

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. Nasylenie 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  $C_6H_3(OH)_3$ .

Fosfor używa się w postaci cienkich lasek o grubości około 5 mm. Laski te formuje się w ten sposób, że do roztopionego w probówce, w kąpieli wodnej o temperaturze około 50° C, fosforu zanurza się rurkę szklaną o prześwicie 3 do 5 mm., zamyka wystający z wody koniec rurki palcem, wyciąga się ją i zanurza do zimnej kąpieli. Fosfor tężeje i łatwo wychodzi z rurki w postaci laski.

Alkaliczny roztwór kwasu pyrogallusowego przygotowuje się w ten sposób, że miesza się 5 gr pyrogallolu, rozpuszczonych w 15 cm<sup>3</sup> wody, ze 135 cm<sup>3</sup> nasyconego ługu potasowego. Nasycony roztwór ługu otrzymuje się w ten sposób, że rozpuszcza się 500 gr ługu w 250 gr wody.

d) tlenek węgla pochłaniany jest, choć dosyć leniwie, przez amoniakalny roztwór chlorku miedzi. Roztwór ten sporządza się w sposób następujący: 22 gr chlorku miedziowego ( $Cu Cl_2$ ), krystalicznego, rozpuszcza się w 100 do 200 gr stężonego kwasu solnego, poczem wlewa się do kolby, zawierającej znaczną ilość kawałków siatki miedzianej. Skoro płyn po kilkunastu godzinach odbarwi się, wlewa się go do 2-ch litrów wody, ciecz ponad osadem odlewa się, a osad przenosi się do flaszki, poczem rozpuszcza się go zupełnie w dolanym stężonym amoniaku w ilości około 50 gr, poczem otrzymany niebieski płyn rozcieńcza się wodą do 200 cm<sup>3</sup> objętości. Tak otrzymany odczynnik pochłania tlenek węgla w sposób powolny i odwracalny, stąd, o ile to jest możliwe, unikamy tej metody oznaczania CO.

Pozostałe ważne gazy, które mogą wchodzić w skład mieszaniny gazowej, a mianowicie  $CH_4$ ,  $H_2$  i  $N_2$  nie dają się oznaczyć przez pochłanianie, objętościową obecność ich stwierdzamy metodą t. zw. spalania. Ponieważ przy pomocy tej metody można uzyskać trzy równania, więc wyznaczyć trzy składniki, a przeto w tych wypadkach zamiast oznaczania tlenku węgla przez pochłanianie, oznaczyć go można również przez spalanie, gdyż czwarty składnik — azot, w reakcji udziału nie bierze i pozostaje jako reszta.

Metoda spalania polega na następującym rozumowaniu: do spalania używamy gazu badanego o objętości  $V$ , składającego się z  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$  oraz potrzebnego do spalania powietrza o objętości, przypuśćmy,  $p$ , przyczem skład tego powietrza jest jak wiadomo  $p = o + n$ , zaś  $o = 0,209p$ . Objętość tej mieszaniny zatem:

$$V + p = h_2 + ch_4 + co + n_2 + (o + n)$$

Po spalaniu jej przez przepuszczenie iskry elektrycznej, objętość ta zmieni się, powstanie para wodna o objętości  $h_2o$ , bezwodnik węglowy  $k$ , a pozatem będzie tam tlenu w nadmiarze  $o$ , oraz azot badanego gazu  $n_2$  i azot powietrza  $n$  czyli

$$V_s = h_2o + k + n_2 + o + n$$

Dającą się zmierzyć różnica tych dwóch objętości  $C$ , t. zw. kontrakcja będzie

$$C = (V + p) - V_s = h_2 + (o - o_r),$$

gdyż każdej drobinie metanu i tlenku węgla odpowie po spaleniu po jednej drobinie bezwodnika, a zabraknie tlenu, który wszedł w reakcję ( $o - o_r$ ) oraz wodoru, który po spaleniu skroplił się jako para wodna.

Ilość tlenu  $o_z$  jaka została podczas spalania związana ( $o - o_r$ ) da się wyrazić przez:

$$(o - o_r) = 0,209p - o_r = o_z$$

a wstawiając to wyrażenie do równania kontrakcji otrzymamy:

$$C = h_2 + (o - o_r) = h_2 + o_z$$

zaś

$$h_2 = C - o_z$$

Każda drobina metanu i tlenku węgla wytworzyły po jednej drobinie bezwodnika węglowego, więc

$$k = ch_4 + co.$$

Oznaczając wreszcie kontrakcję szczegółowo dla wszystkich trzech palnych składników naszej próbki, t. j. dla  $h_2$ , która wynosi  $3/2 h_2$ , dla  $ch_4$  —  $2 ch_4$  i dla  $co$  —  $1/2 co$ , otrzymamy nowe równanie, jako wyrażenie na całkowitą kontrakcję, równą sumie kontrakcji szczególnych:

$$C = 3/2 h_2 + 2 ch_4 + 1/2 co.$$

Z tych trzech równań możemy obliczyć wszystkie trzy niewiadome, więc

$$h_2 = C - o_z \qquad ch_4 = o_z - \frac{c + k}{3} \qquad co = k - ch_4$$

gdzie, po drugiej stronie znaku równania, wszystkie wielkości są znane.

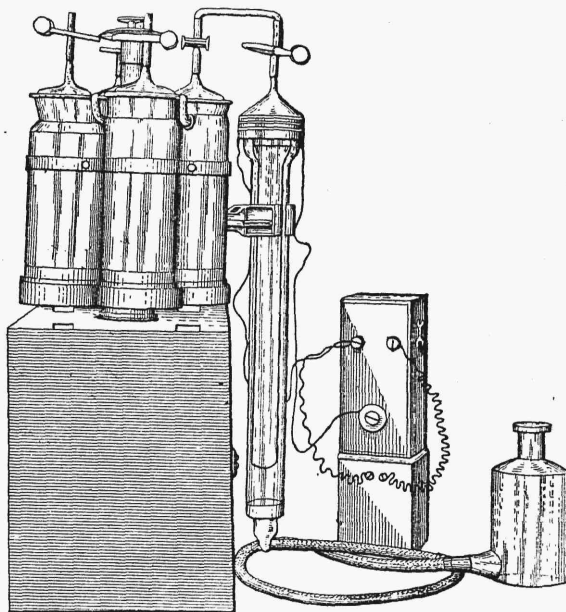
Zawartość azotu znajdziemy ze związku:

$$n_2 = V - (h_2 + ch_4 + co).$$

Analiza techniczna gazu oparta na tej zasadzie może być przeprowadzona przy pomocy różnych odmian aparatów, które jednak składają się zawsze z dwóch istotnych części: miernicy (birety), w której odmierzamy objętości gazu podczas analizy i chłonic (pipet), w których znajdują się odczynniki i w których odbywa się pochłanianie. Spalanie odbywa się w chłonicy albo w miernicy.

W zagadnieniach związanych z techniką maszynową ogromną rolę

gra łatwość przeprowadzenia pomiaru, choćby kosztem zwiększenia granic możliwego błędu, stąd nader odpowiednim się okazał do technicznej analizy gazów przemysłowych w maszynowniach aparat, którego pomysł wyszedł z fabryki silników gazowych w Deutz, a to dzięki prostocie jego urządzenia, łatwej przenośności i małej wrażliwości na uszkodzenia. Aparat ten, przy pomocy kilku ruchów dających się wyjąć z lekkiej skrzyneczki i na niej zmontować, składa się, jak wspomniałem, z miernicy czyli rurki o pojemności 50 lub 100  $\text{cm}^3$  oraz z czterech chłonic, dających się obracać dokoła swej osi, a więc i kolejno łączyć z miernicą (rys. 77).



Rys. 77.

Miernica właściwa *B* (rys. 78) z podziałką na 100  $\text{cm}^3$  umieszczona jest w szklanym cylindrze *M*, wypełnionym wodą, dzięki czemu może być utrzymana stała temperatura podczas wykonywania analizy, oraz posiada w górnej swej części dwie końcówki platynowe, które połączone z cewką indukcyjną dają iskrę, wystarczającą do zapalenia gazu. Górna część miernicy zakończona jest rurką włoskową, dolna zamknięta wodą, znajdującą się w węży gumowym ze ściskaczem i odpowiedniej flaszce.

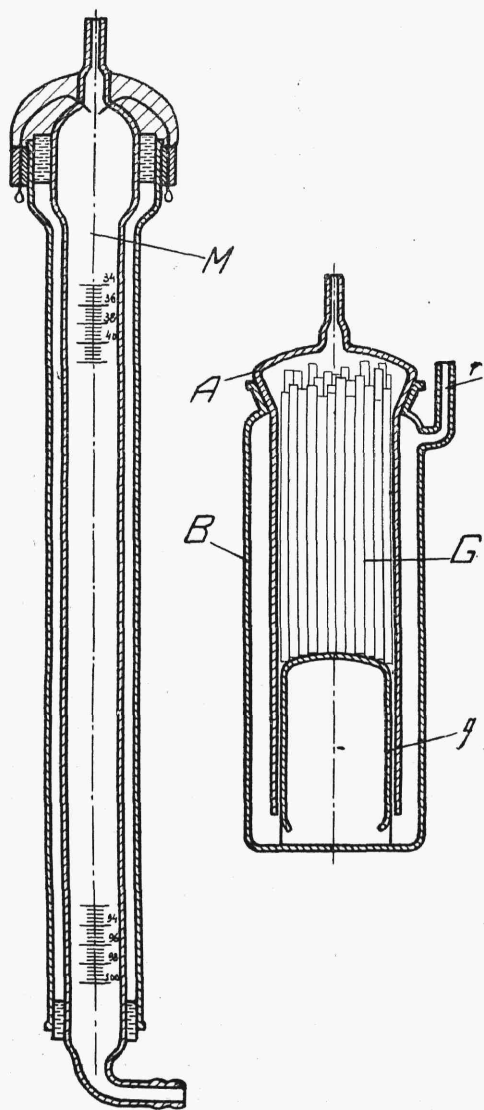
Chłonic, umieszczone w obracalnej dokoła swej osi oprawce, składają się z dwóch naczyń *A* i *B* (rys. 78), tworzących dzwonowe zamknięcie. Wewnątrz znajdują się rurki szklane *G*, mające zwiększyć powierzchnię zwilżoną, lub laski fosforu oparte na podstawce *g*. W celu wyrównania ciśnień przy zmianie poziomu cieczy, w chłonicy znajduje się rurka *r*. O ile zamiast fosforu miałyby być użyte do pochłaniania tlenu pyrogallol, na tę rurkę należy nasadzić cienki pęcherzyk gumowy, aby uchronić odczynnik od wpływu powietrza atmosferycznego.

W pierwszym naczyniu pochłania się bezwodnik węglowy przy pomocy ługu potasowego, w drugim — t. zw. ciężkie węglowodory przy pomocy dymiącego kwasu siarkowego lub wody bromowej, w trzecim —

tlen przez spalanie białego fosforu, w czwartym znajduje się roztwór soli kuchennej i służy ono jako zbiornik do przechowywania gazu podczas analizy.

Przebieg analizy jest następujący: miernicę, przez podnoszenie flaszki przy zluźnianym ściskaczu na węży gumowym, wypełnia się wodą i zamyka ściskacz na górnej części miernicy. Po połączeniu jej przy pomocy węży gumowego z przewodem gazowym lub zbiornikiem, zawierającym gaz, który ma być zbadany, luzuje się obydwa ściskacze i przez opuszczanie flaszki z wodą wypełnia się miernicę gazem do objętości  $103-104\text{ cm}^3$ , poczem ściskacz zamyka się i połączenie ze zbiornikiem gazu rozłącza. Przed wzięciem próbki gazu czyli przed połączeniem z miernicą należy z przewodu łączącego usunąć powietrze przez puszczenie przezeń strumienia gazu.

Próbka gazu w miernicy zostaje przez podnoszenie flaszki sprężona do  $100\text{ cm}^3$ , wówczas zamyka się ściskacz na rurce gumowej przed flaszką a odmyka na chwilę górny, dzięki czemu następuje wyrównanie ciśnień z atmosferą. Po zamknięciu tego ściskacza, otwarciu — przed flaszką, podniesieniu flaszki tak, by oba poziomy się zrównały, powinny one odpowiadać na podziałce miernicy  $100\text{ cm}^3$ . Jeżeli jest mniej, należy próbkę pobrać ponownie, jeżeli jest więcej — sprężyć ją raz jeszcze i wyrównać ciśnienia jak poprzednio. Przed każdym odczy-



Rys. 78.

taniem objętości na podziałce należy wyczekać 3 minuty, by woda ściekła ze ścianek miernicy.

Po całkowitem napełnieniu wszystkich chłonic do znaku na górnej rurce włoskowatej wprowadza się gaz z miernicy kolejno do trzech chłonic przy pośrednictwie wstawionych, krótkich szklanych kolanek z rurki włoskowatej. Odbywa się to w ten sposób, że przez odmykanie ściskacza na rurce włoskowatej jedną ręką, a podnoszenie flaszki z wodą do góry drugą, gaz zostaje całkowicie przeprowadzony do chłonicy, a następnie po pewnym czasie przez opuszczanie flaszki przepędza się gaz do miernicy z powrotem, aby poziom odczynnika w chłonicy wrócił do poprzedniej wysokości czyli do znaku.

Po zamknięciu ściskacza i ustawieniu poziomu we flaszce i miernicy do jednej wysokości, odczytuje się objętość gazu po pochłonięciu, różnica ze stanem poprzednim daje ilość gazu, na którą działał dany odczynnik. Czas pozostawiania gazu w chłonicy z ługiem potasowym, z wodą bromową lub dymiącym kwasem siarkowym wynosi około 1 minuty, natomiast w fosforze należy gaz trzymać około 3 minut. W celu przekonania się czy pochłonięcie było zupełne należy czynność tę ponowić, a zgodność dwóch odczytów będzie dowodem, że dalsze wprowadzanie w zetknięcie gazu z odczynnikami jest bezcelowe. Po pochłonięciu ciężkich węglowodorów należy gaz sprowadzić (do chłonicy z ługiem, aby pochłoniąć zabrane podczas absorpcji pary kwasu siarkowego lub bromu i wówczas dopiero odczytać objętość pozostałego gazu. Jak poprzednio było wspomniane, przed każdym odczytaniem objętości na miernicy należy czekać 3 minuty, aby woda ściekła z jej ścianek.

W ten sposób znalezione zostaną w mieszaninie gazowej objętościowe udziały następujących składników: bezwodnika węglowego, t. zw. ciężkich węglowodorów i tlenu. Ten porządek pochłaniania musi być zachowany. Pozostałą ilość gazu przeprowadza się do czwartej chłonicy z roztworem soli kuchennej.

Następnie zasysa się do miernicy 40 do 80  $\text{cm}^3$  powietrza, zależnie od składu pozostałej mieszaniny, aby uzyskać jej zupełne spalanie, łączy się miernicę z chłonicą, w której mieści się nie pochłonięta reszta gazu i, przez wywołanie depresji w miernicy, wprowadza do niej ostrożnie z chłonicy, do której nie powinno się podczas tego dostać powietrze, tyle gazu, by spalanie było dobre, w każdym razie, by razem ze znajdującym się już tam powietrzem nie było tam więcej jak 100  $\text{cm}^3$ . Po wyrównaniu ciśnienia w miernicy przez podniesienie flaszki i odczytanie objętości gazu i powietrza, znajdujemy ilość zassanego gazu. Następnie po odłączeniu od przyrządu miernicy i zamknięciu jej na obu końcach ściskaczami, należy zawartość jej przez kołysanie dokładnie wymieszać. Po ponownym przymocowaniu miernicy i przyłączeniu jej końcówek platynowych do wtórnego uzwojenia cewki indukcyjnej (rys. 77), włącza się do uzwojenia

pierwszorzędnego prąd elektryczny z akumulatora lub t. p., wywołując iskrę w miernicy, a w następstwie tego spalanie się mieszaniny.

Po spaleniu wyznacza się objętość spalin a zatem i kontrakcję  $C$ , jako różnicę objętości przed i po spaleniu, poczem w sposób poprzednio opisany, oznacza się przez pochłanianie w chłonicach ilość powstałego bezwodnika węglowego  $k$  oraz pozostałość tlenu, jako nadmiar,  $o_r$ . Otrzymane wartości pozwalają obliczyć z podanych wyżej związków zawartości objętościowe poszczególnych składników spalanej próbki, a mianowicie  $h_2$ ,  $ch_4$ ,  $co$  i  $n_2$ , przyczem wartość  $o_z = 0,209 p - o_r$ .

Ponieważ z mieszaniny pozostałej po absorpcji o objętości  $V$  do spalania użyto tylko  $v$ , zatem objętości składników zawarte w tej mieszaninie będą  $\frac{V}{v}$  razy większe, czyli

$$H_2 = \frac{V}{v} h_2 \quad CH_4 = \frac{V}{v} ch_4 \quad CO = \frac{V}{v} co$$

$$\text{zaś} \quad N_2 = 100 - (CO_2 + C_n H_{2n} + O_2 + H_2 + CH_4 + CO).$$

Spalanie należy przeprowadzić dwukrotnie w celu przekonania się o ściłości wyników.

### Przykład.

#### Analiza gazu świetlnego.

Warszawa, d. 24.XII 1924.

Po napełnieniu miernicy gazem, sprężeniu do  $100 \text{ cm}^3$ , wyrównaniu ciśnień i sprawdzeniu, że rzeczywiście w miernicy jest  $100 \text{ cm}^3$ , wprowadzamy go kolejno do chłonic, w których poprzednio doprowadzone były poziomy odczynników do znaku, i otrzymujemy następujące wyniki:

po pochłonięciu	$CO_2$	objętość wynosi	$93,6 \text{ cm}^3$	czyli udział	6,4%
"	"	$C_n H_{2n}$	"	"	92,3 $\text{cm}^3$ " " 1,3%
"	"	$O_2$	"	"	90,0 $\text{cm}^3$ " " 2,3%

Pozostałą ilość  $90 \text{ cm}^3$  umieszcza się w chłonicy z roztworem soli kuchennej.

Do spalenia zassano powietrza  $p = 80 \text{ cm}^3$   
i z pozostałej mieszaniny — gazu  $v = 20 \text{ cm}^3$ .

Po wymieszaniu i spaleniu objętość  $V = 77,7 \text{ cm}^3$ , więc kontrakcja  
 $C = 100 - 77,7 = 22,3 \text{ cm}^3$ .

Zawartość bezwodnika w spalinach  $k = 5,2 \text{ cm}^3$   
" tlenu " "  $o_r = 4,6 \text{ cm}^3$ ,

stąd obliczając najpierw  $o_z = 0,209 p - o_r = 12,12 \text{ cm}^3$ , otrzymamy:

$$h_2 = 22,3 - 12,12 = 10,18 \text{ cm}^3$$

$$ch_4 = 12,12 - \frac{5,2 + 22,3}{3} = 2,95 \text{ cm}^3$$

$$co = 5,2 - 2,95 = 2,25 \text{ cm}^3,$$

więc procentowy skład gazu przy  $V/v = 90/20 = 4,5$ :

$$H_2 = 10,18 \cdot 4,5 = 46 \text{ cm}^3 \quad - \quad 46 \%$$

$$CH_4 = 2,95 \cdot 4,5 = 13,3 \text{ cm}^3 \quad - \quad 13,3\%$$

$$CO = 2,25 \cdot 4,5 = 10,1 \text{ cm}^3 \quad - \quad 10,1\%$$

zaś poprzednio znaleziono drogą pochłaniania:

$$CO_2 - 6,4 \text{ cm}^3 \quad - \quad 6,4 \%$$

$$C_nH_{2n} - 1,3 \text{ cm}^3 \quad - \quad 1,3 \%$$

$$O_2 - 2,3 \text{ cm}^3 \quad - \quad 2,3 \%$$

$$N_2 - 20,6 \text{ cm}^3 \quad - \quad 20,6 \%$$

$$\text{Razem} \quad 100 \text{ cm}^3 \quad - \quad 100 \%$$

## V. Oznaczanie wartości opałowej gazu.

Pod wartością opałową gazu rozumieć należy tę ilość ciepła, jaka się wydzieli przy zupełnem spalaniu  $1 \text{ m}^3$  gazu. O ile spaliny mają temperaturę niższą od  $100^\circ C$ , to jest taką, przy której obecna w spalinach, jako produkt spalania się wodoru, para wodna jest w stanie skroplonym, to tak oznaczona wartość opałowa nosi nazwę teoretycznej lub górnej. Natomiast, gdy spaliny uchodzą z temperaturą wyższą od  $100^\circ C$ , a więc gdy para w nich zawarta nie skropli się i nie odda swego ciepła parowania, unosząc je ze sobą, ilość ciepła wydzielonego przy spalaniu w tych warunkach  $1 \text{ m}^3$  gazu zwie się wartością opałową użyteczną lub dolną. Objętość gazu dawniej odnoszono do  $760 \text{ mm Hg}$  i  $0^\circ C$ , dziś w technice odnosi się do t. zw. stanu normalnego czyli do ciśnienia  $1 \text{ at}$  i  $15^\circ C$ .

Oznaczanie wartości opałowej gazu przemysłowego, a więc mieszaniny gazów, może być dokonane przez zsumowanie wartości opałowej składników  $1 \text{ m}^3$ , więc, jeżeli objętościowe udziały poszczególnych składników nazwiemy przez  $u_i$ , zaś odpowiadające im wartości opałowe przez  $W_i$ , wartość gazu przemysłowego o  $n$  składnikach wyrazi się:

$$W = \sum_{i=1}^n (u_i W_i) \text{ kal/m}^3.$$