

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO*, Wacław PIETRENKO*, Bogdan CHACHULSKI*,
Janusz SZCZEPANIAK*, Janusz PODSTAWCZYŃSKI*,

POLITECHNIKA GDAŃSKA

INSTYTUT AUTOMATYKI I INFORMATYKI STOSOWANEJ

KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ, KATEDRA ELEKTRONIKI CIAŁA STAŁEGO

Sygnal amperometrycznego czujnika tlenu w strumieniu powietrza domieszkowanego parami substancji organicznych

Streszczenie

Zaobserwowano, że sygnał czujnika tlenu zależy od składu strumienia gazu, o ile obecne w gazie substancje oddziałują na materiał membrany. Sygnał czujnika zarówno z membraną polietylenową, jak i polipropylenową wskazuje na wyższe stężenie tlenu w powietrzu domieszkowanym parami substancjami organicznymi niż w powietrzu czystym. Ponadto wartości sygnału są różne, mimo jednakowego stężenia tlenu i jednakowego stężenia poszczególnych substancji organicznych w powietrzu. W przypadku czujnika z membraną teflonową nie zaobserwowano wymienionych nieprawidłowości. Dalsze badania wskazują, że sygnał czujnika tlenu nie zależy od prędkości przepływu gazu w zakresie prędkości zwykle występujących w kolumnowych reaktorach barbotażowych.

Abstract

An influence of vapours of organic compounds as components of the air on the amperometric oxygen sensor signal was investigated taking into account gas residence time distribution curves in a bubble column reactor. Vapours of the acetone, benzene, hexane, ethyl acetate, xylene and toluene were used as tracers and simultaneously as impurities of the air stream. It was found that a value of the oxygen sensor signal depends on the composition of the gas phase if the organic compounds modify properties of a membrane material. The polyethylene, polypropylene and teflon foils were used as a membrane material. It was found that the oxygen sensor signal in the air stream containing all investigated organic vapours was higher than that in the pure air if the polypropylene and the polyethylene membranes were used. Besides the signal was different for various substances. On the contrary a presence of the organic vapours did not influence the signal of the oxygen sensor with the teflon foil as the membrane. It was found that the oxygen sensor signal value did not depend on the gas flow rate in the range of gas velocities usually used in bubble column reactors.

Wprowadzenie

Transport tlenu ze środowiska zewnętrznego do katody elektrochemicznego czujnika tlenu odbywa się na drodze dyfuzji przez membranę oraz przez warstwę elektrolitu znajdującą się

między membraną a katodą [3, 4, 7]. Strumień dyfuzyjny tlenu [6, 7] opisany jest następującym równaniem:

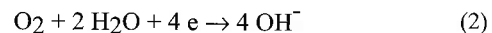
$$\frac{\delta_m^2}{D_m} \frac{dp_m}{dt} + p_m = p_{O_2} \quad (1)$$

gdzie:

D_m - średni współczynnik dyfuzji tlenu w membranie,
 p_{O_2} - ciśnienie cząstkowe tlenu w środowisku zewnętrznym,
 p_m - ciśnienie cząstkowe tlenu w membranie,
 δ_m - grubość membrany,

$\delta_m^2 / D_m = \tau_c$ - stała czasowa czujnika [1, 12]

Na powierzcchni katody tlen ulega redukcji elektrochemicznej według następującej reakcji:



Chwilowa wartość prądu redukcji tlenu [7, 8, 9] opisana jest następującym równaniem:

$$I_t = \frac{4F \cdot A \cdot P_m}{\delta_m} \cdot p_{O_2} \left\{ 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-1)^n \cdot \exp \left(- \frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_m \cdot t}{\delta_m^2} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

gdzie:

A - powierzchnia katody,
F - stała Faradaya,
 P_m - przenikalność membrany,
t - czas.

* Bożenna Kawalec Pietrenko

ukończyła specjalność inżynierii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w roku 1968. W roku 1977 uzyskała na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej stopień doktora nauk technicznych, i również tam w roku 1993 stopień doktora habilitowanego w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Od roku 1995 jest profesorem Politechniki Gdańskiej.

Od roku 1991 jest kierownikiem Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej.

Specjalności: inżynieria chemiczna, inżynieria reaktorów heterofazowych, techniki pomiarowe.

* Wacław Pietrenko

ukończył Wydział Elektroniki Politechniki Warszawskiej w roku 1967. W roku 1979 uzyskał na stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia wysokiej próżni. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Elektroniki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej. Specjalność: przyrządy półprzewodnikowe.

* Bogdan Chachulski

ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej w roku 1971. W roku 1977 uzyskał stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej. Specjalność: inżynieria chemiczna, techniki pomiarowe.

* Janusz Szczepaniak

ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej w roku 1962. Stopień doktora nauk technicznych uzyskał w roku 1998. Obecnie jest starszym wykładowcą w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej. Specjalność: inżynieria chemiczna.

* Janusz Podstawczyński

ukończył specjalność inżynieria chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Stopień doktora nauk technicznych uzyskał w Politechnice Gdańskiej w roku 1984. Obecnie jest starszym wykładowcą w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej. Specjalność: inżynieria chemiczna.

Dla czasu dążącego do nieskończoności tj. w stanie ustalonym, z powyższego równania otrzymuje się wyrażenie opisujące graniczny prąd dyfuzyjny czujnika tlenu:

$$I_{\infty} = \frac{4F \cdot A \cdot P_m}{\delta_m} \cdot p_{O_2} \quad (4)$$

Z równania (4) wynika, że dla określonej konfiguracji geometrycznej czujnika, w stanie ustalonym oraz w stałej temperaturze czyli dla stałej przenikalności membrany, sygnał prądowy czujnika jest proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego tlenu.

Znaczący udział w wartości rzeczywistego sygnału prądowego czujnika w stanie ustalonym ma prąd reszkowy:

$$I_{\infty}^r = K \cdot p_{O_2} + I_R \quad (5)$$

gdzie :

K – współczynnik kierunkowy charakterystyki statycznej czujnika,
 I_R – prąd reszkowy.

Wartość prądu reszkowego zależy od powierzchni katody, jej potencjału i temperatury [3, 9]. Czas ustalania się prądu reszkowego zależy od grubości przykatodowej warstwy elektrolitu oraz od całkowitej objętości komórki elektrolitycznej [3, 9, 10].

Główny opór przenikania tlenu ze środowiska otaczającego do katody zlokalizowany jest w membranie. W praktyce jako membrany w czujnikach tlenu stosuje się folie z polimerów homogenicznych, które mają budowę krystaliczno – amorficzną [1]. W foliach tych występuje rozpuszczalnościowo – dyfuzyjny mechanizm transportu tlenu. Przenikalność gazów przez takie folie zależy od ruchliwości segmentów lub łańcuchów polimerowych. Ruchliwość ta zwiększa się znacznie w obecności substancji, które penetrują strukturę polimeru i zwiększają przenikalność membrany. Istotnym parametrem wpływającym na przenikalność membrany polimerowej [11], a tym samym na wartość sygnału czujnika jest temperatura. Najprostszym sposobem kompensacji wpływu temperatury jest włączenie termistora w obwód komórki elektrolitycznej czujnika [6, 13].

Analiza budowy i materiałów konstrukcyjnych amperometrycznego membranowego czujnika tlenu oraz analiza danych literaturowych dotyczących zachowania się sygnału czujnika pod wpływem oddziaływań chemicznych oraz elektrochemicznych, pozwalają wnioskować, że czujnik tego typu może być stosowany do pomiarów stężenia tlenu w obecności par substancji organicznych z zachowaniem liniowej zależności sygnału od stężenia tlenu, o ile warstewka elektrolitu będzie bardzo cienka, powierzchnia aktywna elektrody bardzo czysta, w elektrolicie nie będzie jonów reagujących chemicznie z tlenem lub materiałem katody, zainstalowany zostanie układ kompensacji wpływu temperatury na sygnał czujnika oraz użyty zostanie odpowiedni materiał membrany.

Charakter transportu tlenu przez membranę wskazuje, że rodzaj materiału membrany czujnika ma istotne znaczenie dla sygnału czujnika tlenu, o ile w układzie obecne są substancje organiczne. W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących oddziaływań par takich substancji oraz wpływu materiału membrany na sygnał czujnika. W przemyśle i laboratoriach badawczych bardzo często mierzy się stężenie tlenu w powietrzu domieszkowanym najróżnorodniejszymi substancjami organicznymi i nie bierze się pod uwagę, że wynik pomiaru pomiaru może być zafałszowany wskutek obecności pewnych składników gazu. Dlatego też celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu obecności par najpopularniejszych rozpuszczalników

organicznych na sygnał elektrochemicznego czujnika tlenu. Ocena zostanie dokonana w oparciu o analizę przebiegu krzywych rozkładu czasów przebywania gazu w przepływowym barbotażowym reaktorze kolumnowym.

Opis przepływu fazy gazowej przez kolumnowy reaktor barbotażowy

W rozważaniach teoretycznych dotyczących dyspersji wzdłużnej zakłada się, że mieszanie w fazie gazowej w reaktorze barbotażowym można dobrze opisać za pomocą modelu dyspersyjnego [2]. Dla przepływu jednokierunkowego chwilowe lokalne stężenie tlenu w zdyspergowanej fazie gazowej można opisać następującym równaniem:

$$\frac{\partial E(\tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 E(\tau)}{\partial X^2} - \frac{\partial E(\tau)}{\partial X} \quad (6)$$

gdzie:

$E(\tau)$ – lokalne chwilowe stężenie tlenu unormowane na stężenie tlenu w powietrzu atmosferycznym,
 $X = x/L$ – bezwymiarowa odległość od miejsca wprowadzenia znacznika,
 $\tau = t / t_{sr}$ – czas bezwymiarowy unormowany na średni czas przebywania gazu w reaktorze,
 $t_{sr} = L/u$ – średni czas przebywania gazu w warstwie barbotażowej równy ilorazowi wysokości reaktora pozornej liniowej prędkości gazu,
 u – prędkość pozorna przepływu gazu czyli prędkość liniowa gazu liczona na przekrój poprzeczny pustej kolumny,
 $Pe = uL/D$ – bezwymiarowa liczba Pecleta,
 L – odległość między miejscem wprowadzenia znacznika a miejscem rejestrowania sygnału odpowiedzi,
 D – współczynnik dyspersji wzdłużnej dla gazu w reaktorze barbotażowym.

Kramers, Westertep oraz Smith [14] rozwiązali równanie (6) dla przypadku wprowadzania do układu znacznika w postaci bodźca skokowego. Rozwiązanie przedstawili w postaci dystrybucyjnego rozkładu czasu przebywania w reaktorze

$$F(\tau) = \int_0^{\tau} E(\tau) d\tau = 0,5 \left[1 - \operatorname{erf} \left(0,5 \cdot Pe \cdot \frac{1-\tau}{\tau} \right) \right] \quad (7)$$

Krzywe przedstawione na rysunkach od 3 do 6 przedstawiają krzywe opisane powyższą zależnością. Przebieg krzywych dostarcza informacji o intensywności mieszania wzdłużnego w danej fazie.

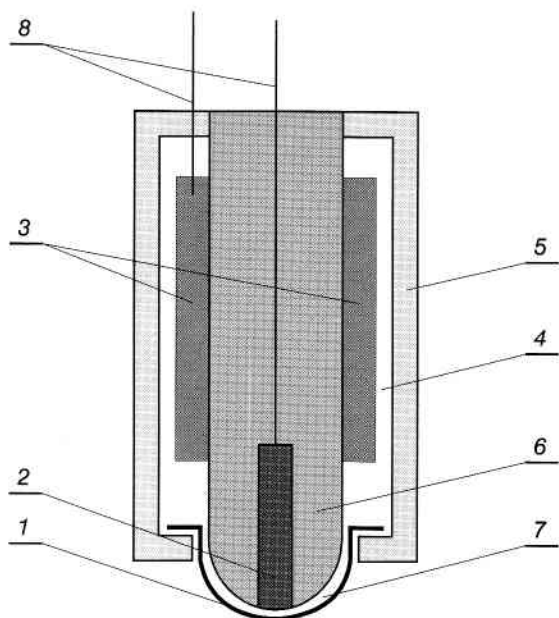
APARATURA I REALIZACJA POMIARÓW

Budowa czujnika

W elektrochemicznym membranowym czujniku tlenu zamiast wklejania [13] katody zastosowano metodę wpolimeryzowania katody w izolator, którym był polimetakrylan metylu. Dzięki temu uzyskano zmniejszenie prądu reszkowego do wartości 0,5 - 2 % sygnału czujnika dla ciśnień cząstkowych tlenu występujących w powietrzu atmosferycznym. Jednocześnie zabieg taki pozwolił na praktycznie nieograniczone wydłużenie czasu eksploatacji czujnika.

Transport tlenu z badanego środowiska do katody czujnika 2 odbywa się na drodze dyfuzji przez membranę 1 oraz przez

cienką warstwę elektrolitu 7 znajdującą się między membraną a katodą, osadzoną w osi głowicy czujnika (Rys. 1). Głowicę czujnika stanowi pręt katody osadzony w izolatorze z polimetyakrylanu metylu. Izolator ma kształt wydrążonego walca o średnicy wewnętrznej równej średnicy zewnętrznej katody. Izolator z kolei jest osadzony w anodzie, będącej także wydrążonym

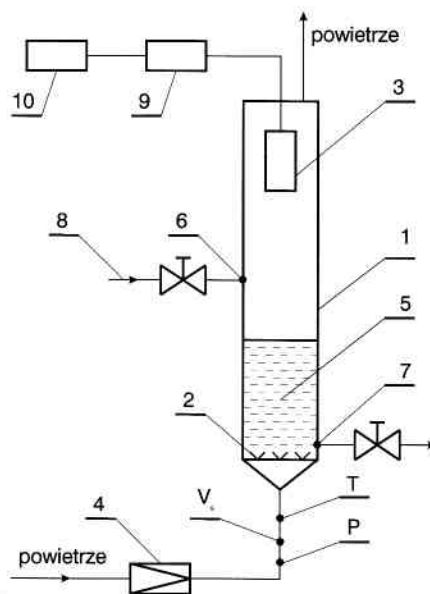


Rys. 1. Budowa elektrochemicznego membranowego czujnika tlenu. 1 - membrana, 2 - katoda, 3 - anoda, 4 - magazyn elektrolitu, 5 - obudowa, 6 - międzyelektrodowa przegroda izolacyjna, 7 - warstwka robocza elektrolitu, 8 - przewody elektryczne.

walcem. Przy czym średnica zewnętrzna izolatora jest równa średnicy wewnętrznej anody. Izolator z katodą wystaje ponad anodę. Szczyt pręta katody i otaczającego ją walca izolatora ma kształt czaszy kulistej. Czaszę pokrywa się membraną. Wytworzenie bardzo cienkiej warstwy elektrolitu między membraną a czaszą jest równoznaczne z dokładnym przyleganiem membrany do czaszy. W tym celu czasza jest bardzo dokładnie oszlifowana, a boki membrany po nałożeniu jej na czaszę obcisła się wokół pierścieniem silikonowym. Komórka elektrolityczna w czujniku napełniona jest wodnym roztworem chlorku potasowego o stężeniu 74,5 kg/m³. Roztwór chlorku potasowego jest zakalizowany boraksem do pH około 9. W zewnętrzny obwód czujnika włączono równolegle odpowiednio dobrany termistor zapewniający samoczynną kompensację wpływu temperatury na sygnał [5, 6, 13]. Wykonano i przebadano czujniki galwaniczne z katodami: srebrną i złotą oraz anodami: cynkową i kadmową. Jako materiału membrany użyto folii polietylenowej, polipropylenowej i teflonowej.

Układ do badań rozkładu czasów przebywania fazy gazowej w kolumnowym reaktorze barbotażowym

Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 2. Główną część układu stanowi kolumna szklana 1 o średnicy wewnętrznej 0,082 m. W dnie kolumny 2 znajduje się spiek szklany, pełniący rolę dystrybutora powietrza. Czujnik tlenu 3 jest umieszczony w osi kolumny na wysokości 1000 mm nad jej dnem. Sprężone powietrze jest doprowadzane poprzez pneumatyczny



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej. 1 - kolumna barbotażowa, 2 - dystrybutor powietrza, 3 - czujnik tlenu, 4 - układ stabilizujący przepływ powietrza, 5 - ciecz organiczna, 6 - króciec dopływowy cieczy organicznej, 7 - króciec odpływowy cieczy organicznej, 8 - przewód cieczy organicznej, 9 - miernik tlenu, 10 - rejestrator

układ stabilizujący 4. Tuż przed wejściem do kolumny mierzona jest temperatura T, ciśnienie P oraz objętościowe natężenie przepływu powietrza VG. Przebieg pomiarów jest następujący. Najpierw przez pustą kolumnę przepuszczane jest powietrze aż do czasu ustalenia sygnału czujnika. Sygnał czujnika jest arbitralnie wybrany na poziomie 2 mV. Po ustaleniu sygnału doprowadza się ciecz organiczną. Przepływ faz gazowej i ciekłej odbywa się w przeciwną stronę. Powietrze w postaci roju pęcherzy przepływa przez warstwę cieczy organicznej, która odparowuje do wnętrza pęcherzy powietrza. W ten sposób sygnał par substancji organicznych ma charakter sygnału skokowego. Powietrze domieszkowane jest parami takich substancji organicznych jak benzen, ksylen, toluen, heksan i octan etylu. Zmiany sygnału czujnika tlenu w czasie rejestrowane są aż do ustalenia jego wartości oraz rejestrowane nadal przez okres około pięciu minut. Zwykle rejestracja sygnału czujnika przy stałym kontakcie par substancji organicznej z membraną trwa kilkanaście minut.

DYSKUSJA WYNIKÓW

W badaniach dotyczących budowy czujnika tlenu skoncentrowano się na doborze materiału elektrod oraz materiału membrany. Wymienione elementy wpływają bowiem na szybkość odpowiedzi czujnika, a szybkość odpowiedzi ma istotne znaczenie dla przebiegu krzywych rozkładu czasu przebywania gazu w reaktorze.

Stabilność sygnału i prąd resztkowy

Na wstępie zbadano stabilność sygnału czujnika i stwierdzono, że niezależnie od rodzaju zastosowanej membrany oraz rodzaju materiału katody, sygnał czujnika tlenu jest stabilny przez okres kilku, a nawet kilkanaście dni. Powtarzalność wyników pomiarowych mieści się w granicach 1%. W tym też czasie nie ma konieczności wymiany elektrolitu.

W tabelicy 1 zamieszczono doświadczalne wartości udziału prądu resztkowego w całkowitym sygnale czujnika. Dane te wskazują, że prąd resztkowy czujnika, w którym katoda jest srebrna, a anoda cynkowa, jest niewiele większy niż czujnika z katodą złotą i anodą kadmową. Wobec czego biorąc pod uwagę, że spośród cynku i kadmu łatwiej dostępny jest cynk oraz to, że srebro jest znacznie tańsze niż złoto, zdecydowano się ostatecznie na katodę srebrną i anodę cynkową.

Tabl. 1 Prąd resztkowy czujnika unormowany na sygnał tlenu w powietrzu

Powierzchnia katody [$10^{-6} \cdot m^2$]	Katoda: Au Anoda: Cd $\frac{I_R}{I_\infty} \cdot 100\%$	Katoda: Ag Anoda: Zn $\frac{I_R}{I_\infty} \cdot 100\%$
1,7	1,6	1,7
5,2	1,5	1,6
15,3	1,2	1,4
20,0	1,2	1,3

Opóźnienie czasowe odpowiedzi czujnika tlenu

Jedną z głównych cech czujnika, niezwykle istotnych ze względu na zastosowanie go do badań krzywych rozkładu czasu przebywania gazu w reaktorach przepływowych, jest szybkość odpowiedzi czujnika. W niniejszej pracy jako kryterium szybkości odpowiedzi przyjęto stałą czasową. Postawiono wymóg, aby stała czasowa była bardzo mała w porównaniu ze średnim czasem przebywania gazu w reaktorze tsr [5]. Przyjęto, że stała czasowa czujnika powinna spełniać warunek :

$$\tau_{cz} < 0,1 \cdot t_{sr} \quad (8)$$

W celu dokonania oceny wartości stałej czasowej, skonstruowano i przebadano czujniki z membranami o grubościach od 15 do 70 (m. Wyniki pomiarów dla membrany teflonowej o grubości do 50 (m zamieszczono w tabelicy 2. W kolumnach drugiej, trzeciej i czwartej przedstawiono poszczególne wartości zmierzone, a w ostatniej kolumnie średnią arytmetyczną z tych wartości. Uwzględniając wytrzymałość mechaniczną membrany oraz wyniki zamieszczone w tabelicy 2, wybrano na membranę folię o grubości 20 (m. Stała czasowa czujnika z taką membraną wynosi dwie sekundy.

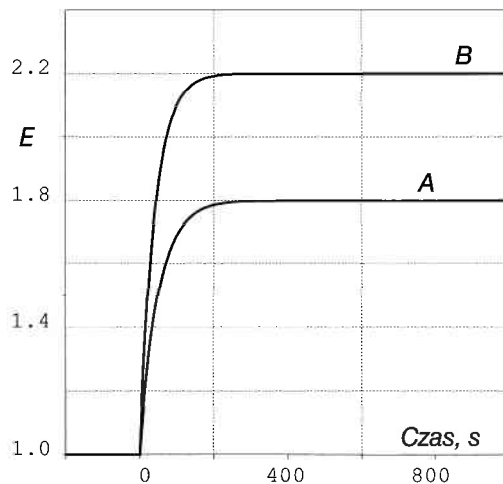
W badanym reaktorze średnie liniowe prędkości powietrza liczone na przekrój poprzeczny reaktora kolumnowego tzw. prędkości pozorne wynoszą od 0,01 do 0,04 m.s-1. Łatwo można obliczyć, że średni czas przebywania pęcherzy w reaktorze wynosi od 25 do 100 sekund. Zatem stała czasowa badanego czujnika nie przekracza 10 % średniego czasu przebywania gazu w reaktorze. Warto tu wspomnieć, że podobne czasy przebywania gazu w reaktorach heterofazowych wynoszące kilkadziesiąt sekund występują także w praktyce przemysłowej.

Tabl. 2 Stała czasowa czujnika tlenu z membraną teflonową

Grubość membrany [μm]	Zmierzone	wartości	stałej	Średnia wartość stałej [s]
		[s]		
15	1,8	1,6	1,8	1,7
20	2,1	2,0	2,0	2,0
30	3,9	3,3	3,6	3,6
50	4,5	3,8	4,2	4,2

Wpływ materiału membrany na sygnał czujnika w obecności par substancji organicznych

Na rysunku 3 przedstawiono krzywe odpowiedzi uzyskane za pomocą czujnika tlenu na sygnał skokowy znacznika, jakim są wprowadzone do powietrza pary benzenu. Krzywa A przedstawia wyniki dla membrany polipropylenowej, a krzywa B dla membrany polietylenowej. W przypadku obydwu membran natężenie przepływu powietrza jest takie samo, zatem taki sam jest czas kontaktu powietrza z cieczą i taki sam czas parowania cieczy do wnętrza pęcherzy oraz wynikające stąd takie samo stężenie par substancji w powietrzu opuszczającym reaktor.

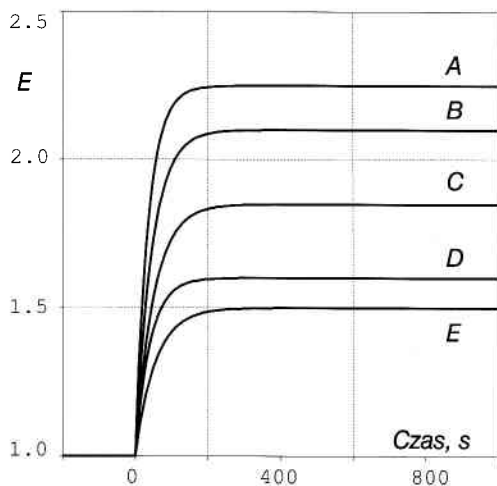


Rys. 3. Unormowany na sygnał stężenia tlenu w czystym powietrzu sygnał czujnika jako odpowiedź na skokowy bodziec par substancji organicznych. Krzywa A - membrana polipropylenowa. Krzywa B - membrana polietylenowa. $uG = 0,01$ m.s-1

Jednakże, jak można zauważyć, mimo zachowania tych samych warunków hydrodynamicznych, krzywa odpowiedzi dla membrany polipropylenowej wykazuje znacznie silniejszy sygnał. W dalszych badaniach, przeprowadzonych z użyciem membran polietylenowej i polipropylenowej, obserwowano zawsze wyższy sygnał dla membrany polipropylenowej. Taki efekt jest niezależny od rodzaju substancji organicznej obecnej w powietrzu.

Wpływ rodzaju substancji organicznej na sygnał czujnika

Przykładowe krzywe odpowiedzi na wprowadzone w formie bodźca skokowego pary substancji organicznych do strumienia powietrza dla czujnika tlenu z membraną polietylenową zamieszczono na rysunku 4. Krzywe obrazują przebieg zmian sygnału odpowiedzi w czasie w powietrzu z parami odpowiednio benzenu, heksanu, octanu etylu, ksyleny i toluenu. Łatwo zauważyć, że nie tylko przebieg krzywych nie jest jednakowy, ale też i różne są wartości ustalonego sygnału stężenia tlenu dla różnych substancji organicznych. Ponadto obecność par wyższych wymienio-nych substancji organicznych w strumieniu powietrza powo-



Rys. 4. Unormowany na sygnał stężenia tlenu w czystym powietrzu sygnał czujnika jako odpowiedź na skokowy bodziec par substancji organicznych dla czujnika z membraną polietylenową. $uG = 0,024 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A - ksylen, B - benzen, C - toluen, D - heksan, E - octan etylu.

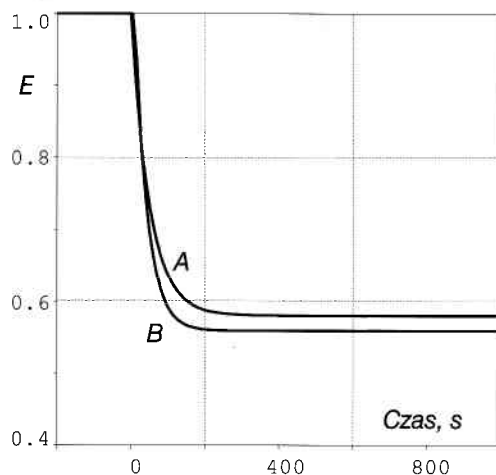
duje wzrost sygnału czujnika. Zatem sytuacja jest taka, jakby stężenie tlenu w powietrzu domieszkowanym parami substancji organicznych było wyższe niż w powietrzu czystym; a jest przeciwnie odwrotnie. Wskazując na wyższe stężenie tlenu w powietrzu domieszkowanym niż w powietrzu czystym przebieg krzywych, może być wytłumaczony oddziaływaniem substancji organicznych na materiał membrany. Obraz sygnału czujnika jest z jednej strony skutkiem penetrowania struktury polimeru membrany przez cząsteczki substancji organicznej; z drugiej zaś strony zależy od rzeczywistego ciśnienia cząstkowego tlenu. Absorpcja substancji organicznej w membranie skutkuje wzrostem ruchliwości łańcuchów polimerowych membrany i pęcznieniem membrany, co wpływa na wartość współczynnika dyfuzji tlenu w membranie [11]. Z danych literaturowych wynika, że w wyniku pęcznienia może wystąpić wzrost współczynnika dyfuzji tlenu nawet o jedenaście rzędów wielkości tj. z 10-20 do 10-9 $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Oznacza to, że ruchliwość łańcucha polimerowego może powodować wzrost współczynnika dyfuzji w membranie do wartości podobnych do wartości współczynnika dyfuzji w cieczach. Wzrost współczynnika dyfuzji tlenu powoduje wzrost natężenia prądu na katodzie, co z kolei wywołuje widoczny na wykresie wzrost sygnału czujnika tlenu. I takie właśnie zjawisko prawdopodobnie miało miejsce w niniejszych badaniach. Różna wartość sygnału tlenu dla różnych substancji organicznych jest skutkiem niejednakowego wzrostu współczynnika dyfuzji tlenu w różnym stopniu napęczniałych membranach.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono kilkugodzinne obserwacje wizualne folii polietylenowej i polipropylenowej umieszczonych w naczyniach nad lustrem ciepłego benzenu i ksyleny. Folie naciągnięto na pierścieniu o średnicy 20 mm. Obserwacje te pozwoliły zauważyć wyraźne falowanie folii już po jednej godzinie od rozpoczęcia eksperymentu.

Wracając do wyników omawianych w tym rozdziale, warto przede wszystkim zauważyć, że dla membran polietylenowej i polipropylenowej, najwyższe wartości sygnału czujnika otrzymuje się w obecności par benzenu i ksyleny (Rys. 4). Dlatego też w badaniach, realizowanych za pomocą czujnika z membraną teflonową stosowano powietrze domieszkowane tylko parami benzenu i ksyleny.

Sygnał czujnika z membraną teflonową

Przykładowe krzywe rozkładu czasu przebywania gazu (Rysunki 5 i 6), uzyskane za pomocą czujnika z membraną teflonową ($\lambda_m = 20 \text{ }\mu\text{m}$) wskazują, że niezależnie od użytej substancji organicznej, rzędne krzywych odpowiedzi, zgodnie z oczekiwaniami, znajdują się poniżej wartości sygnału odpowiadającego ci-



Rys. 5. Unormowany na sygnał stężenia tlenu w czystym powietrzu sygnał czujnika jako odpowiedź na skokowy bodziec par substancji organicznych dla czujnika z membraną teflonową. $uG = 0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A - benzen, B - ksylen

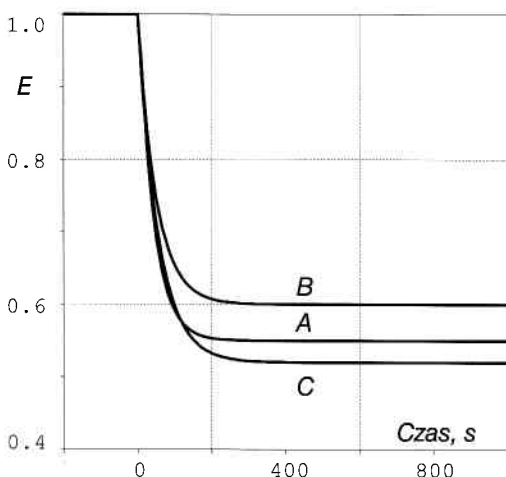
śnieniu cząstkowemu tlenu w powietrzu atmosferycznym. Obniżenie sygnału czujnika w powietrzu domieszkowanym w stosunku do sygnału w powietrzu jest oczywiście zjawiskiem prawidłowym, ponieważ domieszkowanie powietrza parami substancji organicznych jest jednoznaczne z obniżeniem stężenia tlenu w powietrzu.

Przedstawione na rysunku 5 krzywe rozkładu czasów przebywania powietrza dla benzenu i ksyleny mają przebieg opisany równaniem (7) dla wartości liczby Pecleta wynoszącej 200. Można tu zauważyć, że w granicach błędu pomiarowego wartości sygnału czujnika dla par obydwu substancji są takie same. Tak właśnie powinno być, gdyż pomiary w niniejszej pracy są tak prowadzone, aby było jednakowe ciśnienie cząstkowe par w strumieniu powietrza domieszkowanego substancjami organicznymi. Jednakowe jest wówczas także ciśnienie cząstkowe tlenu. Przedstawione wyniki pozwalają wnioskować, że benzen i ksylen nie powodują zmian struktury membrany teflonowej, jak to ma miejsce w przypadku membran polietylenowej i polipropylenowej. Taki wynik nie jest zaskoczeniem, bowiem teflon charakteryzuje się wysoką fizykochemiczną odpornością na

wpływ substancji organicznych. Ten wynik potwierdzono obserwacjami wizualnymi membrany teflonowej umieszczonej przez okres jednej godziny w parach benzenu i ksyleny. W wyniku tych obserwacji nie stwierdzono rozciągnięcia membrany i jej falowania. Na tej podstawie sformułowano wniosek, że współczynniki dyfuzji tlenu w membranie teflonowej nie ulegają zmianie nawet podczas długotrwałego kontaktu membrany teflonowej z benzenem i ksylenem.

W celu dokonania oceny, czy natężenie przepływu powietrza ma wpływ na wartość sygnału czujnika tlenu, badania przeprowadzono jak poprzednio, ale wysokość warstwy cieczy, przez którą przepływają pęcherze dostosowywano do prędkości powietrza. Kierowano się tym, aby czas kontaktu strumienia powietrza z substancją organiczną był proporcjonalny do prędkości gazu w potęgę 0,8; wiadome jest bowiem, że współczynniki wnikania masy są proporcjonalne do prędkości w taki właśnie sposób. Celem takiej organizacji badań było uzyskanie jednakowego stężenia par substancji organicznych w powietrzu opuszczającym reaktor.

Na rysunku 6 przedstawiono przykładowe krzywe odpowiedzi czujnika na sygnał wprowadzonych do powietrza par benzenu dla różnych natężeń przepływu powietrza. Jak można zauważyć, charakter krzywych oraz maksymalne wartości sygnałów czujnika w granicach błędu doświadczalnego pozostają takie same. Pozwala to sformułować wniosek, że w badanym zakresie prędkości przepływu powietrza tj. do 0,04 m.s⁻¹, wartość sygnału czujnika tlenu nie zależy od prędkości. O ile główny opór przenikania masy (tlenu) zlokalizowany jest w membranie, a opór wnikania tlenu od strumienia przepływającego powietrza do membrany można pominąć, to brak wpływu szybkości powietrza na sygnał czujnika tlenu wydaje się zrozumiałą.



Rys. 6. Unormowany na sygnał stężenia tlenu w czystym powietrzu sygnał czujnika jako odpowiedź na skokowy bodziec par substancji organicznych dla czujnika z membraną teflonową. uG, m.s⁻¹: A - 0,01; B - 0, 26, C - 0,041

Podsumowanie

W oparciu o analizę parametrów pracy skonstruowanego czujnika tlenu wybrano jako materiał katody - srebro oraz materiał anody - cynk. Stwierdzono, że w badanym zakresie parametrów procesowych grubość membrany wynosząca 20 (m zapewnia uzyskanie stałej czasowej odpowiedzi, która nie prze-

kracza 0,1 średniego czasu przebywania gazu w reaktorze barbotażowym. Stwierdzono, że sygnał amperometrycznego membranowego czujnika tlenu zależy nie tylko od stężenia tlenu, ale też i od jakościowego składu strumienia gazu. Stwierdzono przy tym, że obecność par substancji organicznych w powietrzu zniekształca sygnał czujnika, o ile substancje te oddziałują na materiał membrany. Dlatego też w przypadku gdy w powietrzu znajdują się pary benzenu, octanu etylu, heksanu, ksyleny i toluenu, nie można stosować membran z folii polietylenowej i polipropylenowej. Substancje te penetrują w strukturę polimeru, zwiększając ruchliwość łańcuchów polimerowych i powodują w związku z tym wzrost współczynników dyfuzji tlenu w membranie. Dalej zauważono, że sygnał czujnika tlenu nie ulega zmianie nawet podczas kilkugodzinnego kontaktu membrany teflonowej z benzenem i ksylenem; na tej podstawie wnioskowano, że w tym samym przedziale czasu współczynniki dyfuzji tlenu w membranie teflonowej również nie ulegają zmianie. Zauważono, że krzywe odpowiedzi czujnika tlenu na sygnał skokowy par substancji organicznych jako znacznika, mają przebieg jak dystrybuanta rozkładu czasu przebywania gazu w reaktorze przepływowym. Na tej podstawie można sformułować wniosek, że amperometryczny czujnik tlenu może być zastosowany do badań rozkładu czasów przebywania gazu w kolumnowym reaktorze barbotażowym przy użyciu par substancji organicznych jako znacznika. Ponadto zaobserwowano, że w badanym zakresie prędkości sygnał czujnika tlenu nie zależy od prędkości przepływu powietrza w zakresie prędkości zwykle stosowanych w kolumnowych reaktorach barbotażowych.

Literatura

- [1] M. BODZEK, J. BOHDZIEWICZ, K. KONIECZNY, Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
- [2] Ed. N. P. Cheremisinoff, Encyclopedia of Fluid Mechanics, T. 1. Flow phenomena and measurement. T. 6. Complex flow phenomena and modeling., Gulf Publishing Company, Houston, 1987
- [3] J. HALE, M. HITCHMAN, J. Electroanal. Chem., 1980, vol. 107, s. 281
- [4] M. L. HITCHMAN, Measurement of Dissolved Oxygen, Wiley, New York 1978
- [5] B. KAWALEC-PIETRENKO, J. SZCZEPANIAK, Mat. V. Ogólnopol. Konf. Przepł. Wielofaz., Gdańsk 1997, vol. 1, s. 129
- [6] B. KAWALEC-PIETRENKO, J. SZCZEPANIAK, Inż. i Ap. Chem., 1998, vol. 37, s. 6
- [7] Y. LEE, G. TSAO, Dissolved Oxygen Electrodes, Adv. Biochem. Engng., vol. 13, Springer Verlag, Berlin 1979
- [8] V. LINEK, Collect. Czech. Chem. Comm., 1976, vol. 43, s. 2980
- [9] V. LINEK, V. VACEK, J. SINKULE, P. BENES, Measurement of Oxygen by Membrane Covered Probes, Ellis Horwood Limited, New York, 1988
- [10] K. MANCY, D. OKUN, C. REILLEY, J. Electroanal. Chem., 1962, vol. 4, s. 65
- [11] R. RAUTENBACH, Procesy membranowe, WNT Warszawa, 1996
- [12] J. SEVERINGHAUS, A.Thunstrom, Acta Anaesth. Scand.Suppl., 1978, vol. 68, s. 68
- [13] A. STANKIEWICZ, J. SZCZEPANIAK, Czujnik do pomiaru zawartości tlenu w cieczach, Patent PRL 65823, 1973
- [14] J. SZARAWARA, J. SKRZYPEK, A. GAWDZIK, Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych, WNT Warszawa 1991