

ANDRZEJ NOWROT  
KRZYSZTOF KAMIL ŻUR  
ANNA ŚWIDERSKA-ŚRODA  
MONIKA MIKOŁAJCZYK  
WITOLD ŁOJKOWSKI

## Autonomiczny światłowodowy układ monitorowania stężenia gazów z zasilaniem termoelektrycznym

*W artykule została przedstawiona koncepcja autonomicznego przyrządu pomiarowego zasilanego lokalnie dostępnym źródłem ciepła o powierzchni kontaktowej od kilkunastu do kilkudziesięciu centymetrów kwadratowych i temperaturze wyższej lub niższej od temperatury otoczenia o kilkanaście stopni Celsjusza. Opisano budowę i zasadę działania dwóch opracowanych w toku dotychczasowych prac modułów: dedykowanego generatora termoelektrycznego małej mocy oraz luminescencyjnego, światłowodowego detektora gazów. Przeprowadzone badania wskazują, że układ pomiarowy oparty na zaprezentowanej technologii będzie przez wiele miesięcy zdolny do ciągłego działania bez obsługi serwisowej.*

Słowa kluczowe: gazometria, termoogniwo, nanotechnologia

### 1. WSTĘP

Włączenie do eksploatacji nowego urządzenia w sieci pomiarowej w warunkach przemysłowych wymaga zapewnienia odpowiedniego zasilania oraz interfejsu komunikacyjnego. W wielu przypadkach jest to kłopotliwe ze względu na potrzebę poprowadzenia nowej wiązki przewodów zasilających i teletransmisyjnych (po wykonaniu odpowiedniego projektu). Najdogodniejszym rozwiązaniem w przypadku urządzeń pomiarowych małej mocy, pracujących na powierzchni i otwartej przestrzeni, jest zastosowanie transmisji bezprzewodowej oraz hybrydowego zasilania wykorzystującego akumulatory i ogniwa fotowoltaiczne. Rozwiązanie to może zostać częściowo wykorzystane w podziemnej części kopalń z tą różnicą, że fotoogniwo zostanie zastąpione ogniwnem termoelektrycznym. Najprostszym w zastosowaniu modułem termoelektrycznym, dokonującym zamiany energii cieplnej w elektryczną, wykorzystuje do działania zjawisko Seebecka. Elementy tego typu są powszechnie stosowane w małych urządzeniach chłodniczych, w których zachodzi zjawisko Peltiera będące odwrotnością zjawiska Seebecka.

Ten sam moduł o nazwie handlowej „moduł Peltiera” może zostać zastosowany zarówno jako element chłodzący (jedna ze stron modułu ochładza się, a druga nagrzewa), jak i generator prądu elektrycznego w wyniku przepływu strumienia ciepła przez moduł na skutek zewnętrznie wymuszonej różnicy temperatur pomiędzy jego stronami. Zjawiska Peltiera i Seebecka są znane na płaszczyźnie fizyki od początków XIX wieku i zostały głębiej omówione m.in. w pracy [1, 2–4].

Część pomiarowa proponowanego urządzenia zostanie oparta na światłowodowym detektorze luminescencyjnym. Jest to element całkowicie nieelektryczny w miejscu dokonywania pomiaru, co jest bardzo istotne podczas pracy w atmosferze wybuchowej.

W artykule przedstawiono detektor tego typu dokonujący pomiaru zawartości tlenu w atmosferze – OSE (Oxygen Sensor Effect). Jego zasada działania wykorzystuje unikatowe własności nanokrystalicznego dwutlenku cyrkonu domieszkowanego europem, otrzymanego za pomocą technologii mikrofalowej hydrotermalnej syntezy. Szczegółowe informacje na temat własności i otrzymywania tego nanomateriału zostały zawarte w pracy [5].

Wiązka światła UV o długości fali 405 nm, padając na powierzchnię materiału detekcyjnego – pastylki nanocząstek  $ZrO_2:Eu^{3+}$  ulega rozproszeniu. W widmie oprócz światła rozproszonego od powierzchni nanomateriału pojawia się dodatkowy sygnał o czerwonej barwie na granicy podczerwieni pochodzący od luminescencji w zakresie długości około 580–720 nm, którego intensywność zależy od stężenia tlenu. Wzrost zawartości tlenu w mieszaninie gazów/atmosferze powoduje spadek intensywności fotoluminescencji. Przedstawiony sposób pomiaru stężenia tlenu został zastrzeżony patentem krajowym oraz europejskim [6, 7].

## 2. KONCEPCJA CZUJNIKA ŚWIATŁOWODOWEGO ZASILANEGO OGNIEWEM TERMIELEKTRYCZNYM

Na rysunku 1 przedstawiono schemat blokowy urządzenia pomiarowego zasilanego ogniwem termoelektrycznym z głowicą (komorą) pomiarową podłączoną do dwóch światłowodów. W toku dotychczasowych prac skonstruowano demonstratory najistotniejszych modułów urządzenia, w tym m.in.:

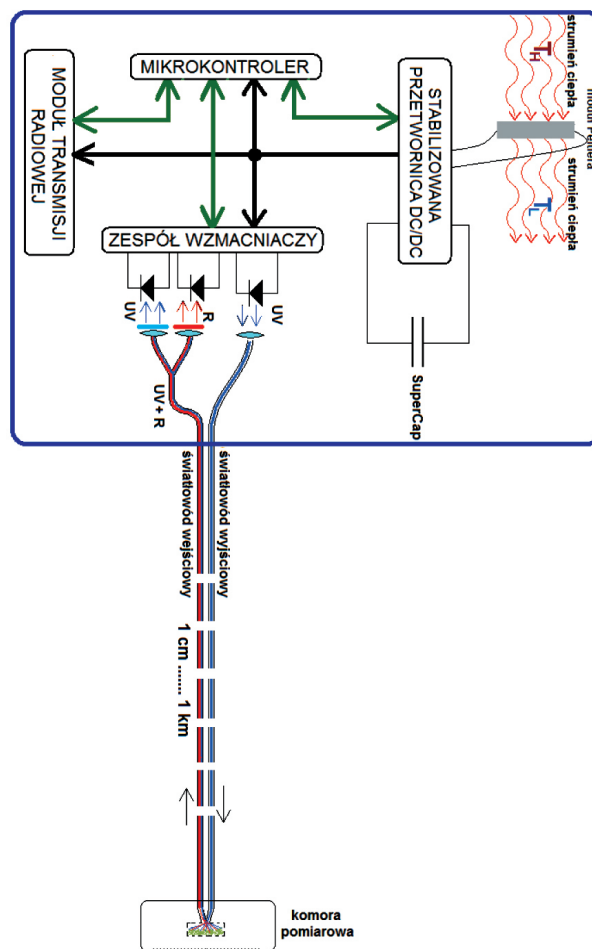
- generator termoelektryczny oparty na zjawisku Seebecka wraz z dedykowaną, stabilizowaną przetwornicą DC/DC,
- światłowodowy, fotoluminescencyjny detektor gazu.

Zaprezentowany detektor światłowodowy stanowi jeden z niskoenergochłonnych układów pomiarowych, który może współpracować z opracowanym generatorem termoelektrycznym.

Pozostałe moduły – transmisji radiowej oraz mikrokontrolera o niskim poborze mocy zostaną oparte na elementach dostępnych w handlu i standardowo stosowanych w aparaturze przemysłowej. Układ stabilizatora napięcia zintegrowany z przetwornicą posiada dodatkowo kondensator typu „SuperCap” cechujący się wysoką pojemnością elektryczną.

Jego obecność umożliwi uzyskanie przez urządzenie chwilowej mocy elektrycznej wielokrotnie większej od wartości mocy ciągłej ogniwa termoelektrycznego (np. podczas radiowej transmisji paczki danych w trybie zwiększonej mocy/zasięgu). Praca kondensatora „SuperCap” będzie sterowana przez mikrokontroler za pomocą tranzystorów mocy. Niebieską ramką na schemacie z rysunku 1 oznaczono część stacjonarną urządzenia, która będzie instalowana/zabu-

dowywana w miejscu, gdzie możliwe jest uzyskanie różnicy temperatur i strumienia ciepła.



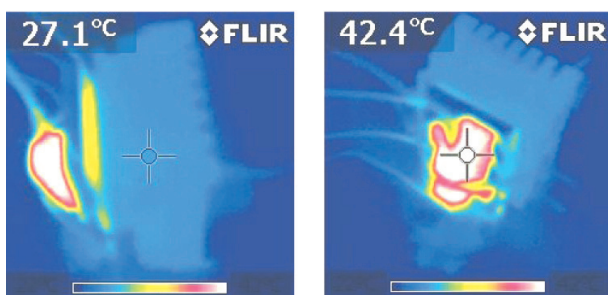
Rys. 1. Schemat blokowy urządzenia pomiarowego zasilanego ogniwem termoelektrycznym z zewnętrzną światłowodową komorą pomiarową

Komora pomiarowa zawierająca materiał detekcyjny, która jest połączona z członem stacjonarnym za pośrednictwem światłowodu, może być oddalona od niego o wiele metrów, a nawet kilometrów – w zależności od zastosowanego światłowodu. W eksperymentalnej wersji układu zastosowano światłowód wielowłózkowy o długości około 2 m. Fala UV jest wytwarzana za pomocą diody LED UV 405 nm.

Część detekcyjna składa się z dwóch fotodetektorów półprzewodnikowych poprzedzonych filtrami optycznymi. Pierwszy z nich dokonuje pomiaru światła w obszarze UV, które uległo uprzednio rozproszeniu w komorze pomiarowej na materiale detekcyjnym. Obszar czułości drugiego detektora obejmuje zakres 580–640 nm lub 600–640 nm i związany jest z fotoluminescencją powstającą w materiale detekcyjnym. Dzięki pomiarowi poziomu UV uzyskiwany jest sygnał odniesienia umożliwiający autokalibrację przyrządu niemal w dowolnej chwili.

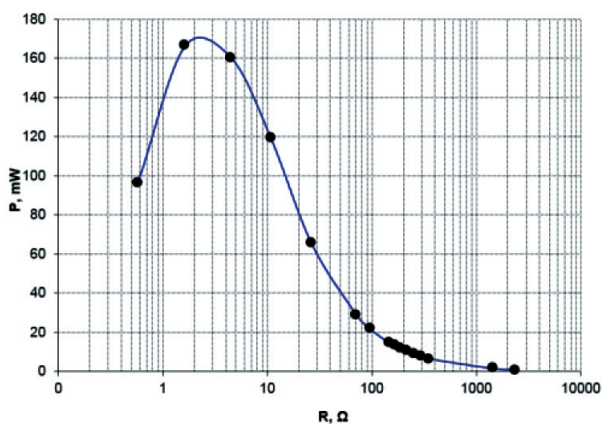
### 3. OGNIWO TERMOELEKTRYCZNE NA BAZIE MODUŁU PELTIERA

Konstrukcja generatora termoelektrycznego została oparta na możliwych do kupienia modułach Peltiera, które są przeznaczone głównie do urządzeń chłodniczych. Zastosowano trzy szeregowo połączone moduły o wymiarach  $30,0 \text{ mm} \times 30,0 \text{ mm} \times 3,3 \text{ mm}$  każdy. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie w podczerwieni (kamerą termowizyjną) układu pomiarowego do wyznaczenia charakterystyk elektrycznych pojedynczego modułu jako generatora prądu elektrycznego. Na podstawie uzyskanych obrazów odczytano każdorazowo temperatury obydwu stron modułu Peltiera, w którym zachodziło zjawisko Seebecka.



Rys. 2. Zdjęcia w podczerwieni układu pomiarowego do wyznaczenia charakterystyk elektrycznych pojedynczego modułu jako generatora prądu elektrycznego

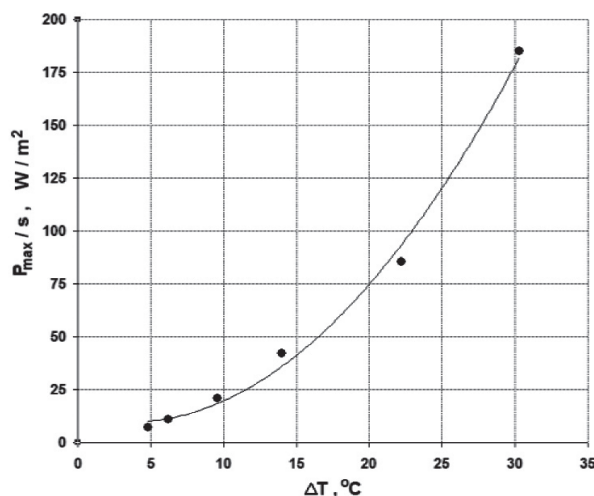
Na rysunku 3 przedstawiono wyznaczoną elektryczną moc wyjściową pojedynczego modułu Peltiera pracującego jako termoogniwo dla różnych rezystancji obciążenia i różnicy temperatur pomiędzy ścianami modułu Peltiera wynoszącej  $30,3^\circ\text{C}$ .



Rys. 3. Moc elektryczna ogniwa Peltiera podczas konwersji energii cieplnej na elektryczną dla różnych rezystancji obciążenia (wyniki dla różnicy temperatur pomiędzy stronami modułu  $30,3^\circ\text{C}$ )

Największa moc wyjściowa uzyskiwana jest dla rezystancji obciążenia z zakresu od  $2 \Omega$  do  $3 \Omega$ . Niezbędne było opracowanie dedykowanej stabilizowanej przetwornicy DC/DC wyposażonej w zasobnik energii typu SuperCap, aby praca modułu odbywała się w otoczeniu jego maksymalnej mocy elektrycznej.

Maksymalna moc elektryczna uzyskiwana z modułu Peltiera na jednostkę jego powierzchni poprzecznej (przez którą prostopadle przenika strumień ciepła) podczas pracy jako termoogniwo, zależy silnie od różnicy temperatur pomiędzy jego stronami w sposób przedstawiony na rysunku 4.



Rys. 4. Moc elektryczna wytwarzana przez jednostkę powierzchni modułu Peltiera, w którym zachodzi konwersja energii cieplnej na elektryczną w zależności od różnicy temperatur pomiędzy stronami modułu

W eksperymencie zastosowano jeden z modułów Peltiera o powierzchni  $9 \text{ cm}^2$ . Przeprowadzone pomiary wskazują, że obecny poziom technologiczny produkowanych modułów Peltiera pozwala na wytworzenie dla różnicy temperatur ok.  $30^\circ\text{C}$  (K) pomiędzy jego stronami, mocy elektrycznej ponad  $180 \text{ W/m}^2$ . Jest to wartość porównywalna z mocą elektryczną (powierzchniową gęstością mocy) fotoogniwa dostępnych w handlu. Dla punktów pomiarowych z rysunku 4 przeprowadzono aproksymację wielomianem drugiego stopnia oraz funkcją potęgową:

$$\frac{P_{\max}}{s} = A \cdot \Delta T^2 + B \cdot \Delta T + C \quad (1)$$

gdzie:

$$A = 0,24 \text{ (0,04) W/(m}^2 \cdot \text{K}^2\text{)},$$

$$B = -1,7 \text{ (1,5) W/(m}^2 \cdot \text{K)},$$

$$C = 13 \text{ (10) W/m}^2.$$

$$\frac{P_{\max}}{s} = A \cdot \Delta T^B \quad (2)$$

gdzie:

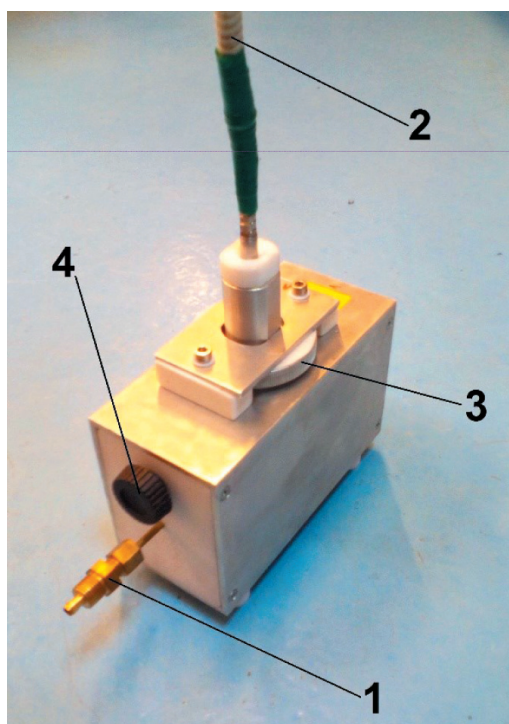
$$A = 0,16 \text{ (0,08) W/(m}^2 \cdot \text{K}^B),$$

$$B = 2,07 \text{ (0,16) Log}_k \text{ (W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1}).$$

Zważywszy na wysoką niepewność wartości niektórych współczynników w równaniach (1) i (2), można jedynie stwierdzić, że uzyskane obydwa dopasowania wskazują wyraźnie na charakter zależności:  $\frac{P_{\max}}{s} \sim \Delta T^2$ .

#### 4. FOTOLUMINESCENCYJNY DETEKTOR GAZU

Komora pomiarowa urządzenia jest elementem całkowicie nieelektrycznym. Na rysunku 5 przedstawiono demonstrator komory, który stanowi punkt wyjścia do budowy jego przemysłowej wersji. Analizowany gaz wnika do wnęki detekcyjnej przez rurkę o średnicy 4 mm. Proces ten może odbywać się w sposób wymuszony przez włączanie mieszaniny gazów lub samoczynnie (dyfuzyjnie).

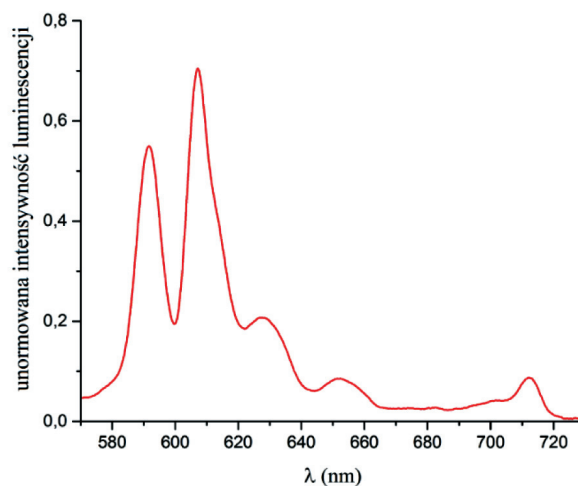


Rys. 5. Komora pomiarowa: 1 – wlot mierzonego gazu, 2 – pancierz światłowodów, 3 i 4 – śruby kalibracyjne.

Wymiary zewnętrzne prostopadłościennej części komory: 170 mm × 100 mm × 70 mm

W zależności od ustawienia elementów kalibracyjnych komory właściwy proces detekcji dokonywany jest we wnęce o objętości około 1 cm<sup>3</sup>. W przemysłowej wersji urządzenia dokonane zostanie radykalne zmniejszenie wymiarów zewnętrznych komory oraz zastąpienie rurki wlotowej płaskim filtrem ze spieku ceramicznego na obudowie, co pozwoli znacznie skrócić czas dyfuzyjnego wnikania gazu do wnętrza komory. Również materiał, z którego została wykonana obudowa (stal nierdzewna), zostanie docelowo dostosowany do wymogów pracy w atmosferze wybuchowej, tzn. uderzenie dowolnym przedmiotem w obudowę urządzenia nie może wytworzyć iskry. Do komory z rysunku 5 podłączono dwie grupy włókien światłowodowych zgodnie z ideą przedstawioną na rysunku 1. Zawarte są one w jednym pancerzu – pozornie można odnieść wrażenie, że podłączony został tylko jeden światłowód.

Materiał detekcyjny – nanoproszek ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (5% mol) ma postać pastylki (uzyskanej w wyniku sprasowania) o średnicy 7 mm i grubości 0,2 mm. Nanocząstki zawarte w pastylce mają wymiary średnio ok. 10 nm. Światło UV powoduje fotoluminescencję w materiale detekcyjnym o poziomie zależnym od stężenia tlenu. Na rysunku 6 przedstawiono przykładowy przebieg sygnału luminescencji materiału detekcyjnego umieszczonego w komorze z rysunku 5 i oświetlonego światłem o długości fali 405 nm. Położenie poszczególnych ekstremów odpowiada barwie czerwonej oraz fragmentowi bliskiej podczerwieni.



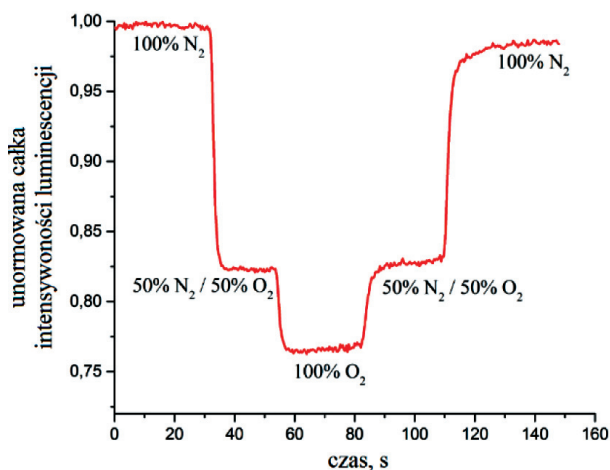
Rys. 6. Sygnał luminescencji pastylki ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> uzyskany w atmosferze laboratoryjnej (bez przepływu gazu, w temperaturze pokojowej) [5]

Wynika ono z przejść elektronowych charakterystycznych dla jonów Eu<sup>3+</sup> umieszczonych w matrycy

nanokrystalicznego  $ZrO_2$ . Wysokość pików oraz wartość pola figury pod krzywą na wykresie z rysunku 6 w przyjętym zakresie (całka oznaczona intensywności luminescencji) zależy od stężenia tlenu i stanowi sygnał mierzony w stacjonarnej części urządzenia. W zależności od zastosowanego filtra optycznego wykonano pomiar w zakresie od 580 nm do 640 nm lub od 600 nm do 640 nm.

Charakterystyka z rysunku 7 przedstawia przykładową odpowiedź układu zdefiniowaną jako całkę intensywności luminescencji na skokowe zmiany stężenia tlenu, który jest dla tego detektora mierzonym gazem. Najkorzystniejszy zakres detekcji sygnału luminescencji obejmuje długości fali od 600 nm do 640 nm, gdyż widmo w tym zakresie jest najbardziej czułe na zmiany otoczenia wokół jonów europu [8, 9].

Zmiana luminescencji materiału detekcyjnego w wyniku zmiany składu atmosfery otaczającej go następuje w czasie kilkudziesięciu milisekund. Kilkusekundowe czasy narastania lub opadania rejestrowanego sygnału w charakterystyce z rysunku 7 wynikają wyłącznie z czasu wnikania badanego gazu do wnętrza komory pomiarowej. Rezygnując z rurki wejściowej (1) (przedstawionej na rysunku 5), czas ten ulegnie wyraźnemu skróceniu. Zmiana wartości całki intensywności luminescencji nie jest wprost proporcjonalna do zmian stężenia tlenu w analizowanej atmosferze.



Rys. 7. Wartość unormowanej całki z intensywności luminescencji (w zakresie 600–640 nm) podczas zmian stężenia tlenu w komorze pomiarowej z rysunku 5

Materiał detekcyjny wykazuje nieco większą czułość dla stężeń tlenu rzędu kilku i kilkunastu procent. Powoduje to, że wartość całki intensywności luminescencji dla stężenia tlenu 50% nie jest położona w połowie pomiędzy poziomami odpowiadającymi

stężeniom 0% i 100% na rysunku 7. Istotną własnością sensoryczną przedstawionego materiału nanokrystalicznego jest szybkość jego reakcji na zmianę stężenia tlenu w otaczającej atmosferze. Czas optycznej odpowiedzi układu pomiarowego wynosi nie więcej niż kilkadziesiąt milisekund, co wynika z dynamiki procesu wygaszania luminescencji w nanomateriale. Z aplikacyjnego punktu widzenia stała czasowa lub czas  $t_{90}$  reakcji przyrządu zależą wyłącznie od czasu dyfuzyjnego lub wymuszonego wnikania analizowanego gazu do wnętrza komory pomiarowej oraz czasu przenikania przez filtr przeciwpływy. Dla wnikania dyfuzyjnego stała czasowa jest podobna do istniejącej w metanomierzach wykorzystujących absorpcję w podczerwieni, czyli kilkanaście sekund.

## 5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone prace badawcze i konstruktorskie wskazują, że obecny poziom technologiczny ogniów termoelektrycznych pozwala na ich zastosowanie do zasilania urządzeń pomiarowych. Konwersja energii cieplnej na elektryczną może odbywać się jedynie w miejscach, gdzie występuje lub można wytworzyć strumień ciepła. W związku z tym zaproponowano zastosowanie zewnętrznej komory pomiarowej, która może znajdować się niemal w dowolnej odległości od części stacjonarnej. Wykorzystanie zjawiska fotoluminescencji w nanokrystalicznym dwutlenku cyrkonu domieszkowanym europem do pomiaru stężenia tlenu pozwoliło całkowicie wyeliminować elementy elektryczne w komorze pomiarowej, a sygnały optyczne pomiędzy komorą i częścią stacjonarną urządzenia są przesyłane wyłącznie światłowodami. Przyjęty sposób autokalibracji pozwala na uzyskanie wysokiej stabilności pracy i uniknięcie serwisowania przez wiele miesięcy. Wyniki badań temperaturowych (nie zostały przedstawione w niniejszym artykule) materiału detekcyjnego wykazują jego stabilność strukturalną i chemiczną w zakresie od  $-40^{\circ}C$  do  $300^{\circ}C$ . Dzięki temu obszar aplikacyjny urządzenia w warunkach przemysłowych jest bardzo szeroki. Energia cieplna, która wydziela się w maszynach na skutek ich niedoskonałości oraz w procesach technologicznych, może zostać wykorzystana nie tylko do zasilania przyrządów pomiarowych [2–4]. Przyjęta w referacie koncepcja przyrządu pomiarowego jest punktem wyjściowym do budowy przemysłowej wersji urządzenia.

**Literatura**

- [1] Goldsmid H.J.: *Introduction to Thermoelectricity*, „Springer Series in Materials Science” 2016, 121: 1–24.
- [2] Viswanathan V.V., Davies R.W., Holbery J.: *Opportunity Analysis for Recovering Energy from Industrial Waste Heat and Emissions*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland 2006.
- [3] Dunham M.T., Barako M.T., LeBlanc S., Asheghi M., Chen B., Goodson K.E.: *Power Density Optimization for Micro Thermoelectric Generators*, „Energy” 2015, 93: 2006–2017.
- [4] Cao Z., Koukharenko E., Tudor M.J., Torah R.N., Beeby S.P.: *Flexible screen printed thermoelectric generator with enhanced processes and materials*, „Sensors and Actuators” 2016, 238: 196–206.
- [5] Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Opalinska A., Fidelus J.D., Łojkowski W.: *Europium doped zirconia luminescence*, „Optical Materials” 2010, 32: 827–831.
- [6] Patent polski PAT.218574: *Sposób pomiaru zawartości tlenu w gazie*, <http://regserv.uprp.pl/register/application?number=P.393942>.
- [7] Patent europejski EP2686669: *Method of measuring of oxygen content in gas*, <https://register.epo.org/application?number=EP12715721>.
- [8] Yen W.M., Shionoya S., Yamamoto H.: *Phosphor Handbook*, CRC PRESS 2006.
- [9] Lakowicz J.R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer 2006.

*dr inż. ANDRZEJ NOWROT*

*inż. MONIKA MIKOŁAJCZYK*

*Katedra Elektrotechniki i Automatyki Przemysłowej*

*Wydział Górnictwa i Geologii*

*Politechnika Śląska*

*ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice*

*andrzej.nowrot@polsl.pl*

*monika.miko@onet.pl*

*dr inż. KRZYSZTOF KAMIL ŻUR*

*Wydział Inżynierii Zarządzania*

*Politechnika Białostocka*

*ul. Wiejska 45A, 15-001 Białystok*

*Laboratorium Nanostruktur*

*Instytut Wysokich Ciśnień PAN*

*ul. Sokołowska 29, 01-142 Warszawa*

*k.zur@pb.edu.pl*

*prof. dr hab. WITOLD ŁOJKOWSKI*

*dr inż. ANNA ŚWIDERSKA-ŚRODA*

*Laboratorium Nanostruktur*

*Instytut Wysokich Ciśnień PAN*

*ul. Sokołowska 29, 01-142 Warszawa*

*{wl, annas}@unipress.waw.pl*