Einfluss der Sauerstoff-Konzentration auf das Wasserstoff-Mess-Signal verschiedener Sensortypen

Dr. Jörg Kelleter
GTE Industrieelektronik GmbH, Viersen

Hintergrund

Wasserstoff wird in Zukunft viel breiter und in neuen Anwendungsszenarien eingesetzt werden. Dabei ist auch zu erwarten, dass Wasserstoffanlagen zunehmend in inertisierten geschlossenen Räumen betrieben werden. Entsprechend ist eine Anpassung von Detektionsmethoden zur Früherkennung von Wasserstoffaustritten in solchen sauerstoffreduzierten Umgebungen als Basis für ganzheitliche Sicherheitskonzepte sowie die Gewährleistung eines verlustfreien Betriebsprozesses notwendig.
Innerhalb des Verbundprojektes HyMeAS wurden daher systematische Versuche zur Analyse des Einflusses von sauerstoffreduzierter Umgebung auf das Mess-Signal von verschiedenen Wasserstoff-Sensortypen durchgeführt.

Versuchsaufbau

Es wird eine Elektronik-Kunststoffbox mit einem Innenvolumen von 4,0 L verwendet (Abbildung 1). Eingeleitet wurden jeweils 2 mL 100%iger Wasserstoff mit Hilfe einer Spritze, woraus sich eine erwartete Konzentration von 500 ppm H_2 ergibt.
Der Sauerstoffgehalt wurde durch kontrolliertes Einleiten von 100%igem Stickstoff aus einer Flasche (100 bar, N_2 5.0, mit Druckminderer auf 1 bar) eingestellt. Dabei wurde so lange eingeleitet, bis der O_2-Sensor die gewünschte Konzentration angezeigt hat. Da der Sensor eine Trägheit von ca. t_{50} = 15 s aufweist, wurde dieser Vorgang in Stufen durchgeführt. Aus Vorversuchen war bekannt, dass für den vorliegenden Aufbau ein N_2 - Einleiten für 8 Sekunden den O_2 Anteil jeweils halbiert.

In der Box befindet sich ein Ventilator, der durch Umluftbewegung permanent die Gase mischt.

Gelüftet wurde jeweils durch Öffnen des Deckels mit Umgebungsluft.

Verwendete Sensoren:

Im Messvolumen waren gleichzeitig ein Sauerstoff-Sensor sowie drei verschiedene Sensoren zur Wasserstoffmessung installiert – ein Wärmetönungssensor bzw. Pellistor, ein Wärmeleitungssensor (WLD) und ein elektrochemischer Sensor (EC). Folgende Typen kamen zum Einsatz:

- O_2 Sensor Typ “Luminox”
- Pellistor Typ “SGX-Sensortec - VQ547TS”
- Elektrochemischer (EC) H_2 Sensor: „Membrapor H2/M-1000“
- WLD Sensor: „Sensirion STC34“ (Muster, nicht in Produktion)

Der EC-Sensor und der Pellistor wurden in der GTE einige Wochen zuvor kalibriert:[1] Zweipunkt-Kalibration bei 0 ppm H_2 und bei 500 ppm H_2. Eine Rekalibrierung vor den durchgeführten Tests ist nicht erfolgt. Dies begründet die Abweichungen zwischen Signal und eingeleiteter Konzentration. Der WLD ist werkskalibriert durch den Sensorhersteller.

Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit folgendem Ablauf durchgeführt:

1. Lüften
2. Schließen des Deckels der Box
3. N_2 Einleiten, 20 Minuten warten
4. H_2 Einleiten, 3 Minuten warten
5. Erneut Lüften für 3 Minuten – Weiter bei Punkt 2.

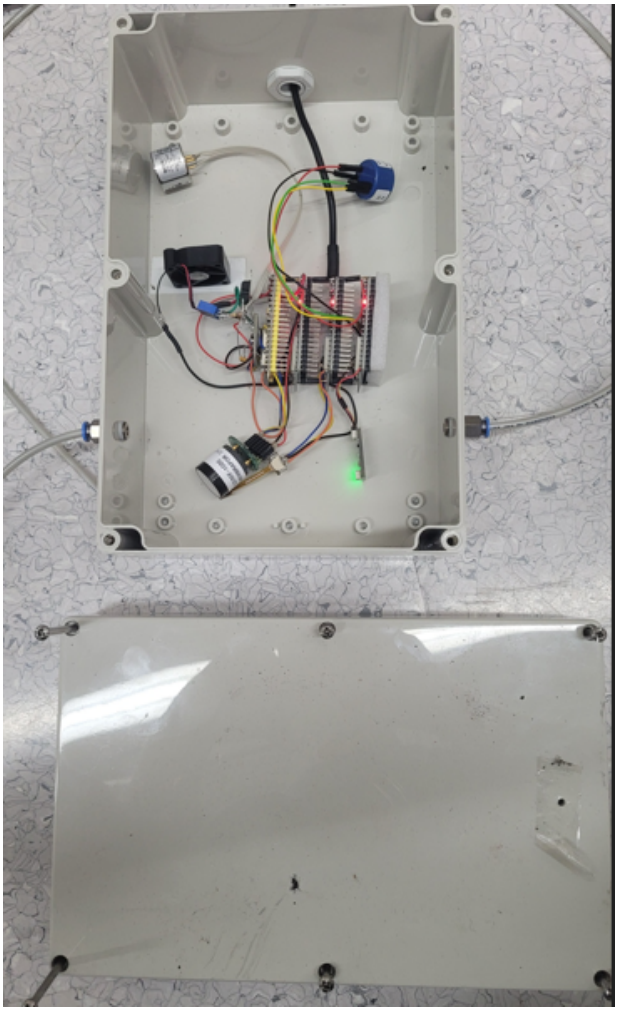

Abb. 1: Foto der Box mit den Sensoren: oben links: Pellistor, oben rechts Luminox O_2, unten rechts WLD, unten links EC-Sensor, Mitte links: Ventilator

[1] Rechtliche Klarstellung: Zur besseren Verständlichkeit wird hier der Begriff Kalibrierung verwendet, da er oft im Forschungsumfeld verwendet wird. Korrekt wäre jedoch der Begriff „Justage“ zu verwenden.

Ergebnisse

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Rohdaten der einzelnen Sensorsignale (Anzeige in „Grafana“). Man erkennt in Abb. 2 die stufenweise Reduktion des Sauerstoffsignals (20,8 – 10,4 – 4,9 – 3,3 – 1,3 – 0,7 %) mit den dazwischenliegenden Lüftungsphasen und die Reaktion der verschiedenen Sensoren.

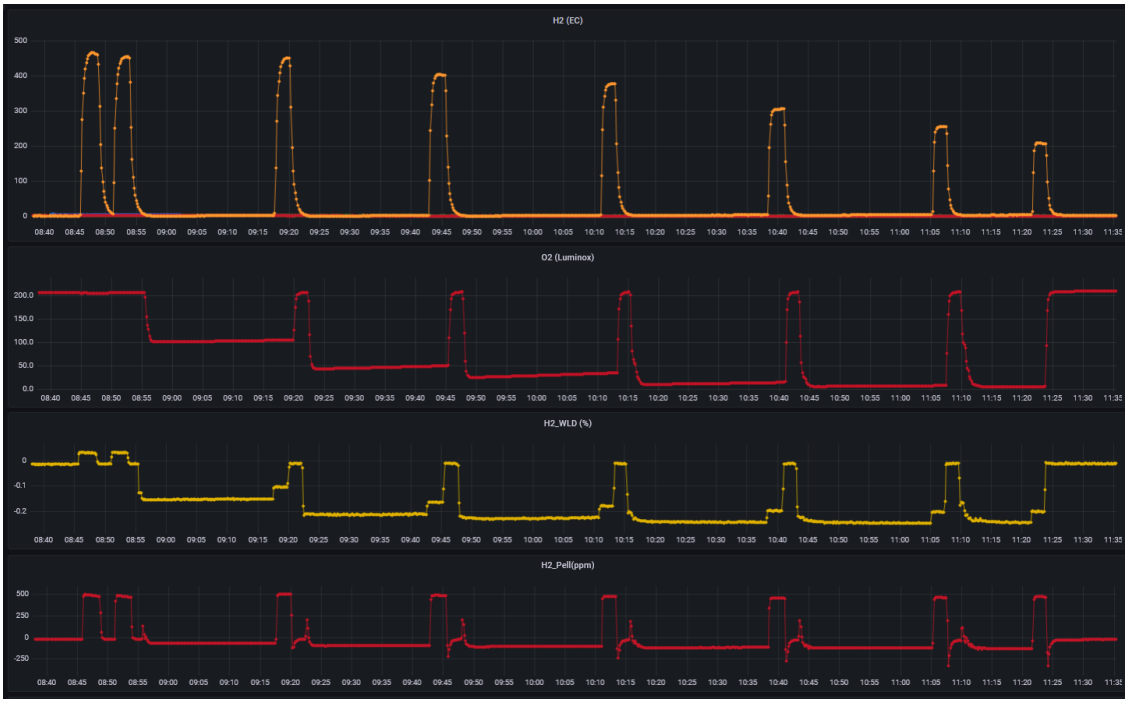

Abb. 2: Rohdaten bei Einleitung von je 500 ppm H_2
von oben nach unten: orange: EC-Sensor (ppm), rot: O_2-Sensor (mbar; = % x10), gelb: WLD (%) – die „kleinen“ Stufen mit 0,05% = 500 ppm ist die Reaktion auf H_2, rot: Pellistor (ppm)

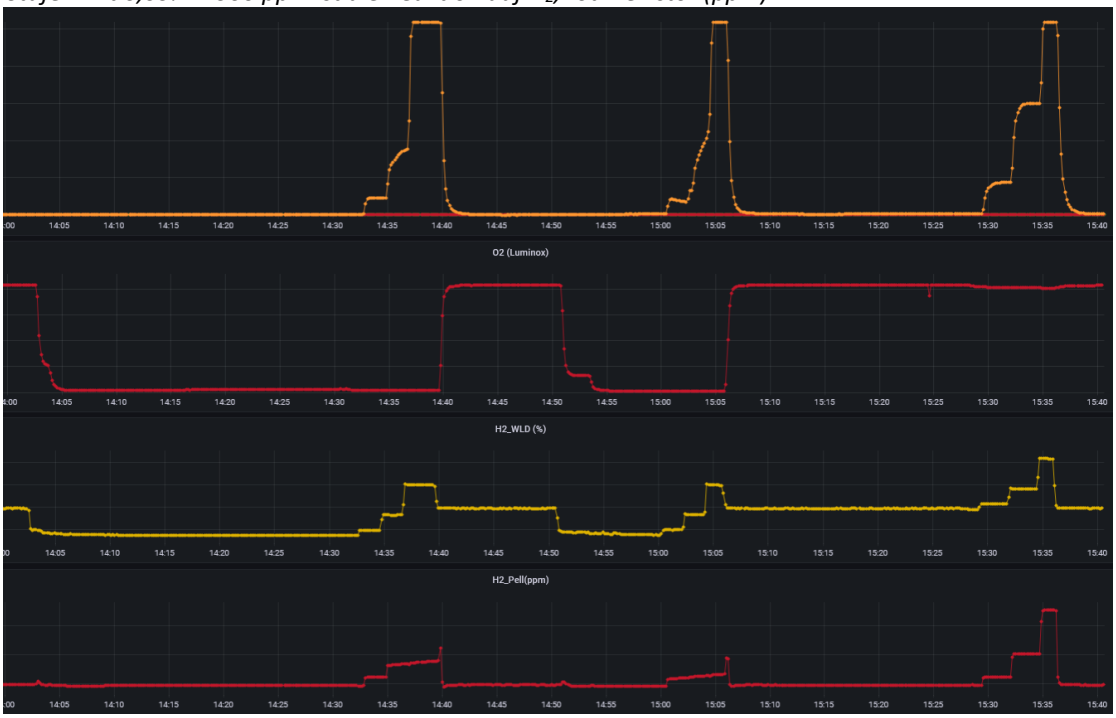

Abb. 3: Rohdaten bei Einleitung von je 500, 2000 und 5000 ppm H_2 in Stufen. Die O_2 Konzentration wurde stufenweise reduziert: 0,4 (mit Drift steigend) – 0,1 (mit Drift steigend) – und zur Kontrolle 20,8%.
von oben nach unten: orange: EC-Sensor (ppm), rot: O_2-Sensor (mbar; = % x10), gelb: WLD (%) – die Treppe mit 0,05 – 0,2 und 0,5 % ist die Reaktion auf H_2, rot: Pellistor (ppm)

Während der Messungen zeigte sich, dass vor allem beim Pellistor – wie gemäß der stöchiometrischen Gleichung der Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser zu erwarten ist - das Verhältnis der Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff zueinander relevant für die korrekte Anzeige des Messignals ist. Dies ist gesondert in Abbildung 4 dargestellt.

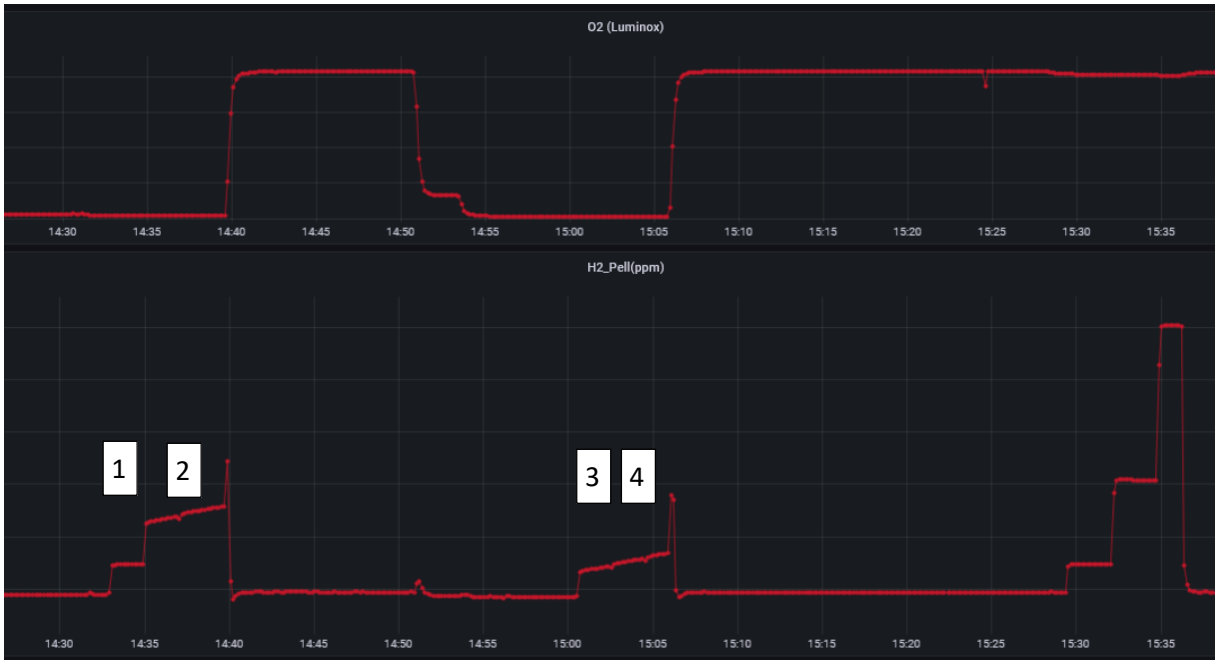

Abb. 4: Detaildarstellung des Verhaltens der Anzeige des Pellistors bei geringen Konzentrationen

1: O_2 Gehalt 0,3 %: 500 ppm H_2 werden noch annähernd korrekt angezeigt,
Verhältnis H_2/O_2 = 500/3000 >> 1, es dominiert die H_2 Konzentration

2: O_2 Gehalt 0,3 %: 2000 ppm H_2 werden bereits reduziert angezeigt, O_2 diffundiert jedoch nach, der Gehalt steigt während der Messung an.
Verhältnis H_2/O_2 = 2000/3000 = 1,5 daher beeinflussen H_2 und O_2 das Messsignal.

3: O_2 Gehalt von < 0,1 %: 500 ppm H_2 werden zu gering angezeigt
Verhältnis H_2/O_2 = 500/ < 1000 < 2, daher beeinflussen auch hier H_2 und O_2 das Messsignal.
Da aufgrund der Undichtigkeit der Box O_2 allmählich nachdiffundiert, steigt das Messignal.

4: O_2 Gehalt von < 0,1 %: 2000 ppm H_2 werden zu gering angezeigt – es ist kein Sprung bei 2000 → 5000 ppm zu erkennen, O_2 Mangel dominiert. O_2 diffundiert jedoch nach, der Gehalt steigt während der Messung an.
2000 ppm: Verhältnis H_2/O_2 = 2000/ < 1000 < 0,5 daher beeinflusst dominant O_2 das Messsignal.
5000 ppm: Verhältnis H_2/O_2 = 5000/ < 1000 < 0,2 daher beeinflusst dominant O_2 das Messsignal.

Auswertung und Diskussion

Die folgenden Abbildungen zeigen die Reaktionen der verschiedenen Sensortypen im Überblick.

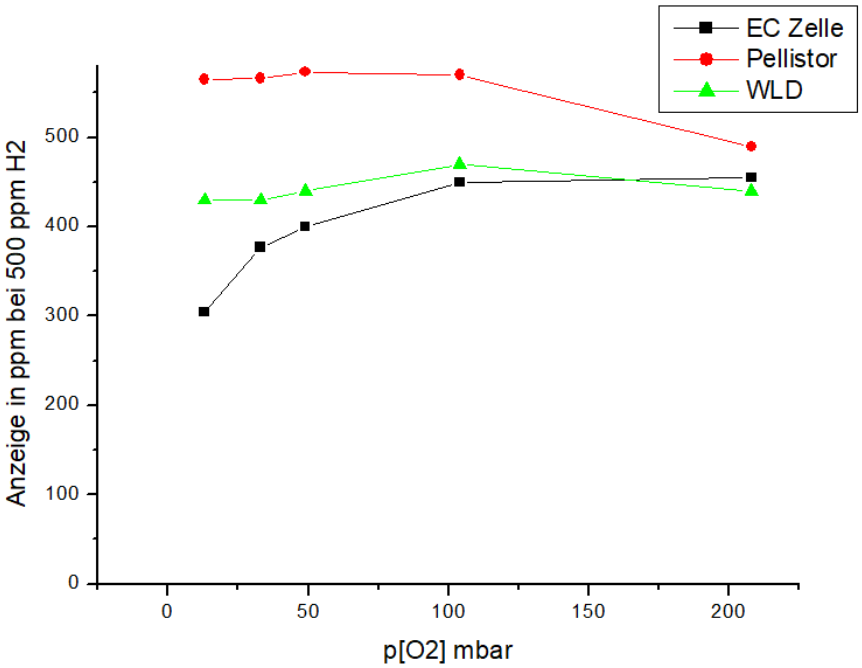

Abb. 5: H_2 Einleitung 500 ppm – Anzeige bei verschiedenen O_2 Partialdrücken, lineare Skala

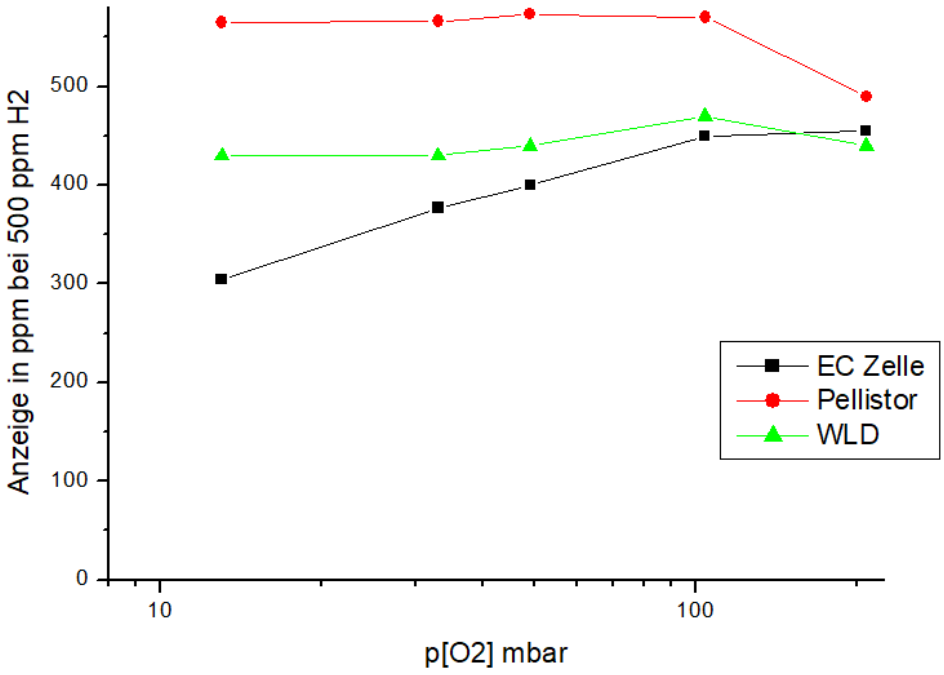

Abb. 6: H_2 Einleitung 500 ppm – Anzeige bei verschiedenen O_2 Partialdrücken, logarithmische O_2 Skala

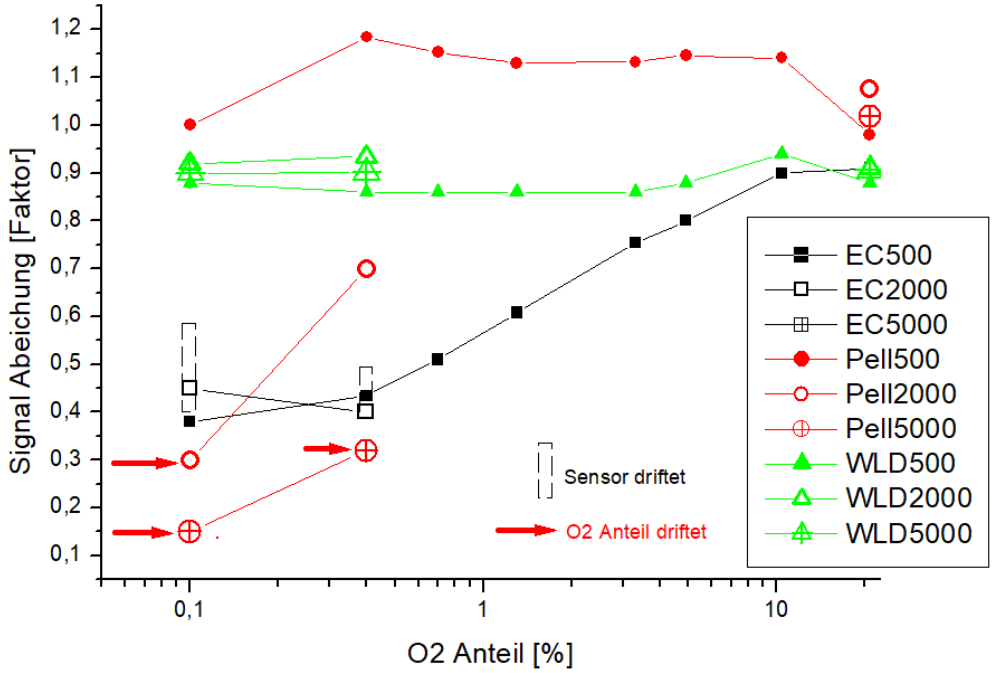

Abb. 7: Relative Signaländerung aufgrund abweichender Sauerstoffkonzentration für drei unterschiedliche Sensortypen und drei unterschiedliche H_2 Konzentrationen (500, 2000 und 5000 ppm H_2). Die roten Pfeile markieren eine Messunsicherheit aufgrund nachdiffundierendem O_2 (Undichtigkeit), die schraffierten senkrechten Balken markieren eine Messunsicherheit aufgrund von zeitlicher Signaldrift (Sensoreffekt).

Zusammenfassung und Interpretation

Elektrochemischer Sensor:

Die Empfindlichkeit auf Wasserstoff sinkt mit abnehmender Sauerstoff-Konzentration. Bei dem verwendeten Sensor beträgt die Abnahme bei 5 % O_2 A= 12 %; bei 3,3 % O_2 sind es bereits A= 17 %. Bei höheren Wasserstoff- Konzentrationen wird zusätzlich bei einem O_2 Anteil von unter ca. 1 % eine komplexere Sensordrift beobachtet, das Signal steigt mit der Zeit an. Der Effekt hierfür ist nicht klar.

Elektrochemische Sensoren sollten somit nur bei Sauerstoff-Konzentrationen von mindestens ca. 1 % eingesetzt werden. Unter 10 % O_2 ist zu raten, die Sensoren für diese Anwendung zusätzlich zu qualifizieren. Dabei ist zu berücksichtigen: Werden u. a. folgende Eigenschaften beeinträchtigt?

- Lebensdauer?
- Messbereich (Überlast-Grenzen)?
- Querempfindlichkeiten (speziell auf CO)?

Pellistor:

Bei geringen Wasserstoff-Konzentrationen ist das Signal nahezu unabhängig von der Sauerstoff-Konzentration. Sinkt das H_2/O_2-Verhältnis unter ca. 2, beeinflusst auch der O_2-Gehalt das Signal. Sinkt das H_2/O_2-Verhältnis unter ca. 0,5 wird vorrangig der O_2-Gehalt „gemessen“.
Eine Sensordrift wird nicht beobachtet.

Wärmeleitfähigkeitssensor:

Das H_2-Signal muss um den veränderlichen O_2-Anteil korrigiert werden, da das N_2/O_2-Verhältnis ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst. Diese Korrektur wurde hier immer vor Einleiten des Wasserstoffs durchgeführt („Nullstellen“).

Das resultierende Signal der H_2-Konzentration ist dann unbeeinflusst von der O_2-Konzentration.

In einer Umgebung mit unbekanntem O_2-Anteil muss O_2 separat gemessen werden und dann das Sensor-Signal entsprechend korrigiert werden.