

$$\text{węgla} \quad \frac{12}{44} \cdot \frac{g_2}{G} \cdot 100 = 27,27 \frac{g_2}{G} \%$$

Przy wprawie można uzyskać wyniki oznaczeń z błędem dla węgla do 0,2%, zaś dla wodoru do 0,3%.

### 7. Oznaczanie zawartości części lotnych paliwa.

Oznaczanie zawartości części lotnych paliwa odbywa się w ten sposób, że około 1 gr badanej substancji w stanie sproszkowanym ogrzewa się na palniku bunzenowskim w dobrze nakrytym pokrywką tygłu platynowym o wysokości conajmniej 3 cm. Płomień palnika powinien być nie niższy jak 18 cm. Z chwilą, gdy z pod pokrywki przestają się ulatniać gazy, tygiel z zawartością, po ochłodzeniu, waży się. Różnica ciężarów przed po prażeniu odniesiona do jednostki masy, daje zawartość części lotnych.

Oznaczenia te mają wartość względną, gdyż przy różnych tygłach otrzymuje się wyniki różniące się nieco od siebie.

## III. Analiza spalin.

Spaliny z palenisk przemysłowych lub silników wybuchowych zawierać powinny tylko bezwodnik węglowy ( $\text{CO}_2$ ), azot powietrza ( $\text{N}_2$ ) i tlen pochodzący z nadmiaru powietrza ( $\text{O}_2$ ), lecz przy niezupełnym spalaniu węgla występuje także tlenek węgla ( $\text{CO}$ ). Przy spalaniu bardzo bogatych gazów może być w spalinach pewna ilość niespalonego metanu, lecz wówczas właściwsze jest stosowanie metody używanej do analizy gazów przemysłowych, niż do spalin. Poza tem zawsze jest w samych spalinach mniejsza lub większa ilość pary wodnej, jako produktu spalania wodoru oraz odparowania wody higroskopijnej paliwa, ta jednak, przepływając do aparatu mierniczego, tak się ochładza, że następuje jej skroplenie, a zatem zmniejszenie się objętości parę tysięcy razy, dzięki temu podczas analizy jej nie wykrywamy i obecność jej pomijamy.

Tak więc ostatecznie w spalinach wykryć należy  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{N}_2$ , przyczem suma tych trzech pierwszych składników oraz pary wodnej stanowić powinna 21% objętościowo, zaś azotu, nie biorącego zresztą udziału w reakcjach, powinno być 79%. Wobec tego jednak, że para wodna skraplając się tak bardzo zmniejsza swą objętość, pozostałe składniki łącznie z azotem, na zasadzie prawa Daltona, zajmują jej miejsce, dzięki czemu w spalinach wykrywa się azotu więcej niż 79% i to tem więcej, im więcej w paliwie było wodoru i wilgoci. Dla suchego koksu wartość ta jest bliska 79%, dla gazu świetlnego wynosi około 84 do 85%, dla węgla kamiennego 80 do 82% i t. d. Stąd widać, że wykrywany drogą analizy skład spalin jest

ścisły tylko wówczas, gdy one nie zawierają pary wodnej, w innych wypadkach wynik analizy jest obciążony pewnym błędem i to np. wykryta zawartość bezwodnika węglowego jest odpowiednio do zwiększonego udziału azotu również wyższa. W większości wypadków, w zastosowaniu do codziennych zagadnień technicznych, powstającego tą drogą błędu się nie uwzględnia.

Analiza spalin odbywa się zawsze w ten sposób, że odmierzamy pewną ich objętość, zazwyczaj  $100\text{ cm}^3$  lub  $50\text{ cm}^3$ , i następnie wprowadzamy kolejno w zetknięcie się z odczynnikami, pochłaniającymi bezwodnik węglowy, tlen i tlenek węgla, jako resztę otrzymujemy azot.

W tych wypadkach, gdy nie analizujemy próbki, ale badamy ciągły proces spalania, którego warunki zmieniają się stale (kocioł parowy, silnik) i chodzi nam o wartości średnie w ciągu pewnego okresu czasu, wskazane jest brać gazy podczas całego okresu badania w sposób ciągły przy pomocy aspiratora, którym może być choćby kilkulitrowa szklana flaszka z dolnym tubusem, wypełniona wodą, a następnie dopiero zrobić analizę zebranego w ten sposób gazu. Tak otrzymane wyniki dadzą rzeczywiście średnią wartość spalin podczas całego okresu czerpania gazów do aspiratora. Woda zamykająca aspirator powinna być przedtem dobrze nasycona bezwodnikiem węglowym, aby nie pochłaniała go ze spalin.

W ostatnich czasach coraz powszechniej stosowane są automatyczne analizatory spalin, wyniki jednak otrzymywane przy ich pomocy mają wartość względną, i, choć stanowią doskonały materiał do kontroli palaczy, do ścisłych obliczeń i badań nie nadają się. (Patrz str. 80).

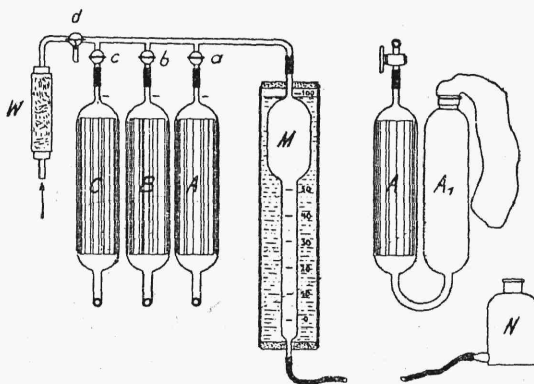
Wszystkie niemal aparaty nieautomatyczne, w których się odbywa analiza spalin, zbudowane są na tej samej zasadzie kolejnego pochłaniania poszczególnych składników, najbardziej jednak rozpowszechniony jest t. zw. aparat Orsata. Składa się on z miernicy (birety), gdzie spaliny są odmierzane, z 2—3 chłonic (pipet), zawierających odczynniki: do pochłaniania bezwodnika węglowego — ług potasowy, tlenu — kwas pyrogallusowy i tlenku węgla — amoniakalny roztwór chlorku miedzi. Sposób przyrządzania tych odczynników patrz na str. 122 i 123.

Miernica *M* (rys. 76) jest to rurka z podziałką od 0 do  $100\text{ cm}^3$ , zanurzona w cylindrze z wodą w celu złagodzenia wpływu zmian temperatury otaczającego powietrza podczas wykonywania analizy. Miernica jednym końcem, przy pośrednictwie trójprzewodowego kurka *d*, połączona jest rurką włoskowatą z dwiema lub trzema chłonicami *A*, *B*, *C*, zamkniętymi kurkami szklanymi *a*, *b*, *c*. Drugi koniec miernicy zamknięty jest przy pomocy węża gumowego i naczynia z wodą *N*. Każda chlonica wykonana jest jako dwa szklane cylindryczne naczynia połączone *A* i *A*<sub>1</sub>, z których jedno, bliższe do kurka, wypełnione jest rurkami szklanymi w celu zwię-

kszenia powierzchni zwilżonej przez odczynnik, drugie—zakończone jest balonikiem z cienkiej gumy, odcinającym połączenie jej zawartości z powietrzem, a jednocześnie, dzięki dużej zdolności balonika do wydymania się, osiąga się przez to zmniejszenie wahań ciśnienia powietrza zamkniętego w baloniku przy zmianie poziomu odczynnika. Przewód łączący miernicę z przestrzenią, skąd czerpany jest gaz do analizy, przechodzi przez filtr z waty szklanej *W*, co ma na celu oczyszczenie gazów od porywanej przez nie sadzy, która mogłaby pozatykać włoskowate rurki. Kurek *d*, który łączy miernicę z filtrem i chłonicami, jest wykonany jako trójprzewodowy, pozwalający łączyć dowolnie miernicę z chłonicami, ze zbiornikiem analizowanego gazu oraz z atmosferą.

Przebieg analizy jest następujący: przez odpowiednie nastawienie kurka *d* wytwarza się połączenie miernicy tylko z chłonicami, a przez opuszczanie flaszki *N* można ustawić poziom odczynników kolejno we wszystkich trzech chłonicach do znaku na rurkach kapilarnych pod kurkami, które się zamyka. Wówczas wykonywa się kontrolę szczelności aparatu przez zdjęcie ściskacza z rurki gumowej przy flaszce z wodą i obniżenie jej; poziom wody w miernicy nie powinien opadać, w przeciwnym razie należy wyszukać powód nieszczelności i go usunąć. Następnie przez inne ustawienie kurka *d* uzyskuje się połączenie miernicy z atmosferą, dokąd przez podnoszenie flaszki *N* z wodą usuwa się resztki gazu, znajdującego się w miernicy aż do zupełnego jej wypełnienia się wodą do znaku  $100\text{ cm}^3$ . W tym stanie aparatu można przystąpić do właściwej analizy.

Po przyłączeniu do kurka *d* gumowej lub metalowej pompki i przy odpowiednim jego nastawieniu, wypompowuje się gazy z przewodów łączących aparat z miejscem, skąd ma być wzięta próbka do analizy, więc kanałami dymowemi kotła lub pieca. Im to połączenie jest dłuższe i o większej średnicy, tem należy dłużej pompować, gdy zaś mamy pewność, że pozostałość poprzedniego gazu została już usunięta z przewodu, przekreślamy kurek *d* tak, by uzyskać połączenie miernicy z kanałem doprowadzającym do aparatu spaliny. Przy analizie spalin silników wybuchowych stosowanie pompki jest zbędne, gdyż w rurze wydychowej panuje ciśnienie wyższe od atmosferycznego.



Rys. 76.

Przez opuszczanie flaszki  $N$  wytwarzamy następnie podciśnienie w miernicy i zasysamy do niej ponad  $100\text{ cm}^3$  gazu, poczem odcinamy przy pośrednictwie kurka  $d$  połączenie z miernicą i, jeżeli analizujemy produkty bezpośrednio pobrane przez aparat z procesu ciągłego, notujemy godzinę, o której to miało miejsce; choćby analiza wykonana była znacznie później, wyniki w tym wypadku odnosić się będą do chwili, kiedy próbka została wzięta. Odmierzanie objętości gazu odbywa się w ten sposób, że przez podnoszenie flaszki  $N$  sprężamy gaz w miernicy do objętości  $100\text{ cm}^3$ , zakładamy ściskacz na wąż łączący miernicę z flaszką i, przez otwarcie przez kurek  $d$  połączenia z atmosferą, wyrównujemy ciśnienia. Otrzymujemy więc  $100\text{ cm}^3$  gazu pod ciśnieniem atmosferycznym. Aby się przekonać czy tak jest rzeczywiście, przystawiamy flaszkę z wodą  $N$  do miernicy, by poziomy wody się zrównały, a wówczas, przy zluźnianiu ściskacza na rurce gumowej, powinien poziom wskazywać na  $0\text{ cm}^3$ . Przy odczytywaniu poziomów miarodajną jest styczna do meniska.

Mając odmierzony gaz wprowadzamy go, po odpowiednim przekręceniu kurka  $d$  i otwarciu kurka  $a$  na chłonicy, do odczynnika pierwszego, którym jest ług potasowy. Parokrotne przeprowadzenie gazu do chłonicy i z powrotem zazwyczaj wystarcza do pochłonięcia całkowitej zawartości bezwodnika węglowego, poczem, po doprowadzeniu poziomu odczynnika w chłonicy do poprzedniej wysokości czyli do kreski i zamknięciu kurka, odczytujemy objętość gazu w miernicy przy zluźnianiu ściskacza i wyrównanych poziomach wody we flasce i w miernicy, to znaczy przy ciśnieniu atmosferycznym. W celu przekonania się czy bezwodnik węglowy został całkowicie pochłonięty można przeprowadzić raz jeszcze gaz do chłonicy, poczem odczytać w podobny sposób objętość gazu po tym ponownym zetknięciu z odczynnikiem. Jeżeli różnicy objętości nie będzie znaczy, że już poprzednio  $\text{CO}_2$  zostało pochłonięte całkowicie.

W ten sam sposób kolejno pochłania się tlen przez kwas pyrogallusowy, a następnie tlenek węgla—przez amoniakalny roztwór chlorku miedzi; z tą różnicą, że obydwa te odczynniki reagują dużo wolniej, więc czas potrzebny do reakcji musi być dłuższy, niż przy ługu potasowym, a kontrola zakończenia się reakcji przez powtórne odczytanie objętości jest konieczna. Świeżość odczynników i wyższa temperatura otoczenia dodatnio wpływają na szybkość pochłaniania. Świeżo przygotowane odczynniki w aparacie Orsata wystarczają przy analizie spalin: ług potasowy na 400, pyrogallol na 50, a chlorek miedzi na 500 analiz. Posiadanie jeszcze przez kwas pyrogallusowy zdolności do absorpcji tlenu można stwierdzić przez analizę powietrza, przyczem powinno być wykryte 21%  $\text{O}_2$ . Przy analizie należy chłonicę przepłókiwać odczynnikiem i gaz wprowadzać ponownie: przy bezwodniku węglowym 2—5 razy, przy tlenie 5—10, przy tlenku węgla 10—15.

Aby uniknąć błędów dodatkowych przy analizie spalin, należy rurkę

metalową, przez którą pobiera się próbki z kotła, głębiej wpuścić do kanałów i dobrze uszczelnić gliną, by wykluczyć dostęp powietrza razem ze spalinami do aparatu analizującego. Rurka nie może sięgać zbyt głęboko, gdyż mogłaby się rozpaść, a to znów mogłoby wpłynąć na zmianę składu gazu, o ile chodzi o CO.

### Przykład.

Analiza gazów spalinowych, pobranych przed zasuwą kotła parowego wodnorurkowego, opalanego węglem kamiennym na rusztach łańcuchowych (posuwnych).

Po połączeniu aparatu Orsata przy pomocy węża gumowego z żelazną rurką, wstawioną w obmurze kotła i dobrze uszczelnioną a sięgającą po za ściankę kanału, podciąga się poziomy odczynnik w chłonicach do kresek, sprawdza aparat na szczelność połączeń gumowych i kurków, usuwa przez kurek dwukanałowy pozostałe z poprzedniej analizy gazy z miernicy, ustawiając w niej poziom wody do znaku  $100\text{ cm}^3$  i zaciska ścisłacz na rurce gumowej łączącej miernicę z flaszka, poczem po przyłączeniu do kurka pompki — wysysa się gazy z przewodu dostarczającego spalin. Po zassaniu następnie do miernicy około  $105\text{ cm}^3$  gazu, zanotowaniu godziny i odczekaniu 3 minut, by woda ze ścianki miernicy ścięła, ścisła się przez podnoszenie flaszki gaz do  $100\text{ cm}^3$ , wyrównywując ciśnienie z otoczeniem i sprawdzając ponownie objętość.

Po parokrotnem wprowadzeniu gazu do chłonicy z ługiem potasowym i wyrównaniu ciśnienia z atmosferą w miernicy, odczytuje się objętość gazu, która wynosi np.  $87,7\text{ cm}^3$  czyli zawartość  $\text{CO}_2$  jest  $100 - 87,7 = 12,3\%$ . Po kilkakrotnem wprowadzeniu gazu do pyrogallolu i zmierzeniu objętości, w podobny sposób odczytuje się na miernicy poziom wody na wysokości  $81,7\text{ cm}^3$ ; po ponownem pochłonięciu gazu w pyrogallolu, objętość się zmniejszyła do  $81,4\text{ cm}^3$ , poczem raz jeszcze wprowadzony gaz do chłonicy i zpowrotem wykazuje objętość  $81,4\text{ cm}^3$ , zatem zawartość tlenu  $87,7 - 81,4 = 6,3\%$ . Podobnie przeprowadza się pochłanianie tlenku węgla, co w wyniku wykazuje jego udział np.  $0,2\%$ . W czasie więc, kiedy próbka spalin była pobierana, palenie odbywało się ze spółczynnikiem nadmiaru powietrza:

$$\lambda = \frac{21}{21 - 79 \frac{(o_2 - \frac{co}{2})}{n_2}} = \frac{21}{21 - 79 \frac{6,3 - \frac{0,2}{2}}{100 - (12,3 + 6,3 + 0,2)}} = 1,4.$$

Wykonanie analizy takiej, zależnie od wprawy i od tego czy się absorbuje także tlenek węgla, co zabiera wiele czasu, trwa 15 do 30 minut,

Po wykonaniu jednej analizy wykonywuje się w podobny sposób dalsze,

starając się zachować równe odstępy czasu, w których się próbkę pobiera, a następnie na cały okres przyjmuje się wartość średnią.

Dobrze jest ujmować wyniki analizy w tabelki, jak np.:

Godzina zassania próbki	$CO_2$		$O_2$		$CO$	
	odczytano na miernicy	zawartość procentowa ‰	odczytano na miernicy	zawartość procentowa ‰	odczytano na miernicy	zawartość procentowa ‰
11.10	88,4	11,6	80,7	7,7	80,4	0,3
11.30	89,1	10,9	80,3	8,8	80,3	0
11.50	88,8	11,2	80,7	8,1	80,6	0,1
12.10	88,0	11,0	80,0	8,0	80,0	0

#### IV. Analiza gazów przemysłowych.

Gazy spotykane w przemyśle, naturalne i sztuczne, są mieszaniną następujących składników, wydzielających przy spalaniu ciepło:

1. Etylen ( $C_2H_4$ )
2. Tlenek węgla ( $CO$ )
3. Metan ( $CH_4$ )
4. Wodór ( $H_2$ )

Pozatem są następujące składniki: tlen ( $O_2$ ), bezwodnik węglowy ( $CO_2$ ) i wreszcie azot ( $N_2$ ). W nieznacznym domieszkach znajdować się mogą w mieszaninie inne gazy (benzol, acetylen, amonjak i t. p.), lecz z punktu widzenia kalorycznego i fizycznego składniki te, wobec nieznacznego ich udziału w mieszaninie, przeważnie się pomija.

Przy analizie gazów korzystamy z właściwości niektórych jego składników, jak  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ , i  $CO$ , że dają się pochłaniać przez pewne odczynniki, a mianowicie:

a) bezwodnik węglowy pochłaniany jest przez roztwór wodorotlenku potasu  $KOH$  (ług potasowy), sporządzany w ten sposób, że rozpuszcza się jedną część wodorotlenku (w laskach) z dwiema częściami wody destylowanej. Ciężar właściwy roztworu powinien być większy od 1,27. Praktyczna zdolność pochłaniania  $CO_2$  przez taki roztwór jest  $40\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ .

b) etylen  $C_2H_4$  pochłaniany jest przez dymiący i silnie stężony kwas siarkowy lub nasycony roztwór wody bromowej. Nasycenie otrzymuje się w ten sposób, że w wodzie, która pochłaniać ma etylen, stale na dnie znajduje się parę  $\text{cm}^3$  bromu.

c) tlen  $O_2$  pochłaniany jest chętnie, między innymi, przez biały fosfor lub alkaliczny roztwór kwasu pyrogallusowego  $C_6H_3(OH)_3$ .