DETEKCJA WĘGLOWODORÓW W KRYTYCZNYCH WARUNKACH CHŁODNICZYCH. BADANIA REAKCJI CZUJNIKÓW NA PROPAN I IZOBUTAN

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Urszula Stęplewska, Wojciech Sender, Paweł Kuleta, Łukasz Przybysz, Elżbieta Polak

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dabrowskiego Oddział Chłodnictwa i Jakości Żywności, 92-202 Łódź, Al. J. Piłsudskiego 84 magdalena.jedrzejewska@och-ibprs.pl

Streszczenie

Monitoring emisji czynnika chłodniczego jest konieczny, aby zapewnić prawidłową prace instalacji chłodniczej oraz zniwelować jej negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne. W konsekwencji dobrze działająca instalacja wpływa na jakość i bezpieczeństwo produktów spożywczych przechowywanych w niskich temperaturach. Opracowano i skonstruowano układ pomiarowy do sensora katalitycznego i rezystancyjnego, uwzględniający kompensacje temperatury. Zbadano reakcję tych czujników na naturalne czynniki chłodnicze - propan i izobutan. Wykazano, że czujniki skonstruowane na bazie elementów detekcyjnych (katalitycznego i rezystancyjnego) działają prawidłowo w krytycznych warunkach chłodniczych i charakteryzują się długoterminową stabilnością. W przypadku czujnika na podczerwień (IR) zastosowano modyfikację wyprowadzającą moduł konfiguracyjny poza strefę niskich temperatur. Modyfikacja ta spowodowała prawidłową pracę czujnika IR w krytycznych warunkach chłodniczych jedynie w badaniach początkowych. W trakcie badań czujnik ten stracił swoją stabilność, w związku z tym nie nadaje się on do pracy długoterminowej w systemach detekcji weglowodorów w warunkach chłodniczych. Reakcja czujników zależy od stężenia analizowanych naturalnych czynników chłodniczych. Detektory wykazują satysfakcjonujący czas zarówno odpowiedzi, jak i odtruwania. Czasy te są różne i charakterystyczne dla danego rodzaju czujnika. Wyznaczono charakterystyki czujników. Otrzymane charakterystyki wykorzystuje się w systemach detekcji w celu zapewnienia ich prawidłowej pracy. Stwierdzono, że czujniki rezystancyjne i katalityczne wykazują analogiczne charakterystyki dla izobutanu i propanu w badanych zakresach stężeń - w związku z tym kalibracja czujników może być przeprowadzana jednym z nich, a czujnik może być zainstalowany zarówno w systemie detekcji propanu, jak i izobutanu.

Słowa kluczowe: naturalne czynniki chłodnicze, system detekcji, propan, izobutan

80

HYDROCARBON DETECTION AT CRITICAL REFRIGERATING CONDITIONS STUDY ON THE SENSORS RESPONSE FOR PROPANE AND ISOBUTANE

Summary

Refrigerant emissions monitoring is necessary to ensure proper operation of the refrigeration system and to compensate the negative effects of the leakage on the environment. As a result, well-functioning system affects the quality and food safety of stored at low temperatures. Measuring system for catalytic and resistance sensor with temperature compensation was designed and constructed. Their response to natural refrigerants - propane and isobutane - was examined. It has been proved that the designed sensors are working properly in critical cooling conditions. They are characterized by long term stability. In the case of an infrared sensor (IR), configuration unit was introduced out of the low temperatures area. This modification resulted in correct operation of the IR sensor in the critical cooling conditions only during the initial tests. During the tests sensor lost its stability, therefore, it is not suitable for long term operation in hydrocarbon detection systems in cooling conditions. The reaction of the sensors depends on the analyzed natural refrigerants concentration. The detectors have a satisfactory response time as well as detoxification time. These times are different and specific to the type of the sensor. Characteristics of sensors which are applied in detection systems to ensure their proper functioning were determined. It was found that the catalytic and resistance sensors exhibit analogous characteristics for isobutane and propane in the tested concentration range - due to this, the sensor calibration can be performed using only one of them, and the sensor may be installed in both, propane and isobutane detection system. Keywords: natural refrigerants, detection system, propane, isobutane

WSTĘP

Zwiększenie ilości żywności, zapewnienie odpowiedniej jej jakości i bezpieczeństwa oraz ochrona środowiska są głównymi wyzwaniami, przed jakimi staje przemysł spożywczy. Na każdym etapie produkcji lub przechowywania żywności konieczne jest przestrzeganie rygorystycznych wytycznych, które zapewniają uzyskanie produktu o najlepszej jakości. Jednym z nich jest temperatura. Optymalne warunki chłodnicze dotyczą zarówno przechowywania, jak i procesu produkcji w celu zapewnienia właściwej jakości i bezpieczeństwa żywności. Satysfakcjonującą jakość można uzyskać jedynie pod warunkiem prawidłowego funkcjonowania poszczególnych gałęzi tego przemysłu. Obecnie jesteśmy na etapie kolejnej rewolucji w przemyśle chłodniczym, związanej z wycofywaniem freonów ze

względu na ich negatywny globalny wpływ na środowisko. Z powodu korzystnych własności termodynamicznych oraz neutralności wobec klimatu obserwuje się powrót do naturalnych czynników chłodniczych – węglowodorów. Ich stosowanie w chłodnictwie, ze względu na palność i wybuchowość, wymusza jednak spełnienie wymogów zawartych w obowiązującej legislacji w celu zapewnienia bezpieczeństwa. Istnieje potrzeba wyposażenia instalacji chłodniczych wykorzystujących węglowodory w systemy monitoringu emisji czynnika roboczego. Jednymi z najważniejszych elementów takiego systemu są czujniki. W obiektach chłodniczych panują krytyczne warunki klimatyczne, zatem czujniki zastosowane w systemach detekcji muszą prawidłowo działać, niejednokrotnie w skrajnych warunkach temperaturowo-wilgotnościowych.

Celem pracy było właściwe dobranie i wykonanie czujników do wykrywania naturalnych czynników chłodniczych – węglowodorów (propanu i izobutanu), które będą mogły pracować w krytycznych warunków chłodniczych (temperatura do -40°C i wilgotność względna ok. 100%).

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań modelowych wytypowano trzy rodzaje elementów detekcyjnych. Następnie opracowano i skonstruowano na ich bazie czujniki. Zbadano ich reakcję na propan i izobutan w modelowych warunkach chłodniczych. Zbudowano stanowisko doświadczalne. Badane czujniki umieszczano w komorze klimatycznej. Do komory wprowadzono elastyczny przewód zaopatrzony w głowice, przez który dozowany był badany gaz. W przypadku czujnika optycznego na podczerwień (IR) pomiary wykonano za pomocą modułu konfiguracyjnego i oprogramowania załączonego do czujnika oraz za pomocą dodatkowej przetworników analogowo-cyfrowych zainstalowanej w komputerze karty wraz z oprogramowaniem. W celu zwiększenia możliwości detekcyjnych tego czujnika wtemperaturach niższych niż dedykowane przez producenta, został on połączony z modułem konfiguracyjnym dodatkową złączką tak, aby sam moduł znajdował się poza strefą niskich temperatur. Natomiast w przypadku czujników: katalitycznego i rezystancyjnego pomiary prowadzono wyłącznie za pomocą karty przetworników analogowo-cyfrowych wraz z oprogramowaniem. Aby zapewnić stabilność i poprawność mierzonego sygnału, badane czujniki połączono z kartą przetworników analogowo-cyfrowych za pośrednictwem terminalu. Stwierdzono wpływ temperatury podawanego gazu na reakcję czujnika IR. Szczególnie w trakcie badań w temperaturach ujemnych następowała blokada czujnika, gdy różnica pomiędzy temperaturą podawanej mieszanki a temperaturą w komorze klimatycznej (miejscem umieszczenia czujnika) była zbyt duża. W celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury gazu, w przypadku temperatur ujemnych, mieszanka była wstępnie schładzana. Wilgotność względna w komorze utrzymywana była na poziomie ok. 100%, co zapewniało utrzymanie w niej krytycznych warunków klimatycznych. Po każdym cyklu pomiarowym komora musiała być odszraniana.

Propan i izobutan są czynnikami chłodniczymi należącymi do grupy A3. Ze względu na ich właściwości i zgodnie z normą PN-EN 378-3 (2010) czujniki wykrywające czynniki chłodnicze, zaliczane do tej grupy, powinny działać przy poziomie stężenia gazu nieprzekraczającym 25% dolnej granicy wybuchowości (DGW). W przypadku propanu 25% DGW jest to 0,5%, natomiast dla izobutanu stanowi to 0,45%. Do badań sporządzano mieszanki wzorcowe węglowodoru w powietrzu o stężeniach odpowiednio dla propanu: 0,075%; 0,15%; 0,3%; 0,6% i 1,2%, a dla izobutanu: 0,056%; 0,113%; 0,225%; 0,45% i0,90%. Mieszanki przygotowywano metodą rozcieńczeń. Skład mieszanek był weryfikowany za pomocą precyzyjnych rurek wzorcowych oraz aplikatora próbek.

W celu określenia optymalnego czasu dozowania zbadano wpływ czasu dozowania na reakcję czujnika na czynniki R-290 i R-600a oraz wybrano optymalny czas podawania mieszanki wzorcowej dla danego typu czujnika. Wykonano pomiary sygnału czujników dla różnych czasów podawania mieszanki wzorcowej w temperaturze 20°C, dla stężenia 1,2% v/v propanu w powietrzu. Mieszanka dozowana była przez 30 s, 60 s, 120 s, 180 s i 240 s. Analogiczne pomiary wykonano dla stężenia 0,9% izobutanu w powietrzu.

Zbadano reakcję czujników na mieszanki wzorcowe węglowodorowych czynników chłodniczych z powietrzem oraz wyznaczono ich charakterystyki. Początkowo sygnał czujnika IR był mierzony dwiema metodami, przy czym uzyskiwano jednocześnie zależność sygnału czujnika wyrażonego jako stężenie oznaczanego gazu w procentach od czasu (sposób opracowany przez producenta) i jako napięcie w woltach (sposób własny). Posłużenie się tylko oprogramowaniem przeznaczonym do obsługi danego czujnika uniemożliwiłoby porównanie i analizę odpowiedzi czujników o różnej konstrukcji.

Badane czujniki zostały umieszczone w komorze klimatycznej. W komorze programowana była stała temperatura na poziomach 20°C, 10°C, 0°C, -10°C, -20°C, -30°C i -40°C. Dla każdego poziomu temperatur przeprowadzana była seria pomiarów poprzez podawanie mieszanek gazowych: propan-powietrze lub izobutan-powietrze o odpowiednich stężeniach. Badania były prowadzone przez 12 miesięcy w celu określenia stabilności pracy czujników w funkcji czasu. Zaprezentowane zostały wyniki uśrednione (uwzględniające kilkanaście cykli pomiarowych).

WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono reakcję czujnika na oznaczany gaz z zaznaczeniem obszaru dozowania oraz z podziałem całkowitej odpowiedzi czujnika na trzy etapy:

- I faza "wstępna" dozowania, w której sygnał czujnika powinien osiągnąć maksymalne wskazanie w jak najkrótszym czasie,
- II faza właściwa dozowania stabilizacja, w której utrzymuje się maksymalna wartość sygnału,
- III faza odtruwanie, w której sygnał czujnika powraca do wartości początkowej na skutek zakończenia dozowania.



Rysunek 1. Reakcja czujnika na oznaczany gaz z podziałem na etapy procesu detekcji

Czujnik optyczny na podczerwień (IR)

Rysunek 2 przedstawia reakcję czujnika IR na mieszankę propan-powietrze o stężeniu 1,2% v/v w temperaturze 20°C. Sygnał czujnika był mierzony dwiema metodami. Z przeprowadzonych badań uzyskano zależności: "sygnał czujnika (V)" = f (czas) (rys. a) i "stężenie propanu" (%) = f (czas) (rys. b). Analizując otrzymane wyniki dotyczące reakcji tego czujnika w temperaturze 20°C, można stwierdzić, że czas dozowania 60 s okazał się wystarczający do osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału dla danego stężenia. Analogiczne wyniki uzyskano w przypadku badania reakcji czujnika na izobutan. Zatem czas dozowania 60 s został wybrany do dalszych badań jako optymalny.



Rysunek 2. Reakcja czujnika IR na propan (1,2% v/v) wyrażona jako sygnał czujnika (V) (a) lub stężenie (%) (b) w funkcji czasu w temperaturze 20°C

Dodatkowo analizując pomiary zarejestrowane za pomocą różnego oprogramowania (rys. <u>2</u>a i rys. <u>2</u>b), można stwierdzić, że uzyskane reakcje czujników na dane stężenie są analogiczne. Zatem w dalszych badaniach zaprezentowane zostaną wyłącznie wyniki dotyczące zależności sygnału czujnika (V) od czasu (rys. <u>2</u>a). Wybór ten wynika z dwóch powodów. Po pierwsze, żeby możliwa była analiza porównawcza uzyskanych wyników z rezultatami dotyczącymi badań innych typów sensorów (opracowane i skonstruowane czujniki katalityczne i rezystancyjne posiadają wyłącznie ten sposób rejestracji procesu detekcji z ich udziałem). Po drugie, w celu zastosowania czujników w systemach detekcji wycieków konieczne jest poznanie charakterystyk czujników, do których wykorzystuję się sygnał (V).

Na rysunkach 3–6 przedstawiono uśrednioną reakcję czujnika IR na różne stężenia propanu (0,075% \div 1,2%) w powietrzu, badane w różnych temperaturach (20°C, 10°C, 0°C, -10°C, -20°C, -30°C, -40°C).



Rysunek 3. Reakcja czujnika IR na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 20°C (a) i 10°C (b)



Rysunek 4. Reakcja czujnika IR na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 5. Reakcja czujnika IR na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze -20° C (a) i -30° C (b)



Rysunek 6. Reakcja czujnika IR na różne stężenia propanu (0,075% \div 1,2%) w powietrzu w temperaturze -40°C

Analizując otrzymane wyniki dotyczące czujnika IR można stwierdzić, że reaguje on na propan w całym zakresie badanych stężeń w temperaturach 20°C, 10°C, 0°C, -10°C, -20°C. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. Wykazuje on krótkie czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału oraz odtruwania, nieprzekraczające 15 s. Natomiast w temperaturach niższych (-30°C, -40°C) tylko w pierwszej serii badań sygnał czujnika był właściwy, natomiast w kolejnych seriach (badania długoterminowe) wykazywał on brak stabilności. Detektor ten pracował nieprawidłowo, zatem nie nadaje się do wykrywania oznaczanego gazu w badanym zakresie stężeń w temperaturach poniżej -20°C. Po badaniach w krytycznych warunkach chłodniczych czujnik uszkodził się i stracił swoje właściwości detekcyjne. Nie pracował już poprawnie w temperaturach powyżej -20°C.

		1							r
Stężenie					Tempera	tura			
mieszanki kalibracyjnej [% v/v]	Sygnał	20°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	Sygnał średni
0,075		0,64	0,60	0,68	0,62	0,62			0,63
0,15	[V]	0,70	0,83	0,83	0,88	0,88	*	*	0,82
0,30		1,06	1,14	1,12	1,34	1,34			1,20
0,60		1,46	1,32	1,50	1,54	1,42			1,45
1,2		2,51	2,34	2,76	2,70	2,78			2,62
0.075		0.11	0.00	0.10	0.00	0.10			0.00
0,075		0,11	0,09	0,13	0,03	0,10			0,09
0,15		0,14	0,20	0,20	0,10	0,16	*	*	0,16
0,30	[%]	0,32	0,36	0,35	0,45	0,46			0,39
0,60		0,52	0,45	0,54	0,55	0,50			0,51
1,2		1,07	0,96	1,17	1,15	1,17			1,10

Tabela 1. Wartości sygnału czujnika IR (reakcja na propan) dla badanego zakresu temperatur (* – nieprawidłowa praca czujnika)

W tabeli 1 przestawiono maksymalne wskazania czujnika IR (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur (mierzone dwoma programami) na propan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika IR dla danego stężenia propanu w powietrzu. Na rysunku 7 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika IR (sygnał (V)) dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia propanu. Niezależnie od temperatury pomiaru (w zakresie od 20°C do -20°C) wskazania sygnału czujnika IR dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału czujnika IR od stężenia propanu opisuje równanie y=1,691x+0,557, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,984. Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że mały rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika IR dla danego stężenia propanu w różnych temperaturach (do -20°C) wynika z odpowiednio działającego układu kompensacji temperatury. Układ ten nie zapewnia prawidłowej pracy czujnika w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C) przy wielokrotnie prowadzonych pomiarach.



Rysunek 7. Zależność maksymalnego wskazania czujnika IR dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach



Rysunek 8. Wartości sygnału czujnika IR oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW propanu

Na rysunku 8 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika IR (V) i odpowiadające im wartości stężeń propanu (%) w funkcji DGW. Wykorzystując ten wykres, mamy możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW propanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.

Rysunki 9–12 przedstawiają uśrednioną reakcję czujnika IR na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu, badaną w różnych temperaturach. Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że reaguje on na izobutan w całym zakresie badanych stężeń w temperaturach od 20°C do -20°C. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. Wykazuje on krótkie czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału oraz odtruwania, nieprzekraczające 15 s. Natomiast w temperaturach niższych (-30°C, -40°C) tylko w pierwszej serii badań sygnał czujnika był właściwy, natomiast w kolejnych seriach (badania długoterminowe) wykazywał brak stabilności. Detektor ten pracował nieprawidłowo, zatem nie nadaje się do wykrywania oznaczanego gazu w badanym zakresie stężeń w temperaturach poniżej -20°C. Po badaniach w krytycznych

warunkach chłodniczych czujnik uszkodził się i stracił swoje właściwości detekcyjne. Nie pracował już poprawnie w temperaturach powyżej -20°C.



Rysunek 9. Reakcja czujnika IR na różne stężenia izobutanu (0,056% \div 0,9%) w powietrzu w temperaturze 20°C (a) i 10°C (b)



Rysunek 10. Reakcja czujnika IR na różne stężenia izobutanu (0,056% \div 0,9%) w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 11. Reakcja czujnika IR na różne stężenia izobutanu (0,056% ÷ 0,9%) w powietrzu w temperaturze -20°C (a) i -30°C (b)



Rysunek 12. Reakcja czujnika IR na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze -40°C

W tabeli 2 przestawiono maksymalne wskazania czujnika IR (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur (mierzone różnym oprogramowaniem) na izobutan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika IR dla danego stężenia izobutanu w powietrzu. Na rysunku 13 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika IR (sygnał (V)) dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia izobutanu. Niezależnie od temperatury pomiaru (w zakresie od 20°C do -20°C) wskazania sygnału czujnika IR dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału czujnika IR od stężenia propanu opisuje równanie y=1,660x+0,613, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,997. Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że mały rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika IR dla danego stężenia izobutanu w różnych temperaturach (do -20°C) wynika z odpowiednio działającego układu kompensacji temperatury. Układ ten nie zapewnia prawidłowej pracy czujnika w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C).

Tabela 2. Wartości sygnału czujnika IR (reakcja na izobutan) dla badanego zakresutemperatur (* – nieprawidłowa praca czujnika)

Stężenie		Temperatura								
mieszanki kalibracyjnej [% v/v]	Sygnał	20°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	Sygnał średni	
0,056		0,56	0,66	0,71	0,70	0,70	*	*	0,67	
0,113		0,68	0,78	0,89	0,90	0,80			0,81	
0,225	[V]	0,88	0,98	1,15	1,09	1,03			1,03	
0,45		1,3	1,36	1,55	1,27	1,34			1,36	
0,9		2,08	2,12	2,23	2,03	2,03			2,10	
0,056		0,07	0,11	0,2	0,17	0,16			0,14	
0,113		0,12	0,15	0,3	0,22	0,2		*	0,20	
0,225	[%]	0,23	0,28	0,43	0,41	0,31	*		0,33	
0,45		0,44	0,47	0,63	0,66	0,45			0,53	
0,9		0,83	0,84	0,97	0,99	0,89			0,90	



Rysunek 13. Zależność maksymalnego wskazania czujnika IR dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach



Rysunek 14. Wartości sygnału czujnika IR oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW izobutanu

Na rysunku 14 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika IR (V) i odpowiadające im wartości stężeń izobutanu (%) w funkcji DGW. Wykorzystując ten wykres, mamy możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW izobutanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.

Czujnik rezystancyjny

Na rysunkach 15–18 przedstawiono uśrednioną reakcję czujnika rezystancyjnego na różne stężenia propanu (0,075% \div 1,2%) w powietrzu w badanych temperaturach. Czas dozowania wynosił 300 s.



Rysunek 15. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 20°C (a) i 10°C (b)



Rysunek 16. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 17. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze -20°C (a) i -30°C (b)



Rysunek 18. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze -40°C

Analizując otrzymane wyniki dotyczące czujnika rezystancyjnego, można stwierdzić, że reaguje on na propan w całym zakresie badanych stężeń w zakresie od 20°C do -40°C. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. Wykazuje on znacznie dłuższy czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału (do 100 s) niż czas odtruwania (poniżej 10 s).

Stężenie	Temperatura									
mieszanki									Sygnał	
kalibracyjnej		$20^{\circ}C$	$10^{\circ}\mathrm{C}$	$0^{\circ}C$	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	średni	
[% v/v]										
0,075	Sygnał	1,56	1,34	1,12	1,11	0,63	1,09	0,70	1,08	
0,15	[V]	2,27	2,12	1,68	1,59	1,17	1,36	1,15	1,62	
0,30		3,31	3,06	2,66	2,32	2,11	2,32	2,08	2,55	
0,60		4,45	4,32	3,96	3,58	3,34	3,50	3,61	3,82	
1,2		5,42	5,35	5,48	5,30	5,08	5,39	5,39	5,34	

 Tabela 3. Wartości sygnału czujnika rezystancyjnego (reakcja na propan) dla badanego zakresu temperatur

W tabeli 3 przestawiono maksymalne wskazania czujnika rezystancyjnego (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur na propan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika rezystancyjnego dla danego stężenia propanu w powietrzu. Na rysunku 19 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika rezystancyjnego dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia propanu. Niezależnie od temperatury pomiaru (od 20°C do -40°C) wskazania sygnału czujnika rezystancyjnego dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału od stężenia propanu opisuje równanie y=4,99 x^{0,585}, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,997. Można zaobserwować pewną prawidłowość, że im wyższa temperatura pomiaru, tym wyższy maksymalny sygnał czujnika na propan dla danego stężenia podawanej mieszanki w całym badanym zakresie stężeń. Rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika rezystancyjnego dla stężeń propanu poniżej 0,6% w różnych temperaturach wynika z zastosowanego układu kompensacji temperatury. Układ ten zapewnia prawidłową pracę czujnika rezystancyjnego w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C). Na rysunku 20 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika rezystancyjnego (V) i odpowiadające im wartości stężeń propanu (%) w funkcji DGW. Dzięki wykorzystaniu tego wykresu jest możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW propanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.



Rysunek 19. Zależność maksymalnego wskazania czujnika rezystancyjnego dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach



Rysunek 20. Wartości sygnału czujnika rezystancyjnego oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW propanu

Na rysunkach 21–24 przedstawiono uśrednioną reakcję czujnika rezystancyjnego na różne stężenia izobutanu (0,056% \div 0,9%) w powietrzu w badanych temperaturach. Czas dozowania wynosił 300 s. Analizując uzyskane wyniki dotyczące czujnika rezystancyjnego, można stwierdzić, że reaguje on na izobutan w całym zakresie badanych stężeń w temperaturach 20°C \div -40°C. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. Wykazuje on podobne czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału i czas odtruwania, nieprzekraczające 100 s.



Rysunek 21. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze 20°C (a) i 10°C (b)



Rysunek 22. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 23. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze -20°C (a) i -30°C (b)



Rysunek 24. Reakcja czujnika rezystancyjnego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze -40°C

 Tabela 4. Wartości sygnału czujnika rezystancyjnego (reakcja na izobutan) dla badanego zakresu temperatur

Stężenie	Temperatura									
mieszanki									średni	
kalibracyjne		$20^{\circ}C$	$10^{\circ}\mathrm{C}$	$0^{\circ}C$	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C		
j [% v/v]										
0,056	Sygnał	1,03	0,94	0,86	0,52	0,80	0,48	0,50	0,73	
0,113	[V]	1,48	1,69	1,39	0,98	1,01	0,86	0,77	1,17	
0,225		2,08	2,32	2,02	1,55	1,69	1,53	1,51	1,81	
0,45		2,97	3,27	3,23	2,72	2,84	2,63	2,58	2,89	
0,9		4,65	4,73	4,49	4,24	4,12	4,20	4,35	4,40	

W tabeli 4 przestawiono maksymalne wskazania czujnika rezystancyjnego (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur na izobutan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika rezystancyjnego dla danego stężenia izobutanu w

powietrzu. Na rysunku 25 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika rezystancyjnego dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia izobutanu. Niezależnie od temperatury pomiaru $(20^{\circ}\text{C} \div -40^{\circ}\text{C})$ wskazania sygnału czujnika rezystancyjnego dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału od stężenia izobutanu opisuje równanie y=4,769 x ^{0,647}, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,999. Można zaobserwować pewną prawidłowość, że im wyższa temperatura pomiaru, tym wyższy maksymalny sygnał czujnika na izobutan dla danego stężenia podawanej mieszanki w całym badanym zakresie stężeń. Rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika rezystancyjnego dla stężeń izobutanu w różnych temperaturach wynika z zastosowanego układu kompensacji temperatury. Układ ten zapewnia prawidłową pracę czujnika rezystancyjnego w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C).



Rysunek 25. Zależność maksymalnego wskazania czujnika rezystancyjnego dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach



Rysunek 26. Wartości sygnału czujnika rezystancyjnego oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW izobutanu

Na rysunku 26 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika rezystancyjnego (V) i odpowiadające im wartości stężeń izobutanu (%) w funkcji DGW. Wykorzystując ten wykres, mamy możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW izobutanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.

Czujnik katalityczny

Na rysunkach 27–30 przedstawiono uśrednioną reakcję czujnika katalitycznego na różne stężenia propanu (0,075% \div 1,2%) w powietrzu w badanych temperaturach. Czas dozowania wynosił 300 s.



Rysunek 27. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 20° C (a) i 10° C (b)



Rysunek 28. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 29. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze -20°C (a) i -30°C (b)



Rysunek 30. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia propanu $(0,075\% \div 1,2\%)$ w powietrzu w temperaturze -40°C

Analizując otrzymane wyniki dotyczące czujnika katalitycznego, można stwierdzić, że reaguje on na propan w całym zakresie badanych stężeń w temperaturach $20^{\circ}C \div -40^{\circ}C$. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. W zakresie $20^{\circ}C \div -30^{\circ}C$ wykazuje on podobne czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału i czas odtruwania (około 50 s).

Stężenie	Temperatura									
mieszanki									średni	
kalibracyjnej		$20^{\circ}C$	$10^{\circ}C$	$0^{\rm o}{ m C}$	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C		
[% v/v]										
0,075	Sygnał	0,47	0,64	0,57	0,29	0,35	0,61	0,87	0,54	
0,15	[V]	0,91	0,95	1,12	0,51	0,72	0,96	1,29	0,92	
0,3		1,57	1,75	1,52	1,23	1,38	1,98	1,92	1,62	
0,6		3,02	2,85	2,89	1,95	2,61	3,55	2,94	2,83	
1,2		6,03	5,99	5,81	5,62	5,71	6,09	6,27	5,93	

 Tabela 5. Wartości sygnału czujnika katalitycznego (reakcja na propan) dla badanego zakresu temperatur

W tabeli 5 przestawiono maksymalne wskazania czujnika katalitycznego (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur na propan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika katalitycznego dla danego stężenia propanu w powietrzu. Na rysunku 31 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika katalitycznego dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia propanu. Niezależnie od temperatury pomiaru (20°C ÷ -40°C) wskazania sygnału czujnika katalitycznego dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału od stężenia propanu opisuje równanie y=4,745x+0,163, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,997. Mały rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika katalitycznego dla stężeń propanu w różnych temperaturach wynika z właściwości czujnika oraz z właściwie pracującego układu kompensacji temperatury. Układ ten zapewnia prawidłową pracę czujnika katalitycznego w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C).



Rysunek 31. Zależność maksymalnego wskazania czujnika katalitycznego dla różnych stężeń propanu w badanych temperaturach



Rysunek 32. Wartości sygnału czujnika katalitycznego oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW propanu

Na rysunku 32 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika katalitycznego (V) i odpowiadające im wartości stężeń propanu (%) w funkcji DGW. Wykorzystując ten wykres, mamy możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW propanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.

Na rysunkach 33–36 przedstawiono uśrednioną reakcję czujnika katalitycznego na różne stężenia izobutanu (0,056% \div 0,9%) w powietrzu w badanych temperaturach. Czas dozowania wynosił 300 s. Analizując uzyskane rezultaty, można stwierdzić, że reaguje on na izobutan w całym zakresie badanych stężeń w temperaturach 20°C \div -40°C. Wartość sygnału czujnika zależy od stężenia oznaczanego gazu. Wskazania czujnika są stabilne. Reaguje on natychmiast na badany gaz oraz wykazuje podobne czasy osiągnięcia maksymalnej wartości sygnału i czas odtruwania (do 50 s).



Rysunek 33. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze 20° C (a) i 10° C (b)



Rysunek 34. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze 0°C (a) i -10°C (b)



Rysunek 35. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia izobutanu $(0,056\% \div 0,9\%)$ w powietrzu w temperaturze -20°C (a) i -30°C (b)



Rysunek 36. Reakcja czujnika katalitycznego na różne stężenia izobutanu (0,056% ÷ 0,9%)

Stężenie mieszanki		Temperatura								
kalibracyjnej [% v/v]		20°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C	średni	
0,056	Sygnał	0,54	0,45	0,45	0,37	0,55	0,46	0,35	0,43	
0,113		0,92	0,65	0,67	0,73	0,86	0,94	0,61	0,70	
0,225	[,]	1,62	1,37	1,19	1,33	1,59	1,50	1,24	1,34	
0,45		2,83	2,36	2,49	2,51	2,80	3,01	2,52	2,56	
0,9		5,93	5,03	4,51	5,21	5,28	5,79	5,02	5,04	

 Tabela 6. Wartości sygnału czujnika katalitycznego (reakcja na izobutan) dla badanego zakresu temperatur

W tabeli 6 przestawiono maksymalne wskazania czujnika katalitycznego (z etapu stabilizacji dozowania) dla badanego zakresu temperatur na izobutan. W ostatniej kolumnie umieszczono średni sygnał czujnika katalitycznego dla danego stężenia izobutanu w powietrzu. Na rysunku 37 zaprezentowano zależność maksymalnego wskazania czujnika katalitycznego dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach. Dodatkowo na wykresie umieszczono zależność średniego sygnału czujnika od stężenia izobutanu. Niezależnie od temperatury pomiaru (w zakresie $20^{\circ}C \div -40^{\circ}C$) wskazania sygnału czujnika rezystancyjnego dla danego stężenia są zbliżone. Zależność średniego sygnału od stężenia izobutanu opisuje równanie y=5,477x+0,102, dla którego współczynnik korelacji wynosi 0,999. Mały rozrzut otrzymanych sygnałów czujnika katalitycznego dla stężeń izobutanu w różnych temperaturach wynika z właściwości czujnika oraz z zastosowanego układu kompensacji temperatury. Układ ten zapewnia prawidłową pracę czujnika katalitycznego w krytycznych warunkach chłodniczych (temperatura -40°C). Na rysunku 38 przedstawiono jednocześnie wartości sygnału czujnika katalitycznego (V) i odpowiadające im wartości stężeń izobutanu (%) w funkcji DGW. Wykorzystując ten wykres, mamy możliwość jednoznacznego odniesienia wartości DGW izobutanu do sygnałów detektora, co umożliwia prawidłowe zaprogramowanie progów i działanie systemu detekcji gazów wybuchowych.



Rysunek 37. Zależność maksymalnego wskazania czujnika katalitycznego dla różnych stężeń izobutanu w badanych temperaturach



Rysunek 38. Wartości sygnału czujnika katalitycznego oraz stężenia odpowiadające określonym wartościom DGW izobutanu

PODSUMOWANIE CHARAKTERYSTYK CZUJNIKÓW

Na rysunkach 39 i 40 przestawiono charakterystyki czujników: IR, rezystancyjnego i katalitycznego na propan i izobutan. Analizując charakterystyki czujników na propan, można zauważyć, że są one różne i silnie zależą od rodzaju zastosowanego czujnika, czyli sposobu detekcji. Analogicznie sytuacja wygląda w przypadku reakcji czujników na izobutan.

Na rysunkach 41–46 zaprezentowano inne zestawienia charakterystyk czujników. Odpowiednio na rysunkach 41 i 42 są charakterystyki dla czujnika IR, na 43 i 44 dla czujnika rezystancyjnego, a na 45 i 46 dla katalitycznego. Charakterystyki na rysunkach 41, 43 i 45 dotyczą rozgraniczenia na oznaczany naturalny czynnik chłodniczy, natomiast na 42, 44 i 46 bez uwzględnienia rodzaju czynnika.



Rysunek 39. Charakterystyki czujników (IR, rezystancyjny, katalityczny) na propan



Rysunek 40. Charakterystyki czujników (IR, rezystancyjny, katalityczny) na izobutan



Rysunek 41. Charakterystyki czujnika IR na naturalne czynniki chłodnicze



Rysunek 42. Charakterystyki czujnika IR



Rysunek 43. Charakterystyki czujnika rezystancyjnego na naturalne czynniki chłodnicze



Rysunek 44. Charakterystyki czujnika rezystancyjnego







Rysunek 46. Charakterystyki czujnika katalitycznego

Analizując otrzymane rezultaty, można stwierdzić, że w przypadku czujnika optycznego na podczerwień (IR) charakterystyki tego sensora na naturalne czynniki chłodnicze: propan i izobutan są bardzo zbliżone i można je opisać za pomocą równania prostej y=1,67x+0,59 ze współczynnikiem regresji R^2 =0,99 (rys. 42). W przypadku czujnika rezystancyjnego charakterystyki na naturalne czynniki chłodnicze: propan i izobutan są bardzo zbliżone i można je opisać za pomocą równania wykładniczego y=4,92x^{0,63} ze współczynnikiem regresji R^2 =0,99 (rys. 44). W przypadku detektora katalitycznego charakterystyki na naturalne czynniki chłodnicze: propan i izobutan są również zbliżone i można je opisać za pomocą równania prostej y=4,96x+0,17 ze współczynnikiem regresji R^2 =0,99 (rys. 46). Wykorzystując otrzymane charakterystyki, można zastosować badane czujniki w systemach detekcji analizowanych naturalnych czynnników chłodniczych, w przypadku czujnika katalitycznego i rezystancyjnego w całym zakresie analizowanych temperatur (20°C ÷ -40°C), natomiast w przypadku czujnika optycznego na podaczerwień w zakresie tylko do -20°C.

WNIOSKI

- Skonstruowane czujniki na bazie elementów detekcyjnych (rezystancyjnym i katalitycznym) działają prawidłowo w badanym zakresie stężeń propanu i izobutanu, w krytycznych warunkach chłodniczych (temperaturach poniżej -20°C). Charakteryzują się również satysfakcjonującą stabilnością długoterminową, co stwarza możliwość ich praktycznego zastosowania.
- Czujnik optyczny na podczerwień (IR) wykazuje długoterminowe stabilne działanie w badanym zakresie stężeń propanu i izobutanu jedynie w temperaturach do -20°C. Szybkość reakcji czujnika nie zależy od stężenia naturalnego czynnika chłodniczego.
- Modyfikacja czujnika IR, wyprowadzająca moduł konfiguracyjny poza strefę niskich temperatur, zapewniła prawidłową pracę w temperaturach poniżej -20°C jedynie przez krótki okres badań.
- 4. Czujnik IR nie pracuje prawidłowo w krytycznych warunkach chłodniczych.
- 5. Skonstruowany układ pomiarowy do sensora katalitycznego i rezystancyjnego, uwzględniający kompensacje temperatury, sprawdza się w krytycznych warunkach chłodniczych.
- Czujniki wykazują satysfakcjonujący czas odtruwania (czyli powrotu do poziomu zerowego): dla IR nie dłuższy niż 30 s, dla rezystancyjnego nie dłuższy niż 60 s, natomiast dla katalitycznego nie dłuższy niż 100 s.
- 7. Otrzymane charakterystyki czujników: dla IR jest to równanie prostej y=1,67x+0,59 ze współczynnikiem regresji R²=0,99, dla rezystancyjnego równanie wykładnicze y=4,92x^{0,63}, natomiast w przypadku katalitycznego równanie prostej y=4,96x+0,17, można wykorzystać w systemach detekcji analizowanych naturalnych czynnników chłodniczych. Współczynnik regresji dla uzyskanych zależności we wszystkich przypadkach wynosił R²=0,99.
- 8. Czujniki rezystancyjne i katalityczne wykazują analogiczne charakterystyki dla izobutanu i propanu w badanych zakresach stężeń w związku z tym kalibracja

czujników może być przeprowadzana jednym z nich, a czujnik może być zainstalowany zarówno w systemie detekcji propanu, jak i izobutanu.

9. Możliwe jest zastosowanie przebadanych czujników w systemach detekcji emisji naturalnych czynników chłodniczych (węglowodorów) z instalacji zapewniających utrzymanie prawidłowych warunków chłodniczych w różnych gałęziach przemysłu spożywczego. Prawidłowe działanie tych urządzeń gwarantuje odpowiednie przechowywanie i utrzymanie optymalnych warunków produkcji produktów spożywczych, a co za tym idzie zapewnienie bezpieczeństwa i jakości żywności.