

# Czujnik zawartości wodoru w gazie ziemnym

## Natural Gas Hydrogen Composition Sensor

Edward Cieślak <sup>\*)</sup>

**Słowa kluczowe:** czujnik, wodór, MEMS, energia, przewodność termiczna, energia odnawialna

### Streszczenie

W niniejszym artykule opisano czujnik składu gazu pozwalający na badania dowolnych mieszanin trójskładnikowych. Opisano pierwotnie planowane zastosowanie czujnika, jego zasadę działania, budowę oraz możliwości zastosowania w badaniu udziału wodoru w składzie gazu ziemnego. Podano zalety proponowanego rozwiązania jak i jego ograniczenia.

**Keywords:** sensor, hydrogen, MEMS, energy, thermal conductivity, renewable energy

### Abstract

This article describes the gas composition sensor that allows testing of any ternary mixtures. The originally planned application of the sensor, its principle of operation, construction and applicability in testing the proportion of hydrogen in the composition of natural gas are described. The advantages of the proposed solution as well as its limitations are given.

## 1. Wprowadzenie

W 2014 r. wprowadzono w kraju rozliczanie zużycia gazu ziemnego w jednostkach energii. Zmiana taka miała m.in. na celu umożliwienie klientom porównanie cen różnych źródeł energii. Z tego powodu, inicjując w 2016 r. prace związane z przygotowaniem do rozpoczęcia projektu „Innowacyjny punkt redukcyjno-pomiarowy z wyposażeniem do paliw gazowych” (projekt dofinansowany z NCBR nr POIR.01.01.01-00-0804/16-00 realizowany wspólnie z Politechniką Wrocławską i Instytutem Technologii Elektronowej), przyjęto w firmie Elektrometal S.A. założenie, że podmiot przyłączony do sieci jest zainteresowany urządzeniem pomiarowym, pozwalającym na wyznaczenie ilości dostarczonej mu energii, a nie – jak było to do tego czasu – objętości gazu ziemnego. Analizując, zarówno doniesienia prasowe jak i międzynarodowe patenty w tym zakresie stwierdzono, że obecne oczekiwania klientów sieci gazowych jak i stan techniki zachęcają do opracowania gazomierzy domowych umożliwiających wyznaczenie energii dostarczonej do odbiorcy w oparciu o lokalne wyznaczenie ciepła spalania i objętości gazu. Zdawano sobie sprawę, że zadanie nie jest łatwe ani w sensie technicznym, ani formalnym.

W zakresie technicznym, największym wyzwaniem było opracowanie urządzenia zapewniającego jak najmniejszą niepewność [1,2] wyznaczenia ciepła spalania przy zachowaniu niskich kosztów produkcji i zużycia energii przez urządzenie w czasie jego eksploatacji. Urządzenia spełniające takie wymagania nie istniały w chwili rozpoczęcia projektu.

W zakresie formalnym konieczne było w pierwszej kolejności udowodnienie, że gazomierz wyposażony w kalorymetr wykazuje akceptowalną niepewność wyznaczenia energii. Kalorymetr zabudowany w gazomierzu jest nowym rozwiązaniem i dlatego od strony formalnej jego wdrożenie jest szczególnie trudne w sy-

tuacji braku odpowiednich norm i przepisów, dotyczących tego typu rozwiązań. Istnieje co prawda wiele wymagań technicznych dotyczących urządzeń chromatograficznych, ale dotyczą one głównie urządzeń o wysokiej dokładności (laboratoryjnych bądź procesowych), charakteryzujących się bardzo niską niepewnością, a co za tym idzie również bardzo wysokim kosztem zakupu i eksploatacji. Z tego względu rozważano kilka możliwych rozwiązań technicznych, pozwalających na spełnienie powyższych założeń. W wyniku analizy wybrano rozwiązanie oparte o katarometr MEMS (moduł TCD ang. Thermal Conductivity Detector, MEMS – Micro-Electro-Mechanical-System). Takie rozwiązanie daje szansę na uzyskanie niskich kosztów produkcji oraz uzyskanie wysokiej powtarzalności wykonania.

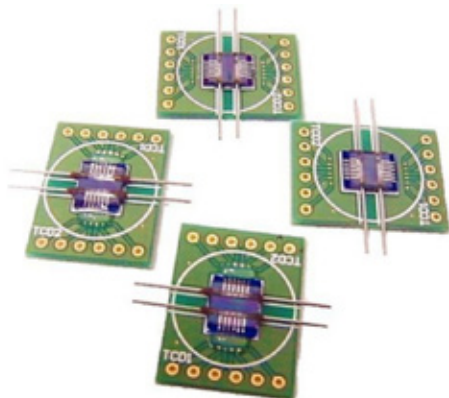
Opracowane w ramach projektu rozwiązanie zostało zaimplementowane w przygotowywanym do certyfikacji gazomierzu elektronicznym. Rozwiązanie charakteryzuje się bardzo niskim zużyciem energii i dokładnością pomiaru, porównywalną z dopuszczalnymi odchyleniami ciepła spalania w ramach tzw. Obszarów Rozliczeniowych Ciepła Spalania (ORCS) [3,5,6].

Równolegle pojawiły się w polskim gazownictwie plany dodawania wodoru do gazu ziemnego. Po analizie stwierdzono, że opracowane rozwiązanie, którego pierwotnym zamiarem był pomiar kaloryczności gazu ziemnego, nadaje się również do pomiaru zawartości wodoru w gazie ziemnym. Złożony został wniosek do ogłoszonego przez PGNiG SA w 2022 r. konkursu, dotyczącego opracowania detektora do wykrywania wodoru w gazie ziemnym i zaproponowane rozwiązanie zostało jego finalistą.

Rozwiązanie opiera się na precyzyjnym pomiarze przewodności termicznej gazu. Przewodność termiczna wodoru znacznie się różni w stosunku do wszystkich składników gazu ziemnego. Dzięki temu zastosowana metoda może dawać bardzo dobre rezultaty w pomiarze zawartości wodoru w gazie ziemnym.

<sup>\*)</sup> Edward Cieślak; Dyrektor Rozwoju, Elektrometal SA, 43-400 Cieszyn, ul. Stawowa 71, ecieslar@elektrometal.com.pl

## 2. Moduł kalorymetru termokonduktometrycznego



Rys.1 Zdjęcie modułów TCD zabudowanych na obwodzie drukowanym

Fig. 1 The picture of TCD modules installed on PCB

Moduł kalorymetru składa się z czujnika (TCD MEMS) oraz współpracującego z nim układu elektronicznego. Czujniki po procesie montażu na płytkach nośnych PCB zaprezentowano na rys. 1. W trakcie jego projektowania, przeprowadzono symulacje układu w zakresie termicznym, wibracyjnym i elektromagnetycznym. Badania te miały na celu poznanie i ograniczenie ewentualnego negatywnego wpływu czynników środowiskowych oraz zwiększenie czułości struktury, minimalizując przez to zużycie energii. Symulacje komputerowe zostały zweryfikowane, w oparciu o kilka konstrukcji struktur wykonanych fizycznie. Pozwoliło to na optymalny dobór struktury, pozwalającej na spełnienie założeń projektowych.

Wybrane czujniki testowane były w obecności powietrza, węglowodorów oraz innych składników gazu ziemnego. Pozwoliło to na weryfikację i optymalizację zastosowanych algorytmów obliczeniowych, pozwalających na wyznaczenie wartości ciepła spalania, w oparciu o zmierzone wartości parametrów elektrycznych.

Zbadano również wpływ temperatury i ciśnienia na wartości mierzonych parametrów. Wyniki tych badań uwzględniono w opracowanych algorytmach obliczeniowych. Strukturę można bardzo dokładnie zabezpieczyć przed wpływem zanieczyszczeń, ponieważ ciepło spalania gazu jest parametrem wolnozmiennym i dopływ mierzonych gazu do struktury może odbywać się bardzo wolno. Wynika z tego możliwość zastosowania filtrów o wysokiej skuteczności filtracji, mimo, że stanowią znaczny opór dla przepływu powietrza.

Zaprojektowano układ elektroniczny współpracujący z czujnikiem TCD MEMS (moduł wyznaczający parametry ciepła spalania), uwzględniając wymagania minimalizacji szumów, zużycia energii oraz odporności na zakłócenia elektromagnetyczne. Moduł może zostać zabudowany w gazomierzach domowych, ponieważ spełnia wymagania kosztowe, zachowując porównywalny do gazomierza rząd kosztów, a także spełnia wymagania energetyczne i gabarytowe.



Rys.2. Moduł kalorymetryczny dostosowany do zabudowania w gazomierzach

Fig.2. The calorimetric module ready to be installed in gas meters

W oparciu o badania mieszaniny typowej dla gazu ziemnego (metan, azot, etan) przeprowadzono badania możliwości pomiaru kaloryczności tej mieszaniny gazów. Analizując wyniki tych badań określono spodziewane parametry jakościowe czujnika wodoru w gazie ziemnym.

## 3. Zasada działania czujnika

Czujnik został opracowany w ramach dofinansowanego projektu. Zgłoszono w tym zakresie wnioski patentowe i otrzymano prawo ochronne (patent) [6].

Urządzenie, dzięki wykorzystaniu dynamicznych właściwości termicznych gazu, ma znacznie szersze możliwości niż klasyczne katarometry (czujniki TCD). W zastosowanej, zmodyfikowanej wersji, element pomiarowy ma postać niewielkiego katarometru, wykonanego w technologii MEMS (Micro-Electro-Mechanical-System), dostosowanego projektowo do zastosowania w omawianym urządzeniu. W układzie zostały wykorzystane dwa termorezystory pomiarowe oraz dwa termorezystory referencyjne umieszczone w układzie mostka Wheatstone'a. Poza tym występuje w strukturze również termorezystor grzejny, zasilany okresowym sygnałem impulsowym. Dzięki temu uzyskano czujnik, w którym dochodzi do transportu ciepła pomiędzy termorezystorem grzejnym, a termorezystorami pomiarowymi. Termorezystory wykonano z platyny, co zapewnia trwałość i odporność na składniki występujące w gazie. Zostało to potwierdzone badaniami realizowanymi w trakcie projektu przez naszych partnerów (Politechnika Wroclawska, Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki).

Mieszanina gazów w obszarze termorezystorów pomiarowych jest ogrzewana, a zmiana jej temperatury wpływa na przebieg zmiany rezystancji w tych termorezystorach. Mierzony jest przebieg zmian rezystancji w termorezystorach pomiarowych. Należy zaznaczyć, że pomiar przeprowadza się w warunkach statycznych otoczenia gazowego (bez przepływu). Czujnik pracuje z ciśnieniem gazów panujących w instalacjach gazowych (od 2 kPa do 30 kPa). Nie ma zatem potrzeby stosowania oddzielnych dedykowanych systemów pobierania i dozowania próbki.

Urządzenie wymaga kalibracji przed pierwszym uruchomieniem. Podczas kalibracji układu pomiarowego mierzy się przebieg zmiany rezystancji termorezystora dla wybranych składników gazu. Kalibrację wykonuje się na specjalnie opracowanym do tego celu automatyzowanym stanowisku. Sygnał wyjściowy z termorezystorów pomiarowych zależy od składu mieszaniny gazów. Sygnał wyjściowy z termorezystorów pomiarowych, jest przybliżony funkcją aproksymującą z parametrami C i D. W oparciu o przeprowadzone pomiary wyznaczana jest wartość parametrów funkcji dla co najmniej kilku wybranych, różnych składników mieszaniny gazów. Dla zakładanych trzech składników mieszaniny gazowej, wyznaczamy wartości tych parametrów. Tworzone są tablice wartości parametrów C i D (określających kształt krzywej przebiegu napięcia na termorezystorze pomiarowym):

$$y_c = f_c(x_1, x_2, x_3)$$
$$y_D = f_D(x_1, x_2, x_3)$$

Wyznaczanie wartości (tablic wartości) tylko dla dwóch parametrów wynika z założenia, że suma udziałów procentowych składników mieszaniny gazów musi dać zawsze sumarycznie 100%. Takie założenie pozwala, na utworzenie dodatkowego równania i pozwala uniknąć konieczności wyznaczania trzeciego parametru.

Dzięki tej zależności uzyskuje się uproszczoną tablicę wartości dla wybranych parametrów dla opisywanej trójskładnikowej mieszaniny gazów:

$$y_c = f_c(x_1, x_2) \text{ i } y_D = f_D(x_1, x_2)$$

Dla wyznaczonych tablic wartości wybranych parametrów wyznaczane są równania powierzchni regresji za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Określone równania płaszczyzn wyznaczane są w czasie kalibracji czujnika i zapisywane w pamięci nieulotnej układu elektronicznego.

Po etapie kalibracji można wyznaczyć skład mieszaniny gazów. Na tym etapie, identycznie jak na etapie kalibracji, wykorzystuje się termorezystor grzejny, który zasilany jest okresowym sygnałem impulsowym.

Skład mieszaniny gazów określa się w oparciu o parametry płaszczyzny określone na etapie kalibracji (opisane funkcjami  $f_C$  i  $f_D$ ). Etap pierwszy polega na wyznaczeniu wartości parametrów C i D ( $y_{Cp}$  i  $y_{Dp}$ ) dla badanej mieszaniny gazów. Następnie do wyznaczenia składu wykorzystany jest układ równań płaszczyzn wyznaczony na etapie kalibracji. Rozwiązaniem układu równań dla zmierzonych wartości parametrów C i D są wartości objętościowych udziałów procentowych  $x_{ip}$ , odpowiadających zmierzonym parametrom  $y_{Cp}$  i  $y_{Dp}$ .

Jako wynik otrzymujemy skład mieszaniny trzyskładnikowej:  $x_{1p}, x_{2p}, x_{3p}$ .

Czujnik został przebadany dla mieszanin trójskładnikowych, uzyskując dokładność pomiaru kaloryczności na poziomie 3%. Dokładność pomiaru składu mieszaniny jest na podobnym poziomie.

Przy pomiarach dla mieszaniny dwugazowej ustalono, że błąd jest rzędu 0,3%. Podstawowe parametry kalorymetru zestawiono w tab.1.

Tabela 1. Podstawowe parametry prototypu czujnika kalorymetrycznego

Table 1. The basic parameter of the calorimetric sensor

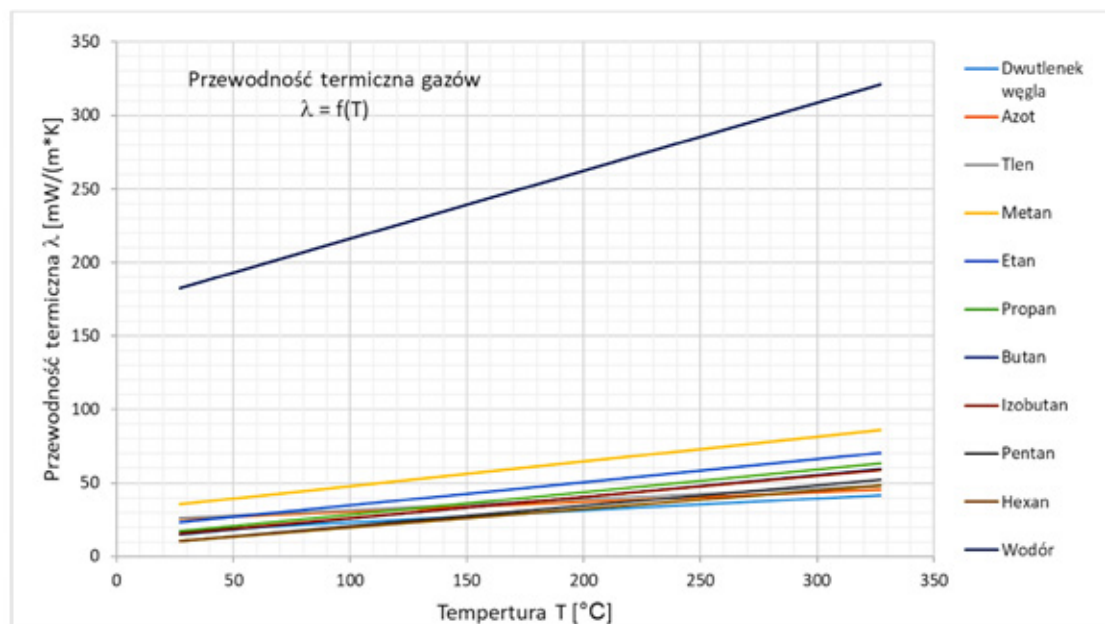
Parametr	Wartość
Napięcie zasilania	3,6 V
Prąd szczytowy	5 mA
Czas wyznaczania kaloryczności (składu)	30 s
Ładunek (dla jednego wyznaczania)	83 $\mu$ Ah
Ładunek (przy jednym wyznaczeniu / dobę przez rok)	30 mAh
Niepewność wyznaczania ciepła spalania (k=2, 95%)	3 %
Wymiary (możliwość miniaturyzacji)	57x70x5 mm

#### 4. Procedura pomiarowa

Zastosowany algorytm pozwolił na określenie składu mieszaniny trzech gazów (np. metan, azot, etan), przy czym wyższe węglowodory ujawniały się jako zwiększona ilość etanu. Algorytm opiera się o pomiar parametrów prostej, określającej zależność przewodności termicznej od temperatury (krzywą opisaną wzorem Sutherlanda można z dobrym przybliżeniem aproksymować prostą w interesującym nas zakresie temperatury). W związku ze znajomością zależności przewodności termicznej od temperatury dla poszczególnych gazów, badania mieszaniny symulującej gaz ziemny pozwoliły na wyciągnięcie wniosków odnośnie mieszaniny wodoru z metanem (czy w ogólności z gazem ziemnym).

Procedura pomiarowa w czujniku przebiega jak poniżej.

1. Kalibracja czujnika – czujnik kalibrowany jest z wykorzystaniem mieszanin gazowych zbliżonych do tych, które za jego pomocą mają być mierzone. Dane kalibracyjne umieszczone zostają w tablicy odniesienia w pamięci czujnika.
2. Umieszczenie czujnika w otoczeniu gazowym – czujnik może być stale zanurzony w mieszaninie gazowej, poddawanej pomiarowi, co ułatwi filtrowanie gazu, gdyż dyfuzja przez filtr będzie mogła się odbywać bardzo wolno i odpowiadać wolnozmiennemu składowi gazu w rurociągu lub zbiorniku.
3. Podanie zmiennego prądu na grzejny termorezystor – podanie prądu spowoduje pojawienie się różnicy temperatur w badanym gazie.
4. Transport ciepła między termorezystorami: grzejnym i pomiarowymi – w związku z niewielkimi wymiarami czujnika (kilkadziesiąt mikrometrów) – przepływ odbywa się bardzo dynamicznie.
5. Rejestracja przebiegu zmian rezystancji rezystorów pomiarowych – ciepło transportowane w gazie wpływa na temperaturę termorezystora pomiarowego i wpływa na jego rezystancję, która może być mierzona w układzie elektronicznym czujnika.
6. Wyznaczenie paramentów przebiegu (zależność od przewodności termicznej w szerokim zakresie temperatur) – w oparciu o kształt przebiegu zmian rezystancji termorezystora pomiarowego wyznacza się parametry tego przebiegu i zestawia w tablicy umieszczonej w pamięci czujnika.



Rys. 3. Zależność przewodności termicznej gazów od temperatury

Fig. 3. The temperature dependence of the thermal conductivity of gases

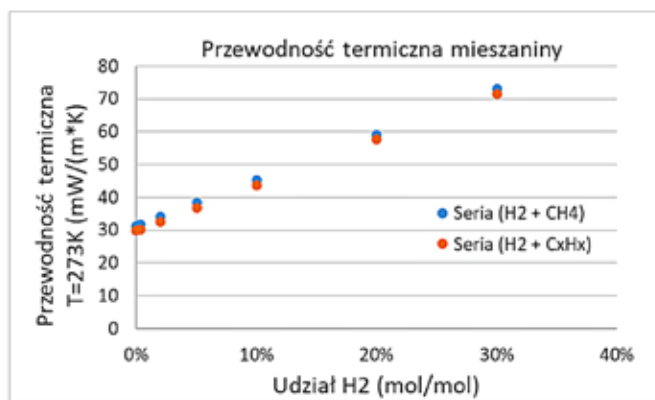
7. Wyznaczenie parametrów prostej, określającej zależność przewodności termicznej od temperatury, w oparciu o wartości parametrów przebiegu i dane kalibracyjne.

Znając parametry prostej przewodności termicznej dla badanej mieszaniny gazu można wyznaczyć udział wodoru w tej mieszaninie.

## 5. Opis możliwości modyfikacji czujnika do pomiaru wodoru w gazie ziemnym

Korzystnym czynnikiem dla pomiaru składu gazu ziemnego z wodorem jest znaczna różnica przewodności termicznej między wodorem, a wszystkimi składnikami występującym w gazie ziemnym (rys. 3).

Ponieważ ze wszystkich składników gazu ziemnego przewodność termiczna metanu jest najbardziej zbliżona do przewodności termicznej wodoru, dlatego maksymalny i minimalny udział metanu w mieszaninie określa graniczne warunki niepewności pomiaru, z zastosowaniem przewodności termicznej. Na rys. 4 przedstawiono przewodność termiczną gazu ziemnego w dwóch seriach dla tak wyznaczonych skrajnych wartości przewodności termicznej (przy maksymalnym i minimalnym udziale metanu oraz tak dobranymi, aby uzyskać minimalną i maksymalną wartość przewodności termicznej).



Rys. 4. Wykres przewodności termicznej gazu ziemnego z wodorem dla dwóch skrajnych składów

Fig. 4. The diagram of thermal conductivity of natural gas with hydrogen for two extreme compositions

Dodatkowo, w przypadku mieszaniny wodoru z gazem ziemnym (o sprecyzowanym lub zawężonym składzie), mamy do czynienia z uproszczeniem algorytmu, ponieważ zamiast mieszaniny trójskładnikowej mamy do czynienia z mieszaniną dwuskładnikową. Pozwoli to na osiągnięcie wyższej dokładności. W prototypie czujnika kaloryczności została również zweryfikowana możliwość uniezależnienia się od temperatury otoczenia i w związku z tym pomiar może być wykonany w dowolnej temperaturze (wykres jak na rys.4 jest odpowiednio skorygowany dla każdej występującej w naszym klimacie temperatury otoczenia). W związku z tym pomiar zawartości wodoru w gazie ziemnym możliwy jest na dwa poniższe sposoby.

Pomiar zawartości wodoru w gazie ziemnym (bez znajomości składu gazu ziemnego) – nie mając informacji o zawartości wodoru pomiar obciążony jest dodatkową niepewnością, wynikającą z różnych możliwych składów gazu ziemnego występujących w mieszaninach gazowych. Oszacowana teoretycznie niepewność pomiaru dla podanej metody wynosi w tym przypadku około 2%.

Pomiar wodoru w gazie ziemnym o znanym składzie – mając z innych źródeł (np. z chromatografu gazowego) informację

o składzie gazu ziemnego, można za pomocą omawianego czujnika bardzo dokładnie określić udział wodoru w mieszaninie gazowej. W tym przypadku niepewność pomiaru udziału wodoru w wyznaczonym przez chromatograf składzie gazu ziemnego wyniesie ok. 0,3-0,5% (niepewność wynika z dokładności układu elektronicznego).

Można zauważyć, że zmiany obu parametrów mają charakter monotoniczny, o bardzo dużej dynamice zmian – połowa zakresu wartości każdego parametru. Oznacza to, że można oczekiwać dużej rozdzielczości pomiarowej, przy jednoczesnym małym błędzie bezwzględny pomiaru.

## 6. Podsumowanie

Opatentowane rozwiązanie czujnika składu gazu pozwala na jego różne zastosowania. Czujnik pierwotnie zaprojektowany do wyznaczania kaloryczności gazu ziemnego, może mieć zastosowanie do wyznaczania składu dowolnych mieszanin gazowych. Ze względu na zasadę działania opartą o badanie przewodności termicznej gazu, urządzenie może być szczególnie użyteczne do badania mieszanin z udziałem wodoru. Oszacowana niepewność pomiarowa wyznaczania udziału wodoru w gazie ziemnym na poziomie 2% (przy braku znajomości składu gazu ziemnego) lub na poziomie 0,5% (przy znajomości składu gazu ziemnego do którego dodano wódór), w niektórych zastosowaniach stanowi ciekawą alternatywę do pomiarów chromatograficznych (wymagających znacznej rozbudowy istniejących rozwiązań, aby zapewnić również pomiar wodoru w składzie mieszaniny gazowej). Ma to szczególnie znaczenie w przypadku, kiedy istnieje konieczność zabudowy wielu czujników, ponieważ opisane rozwiązanie ma znacznie niższy koszt wykonania od chromatografu gazowego (kilkadziesiąt razy).

Przedstawiony czujnik został zbadany, z wykorzystaniem gazów stanowiących główne składniki klasycznego gazu ziemnego (metan, azot, etan) i niniejszy artykuł oparty jest o wnioski wynikające z tych badań. Dalsze badania z zastosowaniem mieszaniny wodoru ze składnikami gazu ziemnego mogą przynieść bardziej korzystne wyniki, niż przedstawione powyżej ostrożne oszacowania teoretyczne. Czujnik może stanowić ważny element przejścia ze stosowania w gospodarce klasycznego gazu ziemnego do bezemisyjnego wodoru. ■

## LITERATURA

- [1] JCGM 100:2008 – Ewaluacja danych pomiarowych – przewodnik wyrażania niepewności pomiaru (BIPM).
- [2] JCGM 101:2008 – Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method (BIPM).
- [3] Obwieszczenie Ministra Energii z dnia 16 maja 2018 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (Dz.U. poz. 1158 z 2018 r.).
- [4] UPRP nr prawa wyłącznego: P.241177 – Sposób wyznaczania kaloryczności mieszaniny gazów i układ pomiarowy do wyznaczania kaloryczności mieszaniny gazów.
- [5] [www.psgaz.pl](http://www.psgaz.pl) – „Q&A jednostek rozliczeniowych” dostęp 07.12.2019.
- [6] [www.gaz-system.pl](http://www.gaz-system.pl) – „Parametry charakteryzujące jakość przesyłanego gazu”, dostęp 07.12.2019.