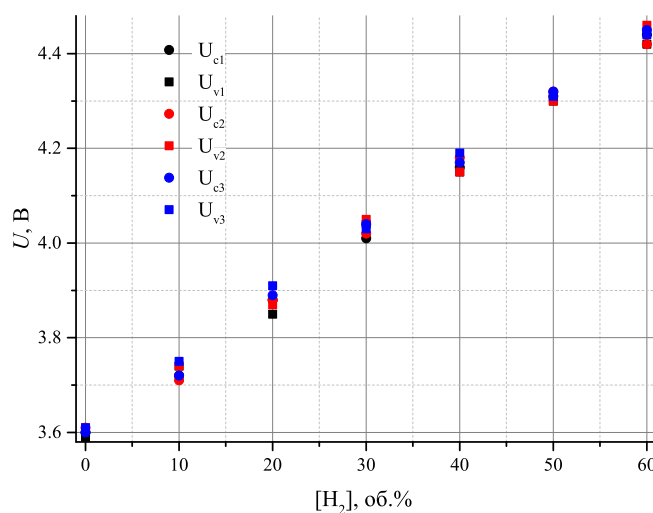


Рис. 5. Значения напряжения при разных концентрациях водорода в смеси (буквенные индексы: с — «закрытый» датчик, v — «открытый» датчик; цифровые индексы — номер сборки)

Градуировка сборок датчиков по скорости водородно-воздушной смеси проводилась на установке, представленной на рис. 4.

Баллон объемом 10 л вакуумировался до давления

не выше 10 Па после чего заполнялся водородом и воздухом до избыточного давления 5 атм в пропорциях, требуемых для составления заданной смеси. Баллон выдерживался в течение суток перед градуировочным экспериментом. В канал устанавливалась сборка датчиков, в неподвижном воздухе при атмосферном давлении выставлялась рабочая точка 3.6 В для каждого датчика. Расход смеси определялся контроллером расхода Bronkhorst F201A/V. Коэффициент коррекции величины потока через контроллер Bronkhorst F201A/V для водорода составляет 1.01 [23], им было решено пренебречь. Для контроля полноты смешения каждый градуировочный эксперимент проводился до полного истечения смеси из баллона. Сигналы датчиков и поток смеси регистрировались с помощью осциллографа Rigol DS 1054Z и усреднялись на отрезке времени после прохождения объема в 5 л и до начала падения расхода. Следует отметить, что изменение сигнала датчиков на выбранном отрезке ограничивалось высокочастотными колебаниями, характерными для влияния потока газа. Монотонных изменений сигнала, характерных для изменения концентрации смеси в потоке, замечено не было. Результаты представлены в табл. 1–3.

Как видно из табл. 1–3 при изменении скорости потока сигнал закрытого датчика U_c меняется в пределах естественного разброса и не зависит от скорости до 1.84 м/с, что существенно упрощает задачу.

Градуировка сборок датчиков по давлению водородно-воздушной смеси проводилась на установке, представленной на рис. 5. Три сборки были установлены на высотах 100, 700 и 1300 мм от основания баллона. Нумерация сборок велась от верхней точки. При атмосферном давлении в баллоне, заполненном воздухом, выставлялась рабочая точка 3.6 В для каждого датчика. Давление воздуха в баллоне менялось с помощью вакуумного насоса и компрессора. Значения напряжения при разных давлениях воздуха представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что сигналы датчиков линейно зависят от логарифма абсолютного давления, причем наклон прямой для «закрытых» датчиков меньше, чем для «открытых». Стандартная ошибка аппроксимации не превышает 2%. Зависимости напряжения от давления описываются следующими формулами:

$$U_c(P) = U_0 \left(1 + \frac{0.0514}{U_0} \ln P \right),$$

$$U_v(P) = U_0 \left(1 + \frac{0.113}{U_0} \ln P \right)$$

где P — абсолютное давление в атмосферах.

Напряжение на выходе устройства питания/согласования, согласно инструкции производителя [22], равно:

$$U = U_0 \sqrt{1 + kv^n},$$

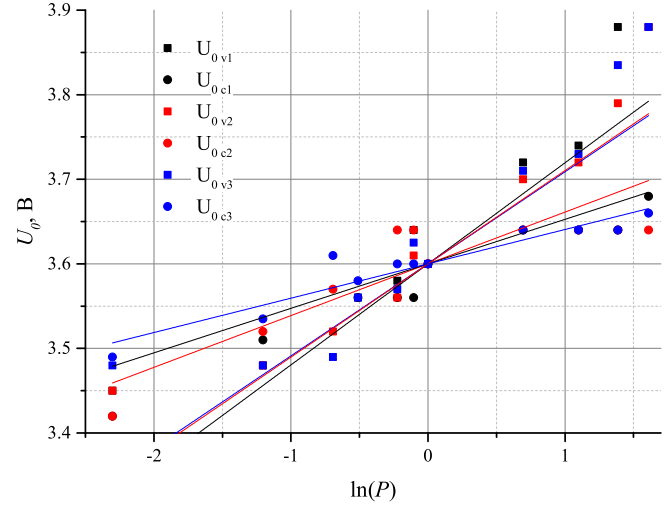


Рис. 6. Значения напряжения при разных концентрациях водорода в смеси (буквенные индексы: с — «закрытый» датчик, v — «открытый» датчик; цифровые индексы — номер сборки)

где U_0 — напряжение в отсутствие потока; k — коэффициент пропорциональности; v — скорость потока; n — показатель степени.

Для двух датчиков, расположенных близко, но в разных окружениях, показания можно выразить следующей системой:

$$\begin{cases} U_v = U_{v0} \sqrt{1 + k_v v^n}, \\ U_c = U_{c0} \sqrt{1 + k_c v^n}, \end{cases}$$

где U_{v0} и U_{c0} — напряжение в отсутствие потока, зависящее только от состава окружающего газа и давления; k_v и k_c — коэффициенты пропорциональности открытого и «закрытого» датчиков, зависящие от окружения датчика и, возможно, от состава газа; n — показатель степени, который также может зависеть от состава газа.

Из аппроксимирующего уравнения можно вычислить значения показателя степени n и коэффициента k_v ($[H_2]$).

На рис. 7 представлены зависимости комбинации напряжения сигналов с датчиков от логарифма скорости потока для различных газовых смесей и аппроксимирующие их прямые.

Из аппроксимационных прямых получены значения $n=0.62$, $k_v = 0.37 \text{ с}^{1.61}/\text{м}^{1.61}$. Таким образом, для каждой пары датчиков содержание водорода и скорость потока смеси и вычисляется следующим образом:

$$[H_2] = \frac{1}{0.014} \left(\frac{U_c}{1 + \frac{0.0514}{U_{c0}} \ln P} - U_{c0} \right),$$

$$v = \left\{ \frac{1}{k_v} \left(\frac{U_v^2}{(U_{v0} + 0.014 [H_2])^2 \left(1 + \frac{0.113}{U_{v0}} \ln P \right)^2} - 1 \right) \right\}^{\frac{1}{n}}.$$

Таблица 1. Напряжения на датчиках первой сборки при различных скоростях потока концентрациях водорода в смеси

[H ₂], об.%	0		10		50		100	
Скорость, м/с	U_{v1} , В	U_{c1} , В	U_{v1} , В	U_{c1} , В	U_{v1} , В	U_{c1} , В	U_{v1} , В	U_{c1} , В
0.00	3.6	3.6	3.74	3.74	4.3	4.3	5	5
0.09	3.71	3.6	3.88	3.68	4.32	4.32	5.28	5
0.18	3.8	3.6	3.92	3.68	4.42	4.31	5.4	5
0.37	3.96	3.6	4.08	3.84	4.6	4.31	5.57	5
0.55	4.07	3.62	4.22	3.68	4.74	4.32	5.64	5.1
0.74	4.13	3.62	4.34	3.69	4.8	4.32	5.72	5
0.92	4.2	3.6	4.41	3.68	4.88	4.31	5.81	5
1.29	4.31	3.6	4.52	3.7	5	4.31	6	5
1.66	4.39	3.62	4.6	3.68	5.13	4.32	6.16	5.05
1.84	4.4	3.62	4.64	3.7	5.16	4.32	6.24	5.1

Таблица 2. Напряжения на датчиках второй сборки при различных скоростях потока концентрациях водорода в смеси

[H ₂], об.%	0		10		50		100	
Скорость, м/с	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В
0.00	3.6	3.6	3.74	3.74	4.3	4.3	5	5
0.09	3.80	3.63	3.86	3.75	4.34	4.24	5.20	4.90
0.18	3.72	3.56	3.94	3.63	4.42	4.38	5.46	5.03
0.37	3.87	3.60	4.17	3.76	4.69	4.37	5.54	5.03
0.55	4.03	3.52	4.15	3.68	4.72	4.37	5.55	5.15
0.74	4.14	3.56	4.35	3.63	4.70	4.41	5.66	4.95
0.92	4.17	3.63	4.49	3.60	4.92	4.22	5.79	5.10
1.29	4.35	3.62	4.44	3.76	4.90	4.24	6.01	4.98
1.66	4.42	3.66	4.58	3.77	5.10	4.30	6.09	5.11
1.84	4.37	3.62	4.69	3.76	5.08	4.22	6.15	5.17

Таблица 3. Напряжения на датчиках третьей сборки при различных скоростях потока концентрациях водорода в смеси

[H ₂], об.%	0		10		50		100	
Скорость, м/с	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В	U_{v2} , В	U_{c2} , В
0.00	3.6	3.6	3.74	3.74	4.3	4.3	5	5
0.09	3.76	3.52	3.97	3.58	4.36	4.38	5.18	5.08
0.18	3.75	3.55	3.88	3.65	4.50	4.22	5.32	5.02
0.37	4.00	3.58	3.98	3.82	4.53	4.40	5.65	5.04
0.55	4.13	3.64	4.18	3.61	4.75	4.28	5.73	5.10
0.74	4.15	3.66	4.36	3.69	4.70	4.36	5.75	4.96
0.92	4.27	3.63	4.38	3.76	4.98	4.32	5.85	4.92
1.29	4.21	3.56	4.60	3.79	5.04	4.29	5.97	4.90
1.66	4.46	3.55	4.51	3.68	5.04	4.27	6.15	5.11
1.84	4.39	3.61	4.73	3.76	5.06	4.40	6.15	5.06

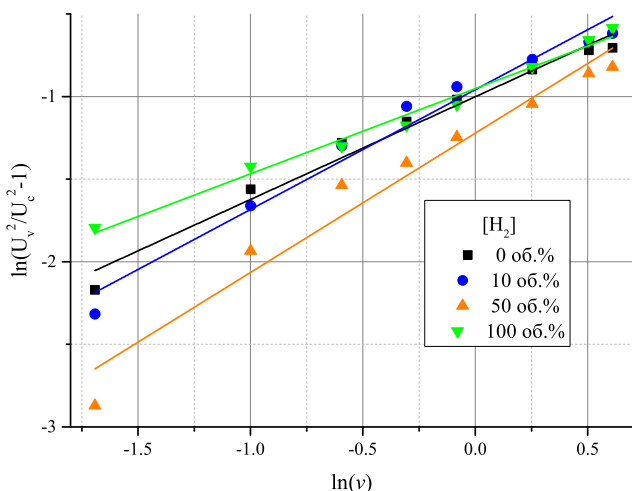


Рис. 7. Зависимости комбинации напряжения сигналов с датчиков от логарифма скорости потока для различных газовых смесей и аппроксимирующие их прямые

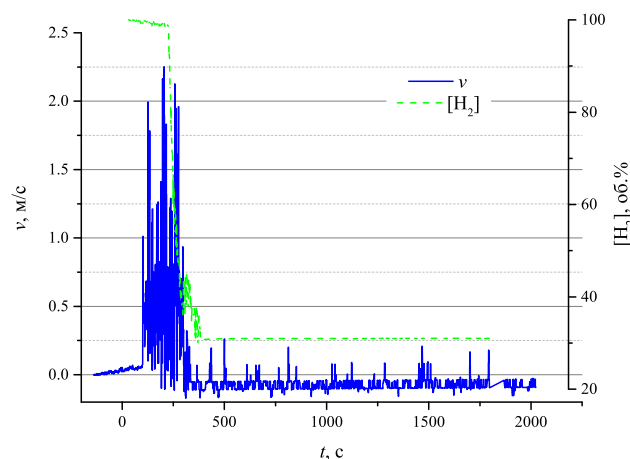


Рис. 8. Измеренные зависимости скорости смеси и концентрации водорода при истечении воздуха в емкость, заполненную водородом

Давление измерялось датчиком, установленным в стенке емкости.

На рис. 8 представлены результаты измерения скорости потока смеси и концентрации водорода при истечении воздуха с расходом 25 л/мин в течение 200 с в 40-литровую емкость, заполненную водородом с начальным давлением 0.9 атм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена схема включения двух кондуктометрических датчиков для одновременного из-

мерения скорости и концентрации водорода в потоке. Проведены градуировочные эксперименты в диапазоне концентраций водорода от 0 до 100 об.%, и скоростей от 0 до 1.84 м/с. Проведены эксперименты по определению влияния давления газа от 0.1 до 6 атм (абсолютных) на величину сигнала. Построены эмпирические зависимости скорости потока и концентрации водорода при известном давлении. Показано, что сборки из термокондуктометрических датчиков могут быть использованы для обнаружения выбросов водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-29-00267).

- [1] Kosovic M., Edvardsson N. Appl. Sensor FE Hydrogen Sensor. / Proc. 18 World Hydrogen Energy Conference. 2010. 315.
- [2] Buttner W.J., Post M.B., Burgess R., Rivkin C. // Int. J. Hydrogen Energy. **36**, N 3. 2462. (2011).
- [3] Li G., Du K., Wang X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **50A**. 761. (2024).
- [4] Taher I.B., Kumar M., Halfaya Y. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **55**. 1514. (2024).
- [5] Zhang H., Zhu H., Su H. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **54**. 1461. (2024).
- [6] Motora K.G., Dileepkumar V.G., Wu C.-M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **50 A**. 1174. (2024).
- [7] Panama G., Jo M., Shim S.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **55**. 875. (2024).
- [8] Liu G., Shu L., Yan D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **50 A**. 1146. (2024).
- [9] Kim S., Song Y., Ahn H.-J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **50 A**. 959. (2024).
- [10] Roland U., Hebestreit A., Taoussanis A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **48**, N 96. 37550. (2023).
- [11] Blokland H., Sweelssen J., Isaac T., Boersma A. // Int. J. Hydrogen Energy. **46**, N. 63. 32318. (2021).
- [12] Wang G., Qin Y., Dai J. et al. // Opt. Fiber Technol. **52**. 101979. (2019).
- [13] Downes F., Taylor C.M. // Opt. Commun. **490**. 126916. (2021).
- [14] Wang C., Yang J., Li J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **48**, N 80. 31377. (2023).
- [15] Конюхов А.И. // ПТЭ. № 2. С. 115. (2023).
- [16] Алферов В.Н., Васильев Д.А. // ПТЭ. № 5. С. 148. (2020).
- [17] Wang W., Liu X., Mei S. et al. // Sens. Actuators, B. **287**. 157. (2019).
- [18] Occelli C., Fiorido T., Perrin-Pellegrino C., Seguin J.-L. // Int. J. Hydrogen Energy. **46**. 17729. (2023).
- [19] Tasyurek L.B., Isik E., Isik I., Kilinc N. // Int. J. Hydrogen Energy. **54**. 678. (2024).
- [20] Vasiliev A., Shakhnovich I., Samotaev N. et al. // Proc. **2**. 736. (2018).
- [21] Sangchap M., Hashtroudi H., Thathsara T. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. **50 A**. 1443. (2024).
- [22] Innovative Sensor Technology IST AG. Thermal Mass Flow Sensor FS7. Application Note. Ebnet-Kappel,

Switzerland, 2021.

Bronkhorst Ruurlo, Netherlands, 2023.

[23] *Bronkhorst High-Tech B.V.* EL-FLOW Select series
Thermal Mass Flow Meters and Controllers for Gases.

Use of an assembly of two thermal conductometric sensors for detection of hydrogen emissions

V.M. Bocharnikov^a, V.V. Volodin^b, V.V. Golub^c, N.K. Dentsel, A.E. Elyanov

*Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of Physical Gas Dynamics
Moscow 125412, Russia*

E-mail: ^avova.m.bocha@gmail.com, ^bvlad@ihed.ras.ru, ^cgolub@ihed.ras.ru

The work shows the possibility of using an assembly of two thermoconductometric sensors to simultaneously measure the flow speed of a gas mixture and the hydrogen content in it. A measurement concept has been proposed using one sensor located in the flow of the test gas, and a second one closed with a mesh cap, which reduces the dependence of the sensor readings on the flow speed. Test assemblies were manufactured and calibration experiments were carried out in the range of speeds from 0 to 1.84 m/s, hydrogen concentrations from 0 to 100 vol.% and absolute pressure from 0.1 to 5 atm. The results of calibration experiments show that from the signals from two sensors it is possible to unambiguously obtain the flow speed values and hydrogen content in the gas mixture at the location of the sensors. Formulas for converting signals into the required physical quantities are obtained. The assemblies are installed in a test container to study the mixing of hydrogen with air. The response time of the assembly to changes in hydrogen concentration does not exceed 1 s, which allows its use for signaling hydrogen emissions and studying the mixing of hydrogen with air. Graphs of the flow rate and concentration of hydrogen in the mixture versus time are presented.

PACS: 07.07.Df.

Keywords: hydrogen sensor; hydrogen safety; gas mixing; thermoconductometry; thermoelectric.

Received 09 June 2024.

Сведения об авторах

1. Бочарников Владимир Максимович — науч. сотрудник; тел.: (495) 484-21-33, e-mail: vova.m.bocha@gmail.com.
2. Володин Владислав Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 485-85-66, e-mail: vlad@ihed.ras.ru.
3. Голуб Виктор Владимирович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией; тел.: (495) 484-21-38, e-mail: golub@ihed.ras.ru.
4. Денцель Наталия Константиновна — стажер-исследователь; тел.: (495) 485-85-66, e-mail: taliamarks@list.ru.
5. Ельянов Артём Евгеньевич — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 485-85-66, e-mail: elyanov14@physics.msu.ru.