

M E T A N

MIESIĘCZNIK DLA SPRAW PRZEMYSŁU GAZU ZIEMNEGO,
WYDAWANY STARANIEM „METANU“, SP. Z. O. O. WE LWOWIE

NR. 3.

LWÓW, MARZEC 1918.

ROCZNIK II.

REDAKTOR: DR KAZIMIERZ KLING.

TREŚĆ: Nr. 3.: Dr. Kling i Z. Dobijanka: Badania chemiczne gazów ziemnych, str. 25. — Dr. W. Dominik: Nowe urządzenia dla destylacji teru firmy Julius Pintsch A. G. (Dokończenie), str. 31. — Produkcya gazu ziemnego w okręgu borysławsko-tustanowickim za miesiąc marzec 1918, str. 35. — Wiadomości bieżące, str. 36.

DR. K. KLING I Z. DOBIJANKA.

BADANIA CHEMICZNE GAZÓW ZIEMNYCH.

(Die chemische Untersuchungen der Erdgase. — Chemical analysis of natural gases).

(SPRAWOZDANIE Z LABORATORYUM DOŚWIADCZALNEGO „METANU“).

O ile obce gazy ziemne są mniej lub więcej zbadane, o tyle brak nam prawie zupełnie prac w tym kierunku nad naszymi podkarpackimi gazami.

Toteż jako jedno z pierwszych zadań naszego laboratoryum doświadczalnego postawiliśmy sobie sprawę badania naszych gazów ziemnych, ważnych tak ze względu technicznego ich użycia, jak też i ze względów fizyograficznych naszego surowca.

Zaznaczyć należy, że ściśle analizy gazów ziemnych należą do trudniejszych działów analizy gazowej i wymagają osobnych metod i urządzeń, chcąc im zapewnić pożądaną dokładność. Specyalne urządzenie naszego laboratoryum do powyższych celów przyspieszyło zamówienie większej ilości analiz gazu ziemnego przez „Zakład dla badania gazów ziemnych“, pozostający pod kierownictwem inż. Władysława Szaynoka, powstały przed paru miesiącami z materyalnem poparciem Centrali krajowej dla gospodarczej odbudowy Galicyi.

O pobieraniu prób gazów ziemnych.

Pierwszym zasadniczym warunkiem należytego zbadania gazów w ogólności, a przedewszystkiem gazów ziemnych, jest racjonalne pobranie prób.

Pod tym względem różnią się prace analityczne z tego działu od prac z innych dziedzin analizy chemiczno-technicznej. O ile tam pobierać mogą próby materiałów do badania chemicznego częstokroć ludzie niefachowi, bez wszelkiej instrukcji lub wedle pewnego prostego szablonu, odnoszącego się do racjonalnego pobrania próby, tutaj jest rzeczą wskazaną, aby próby gazowe pobierał sam analityk, a już rzeczą nieodzowną człowiek fachowy, zdający sobie należycie sprawę z ważności swej czynności, od której zależy cały tok późniejszej a bardzo żmudnej i kosztownej pracy z laboratorium, z której wyników ma się niekiedy wyciągać daleko idące wnioski tak w kierunku fizyograficznym, jak technicznym.

Pomijając już trudności oceny czasu kiedy naczynie bezbarwnym i prawie bezwonnym gazem jest ponad wszelką wątpliwość napełnione, należy pilnie baczyć, aby skład pobranego gazu odpowiadał faktycznemu średniemu składowi gazu, wypływającego ze szybu. Pod tym względem drażliwe są przede wszystkim gazy t. zw. mokre, t. j. gazolinowe. Ponieważ gazy te obok gazów „trwałych“ jak metanu zawierają też, w formie par nasyconych, wyższe jego homologi, dochodzące niekiedy do hexanu, heptanu a może i następnych, są one niezwykle czułe na zmiany warunków ciśnienia i temperatury. Zmiany tych warunków wpływają w wysokim stopniu na stan równowagi mieszanin par nasyconych, co wyraża się skropleniem lub wyparowaniem, zwłaszcza wyżej wrzących składników. Jeżeli zatem weźmiemy przykład szybu zamkniętego, którego gaz znajduje się pod dużym ciśnieniem, to może się zdarzyć, że w przewodach głowicy, rurociągu i t. p. mogą być pewne składniki skroplone, które zaraz po otwarciu kurka przechodzą w stan pary, zmieniając skład próby w sposób nierzetelny, nieodpowiadający średniemu składowi gazu, stale wypływającego ze szybu. Częste badanie takiego gazu w różnych warunkach ciśnienia i różnie intensywnej jego produkcji jest najlepszą drogą do zorientowania się w rzeczywistym jego składzie i użyteczności technicznej.

Niezwykle też ważną rzeczą przy pobieraniu prób gazów ziemnych, zwłaszcza gazolinowych, jest użycie należycie oczyszczonych przewodów pomocniczych do doprowadzania gazu z otworu próbnego do naczynia analitycznego, i zupełne uwolnienie go od resztek gazoliny z poprzedniego pobierania prób. Węglowodory gazolinowe bowiem niezwykle uporczywie adsorbują się do ścian naczyń, a zwłaszcza o powierzchni chropowatej n. p. przewodów, naczyń żelaznych rdzą pokrytych i t. p., jakoteż rozpuszczają się w przewodach kauczukowych, z których dopiero po dłuższym czasie i energicznym przewietrzaniu dają się od nich całkowicie uwolnić. Na tę okoliczność należy baczną zwrócić uwagę zwłaszcza, gdy pobieranie prób z różnych źródeł odbywa się bezpośrednio lub z niedługimi przerwami w czasie. Wskazaną też rzeczą jest przedmuchiwanie należyte przewodów i samych naczyń, ewentualnie przy równoczesnym lekkim ich ogrzewaniu.

Szereg innych ostrożności, które niejednokrotnie wynikają z lokalnych warunków przy danym poborze próby, zostawić należy uznaniu samego fachowca pobierającego próbę, który podczas całej czynności musi mieć na oku ważność zadania, aby pobrana przez niego jednolita próba jak najlepiej odpowiadała składem swym średniemu składowi gazu w tych warunkach, jaki tenże wypływałby z ziemi samorzutnie przez czas dłuższy i w tej formie mógłby być zużywany do technicznej przeróbki.

Drugą ważną troską analityka jest zapewnienie, aby należycie na miejscu pobraną próbę gazu w tym samym stanie jakościowego i ilościowego składu, w jakim została pobrana doszła do laboratorium i dotrwała w tym stanie aż do czasu kiedy znajdzie się na stole analitycznym, co niejednokrotnie z konieczności nie może nastąpić bezpośrednio po jej nadejściu.

I tutaj jest pole dla praktycznych wskazówek szczegółowych w jakie naczynia pobierać gazy i w jaki sposób je nimi napełniać, chcąc zadość uczynić wymogom powyżej wyluszczone.

Do celów wyjątkowo dokładnego zbadania gazów najodpowiedniejszą może być metoda używana przy ścisłej analizie gazowej, polegająca na pobieraniu prób w naczynia szklane poprzednio pompą rtęciową wyewakuowane do ciśnienia mniejszego niż $0,001 \text{ mm Hg}$ i następnie zatopione (metoda próżniowa). Tego rodzaju próżne naczynia umieszcza się w atmosferze gazu i przez odłamanie automatyczne zatopionego wyrostka szklanego i następne automatyczne zanurzenie go w naczynku z rtęcią zatapia się powtórnie na miejscu w przewężeniu specjalnie konstrukcyjnie przewidzianem. Jakkolwiek tego rodzaju pobranie próby gazowej daje najwięcej gwarancji jednolitego pobrania próby i przechowania jej bez zmiany nawet przez czas bardzo długi, to jednak jako nader żmudne i wymagające wielkiej wprawy eksperymentatora, a niekiedy niedające się zastosować do danego źródła gazu, nie jest praktyczne do celów analizy technicznej, zwłaszcza gazów ziemnych.

To też napełnianie naczyń próbnych w analizie technicznej odbywa się zazwyczaj albo przez wydmuchanie nadmiarem gazu (metoda przez wydmuchanie), lub przez wessanie go do naczyń na miejsce cieczy, którą poprzednio napełniło się naczynie (metoda aspiratorowa).

Obie metody mają — jak zwykle — swoje dobre i złe strony. Dobrą stroną metody przez wydmuchanie jest możliwość napełnienia naczynia „na sucho“ bez potrzeby zwilżania jego ścian; nie ma się natomiast wskaźnika, kiedy naczynie jest w zupełności wypełnione gazem o składzie źródła. Trzeba też empirycznych wskazówek jak długo ma się odbywać wydmuchanie.

Metoda aspiratorowa pozwala wprawdzie na szybkie i oszczędne napełnienie badanym gazem naczynia analitycznego, pociąga jednak za sobą zwilżenie naczyń cieczą aspiratorową, która może reagować ze składnikami badanego gazu. Metoda ta jest zatem nieodpowiednią tam, gdzie zachodzi

potrzeba dłuższego przechowywania prób analitycznych. Użycie rtęci jako cieczy uchylałoby wprawdzie powyższe niedogodności, powodowałoby jednak nowe, wynikające z trudności operowania rtęcią, zwłaszcza na miejscu obok źródła. O ile jednak używa się tej metody, wskazaniem jest przynajmniej użycie cieczy takiej, jak nasyconych roztworów soli, gliceryny i t. p., gdyż użycie wody nie daje żadnej gwarancji stałości składu próby, wzięwszy pod uwagę wcale pokażne współczynniki absorpcji niektórych składników gazowych.

Do celów analizy chemiczno-technicznej gazów ziemnych przemawiają argumenty raczej za metodami przez wydmuchanie na sucho. Co do materiału naczyń, z którego mają one być sporządzone, musimy na podstawie własnych doświadczeń (patrz niżej) twierdzić, że użycie metalu, a zwłaszcza żelaza jest nieodpowiednie. Pomijając okoliczność, że metalowe kurki przelotne nie są zazwyczaj szczelne, należy przede wszystkim podnieść okoliczność, że: 1-o. metale a zwłaszcza żelazo z łatwością wiąże tlen ewentualnie bezwodnik węglowy, 2-o. utlenione powierzchnie metalu zaśniedziałe lub zardzewiałe adsorbują w wysokim stopniu niektóre składniki gazowe (n. p. pary węglowodorów gazolinowych).

Używanie baniek żelaznych opatrzonych dwoma kurkami metalowymi, jakie spotykamy w naszym przemyśle gazowym, może być w ostateczności tylko możliwe wtedy, gdy analiza gazowa odbywa się bezpośrednio po pobraniu próby.

Jedynym budzącym zaufanie materiałem do celów analizy gazowej jest niewątpliwie szkło w formie naczyń opatrzonych w szczelnie szlifowane kurki, jedyną cieczą do wypierania gazów jest rtęć posiadająca wobec wszystkich gazów współczynnik absorpcji praktycznie równający się zeru.

Poddawszy zatem należytej i ścisłej krytyce wszelkie argumenty w odniesieniu do metod pobierania prób gazowych i na podstawie wyników własnych badań, zaproponowaliśmy „Zakładowi dla badania gazów ziemnych“ poniżej szczegółowo przedstawione sposoby racjonalnego pobierania większych ilości prób gazowych, oraz zajęliśmy się konstrukcją odpowiadających temu celowi przyrządów. Jakkolwiek nadają się one do celów wszechstronniejszych, pobierania prób wszelkich rodzajów gazów ze źródeł oddalonych od pracowni analitycznej, to jednak przystosowane są specjalnie do celów badań gazów ziemnych.

W zasadzie nie różnią się one od znanych w gazowej analizie technicznej przyrządów, przystosowanie ich jednak do powyżej wymienionego użytku polegało na celowym przewidzeniu szczegółów konstrukcji, wymiarów i t. p., jakoteż na wygodnym ich zestawieniu.

Napełnianie naczyń u źródła odbywa się przez wydmuchanie, wypieranie natomiast gazów w laboratorium przy pomocy rtęci.

Same naczynia szklane są to wydłużone cylindry z dwoma kurkami kapilarnymi zestawione po sześć w garnitury przeznaczone do pobrania równoczesnego próby gazu z jednego szybu. O ile zazwyczaj używa się

w analizie podobnych naczyń o pojemności 100—200 cm^3 , zdecydowaliśmy ich objętość większą, dochodzącą do 500 cm^3 , a to w tym celu, aby z jednej rurki można od razu czerpać gaz do kilku analiz spalinowych licząc na analizy rezerwowe i aby do oznaczeń gazoliny metodą kondensacyjną¹⁾ można użyć całej zawartości półlitrowej rurki do wykroplenia; ta ilość okazała się bowiem wystarczającą. Górną granicę objętości rurki, wynoszącą *ca 1/2 L* przyjęto z tego względu, że operowanie z większą ilością rtęci ponad 6 do 7 kg nie jest wskazane ze względu na wytrzymałość naczyń.

Naczynia zamówiono ze specjalnem żądaniem, aby szkło użyte było należycie grube, wytrzymujące operowanie z rtęcią.

Na obu końcach naczyń znajdują się kurki należycie przyszlifowane. Wyloty kurków posiadają grube kapilary 4 (ryc. 1. str. 30) o średnicy otworu 2 do 2,5 mm, przyczem trzpień kurka posiada również tę samą średnicę, aby nie tłumil strumienia gazu. Wielkość średnicy kapilary jest już wystarczająco duża, aby wygodnie i szybko przedmuchiwać naczynia, natomiast wystarczająco mała, aby umożliwić wypełnienie jej rtęcią bez obawy wypłynięcia (korzystając z kohezji rtęci) nawet, gdy naczynie się odwróci. Jest to potrzebne, aby przeszkodzić dostaniu się powietrza do kapilary przy zamkniętym kurku wówczas, gdy wypiera się zawartość naczynia rtęcią w pracowni.

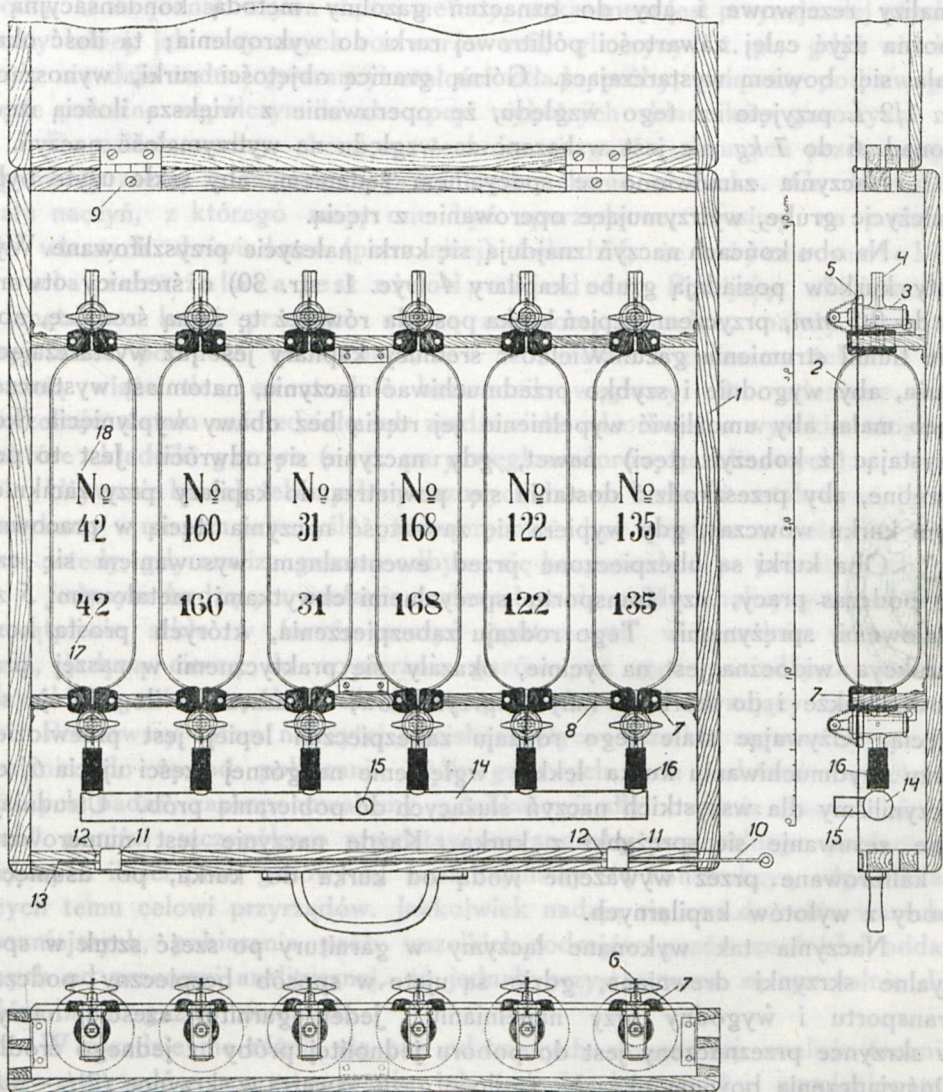
Oba kurki są ubezpieczone przed ewentualnem wysuwaniem się czy to podczas pracy, czy transportu specjalnemi chwytkami metalowemi 5 ze stalowemi sprężynami. Tego rodzaju zabezpieczenia, których prosta konstrukcja widoczna jest na rycinie, okazały się praktycznemi w naszej pracowni także i do kurków innych przyrządów, zwłaszcza o ile operuje się rtęcią. Używając stale tego rodzaju zabezpieczeń lepiej jest przewidzieć przy wydmuchiwanu kurka lekkie wgłębienie na górnej części ujęcia 6, co uczyniliśmy dla wszystkich naczyń służących do pobierania prób. Utrudniają one zesuwanie się sprężynki z kurka. Każde naczynie jest numerowane i kalibrowane przez wyważenie wodą od kurka do kurka, po usunięciu wody z wylotów kapilarnych.

Naczynia tak wykonane łączymy w garnitury po sześć sztuk w specjalne skrzynki drewniane, gdzie są ujęte w sposób bezpieczny podczas transportu i wygodny przy napełnianiu. Jeden garnitur sześciu naczyń w skrzynce przeznaczony jest do poboru jednolitej próby z jednego źródła. Doświadczenia bowiem okazały, że ilość gazu zawarta w skrzynce ($2\frac{1}{2}$ —3 L) wystarcza w zupełności do wykonania racjonalnej analizy technicznej gazu ziemnego, składającej się z podwójnych oznaczeń gęstości, gazoliny, analizy spalinowej i ewentualnie oznaczenia eksperymentalnego wartości opałowej.

W ilości tej przewidziane są też rezerwy gazu na wypadek nieudania się analizy.

¹⁾ K. Kling. „Metan“ 1. (1917) str. 3.

O ile ma się zamiar badać gaz specjalnie dokładnie, wykonywać n. p. niektóre badania jakościowe na ślady składników, jak na CO , H_2 ,



Ryc. 1.

wówczas napełnia się tym samym gazem równocześnie 2, 3 lub więcej skrzynek, łącząc je równolegle przy pomocy odpowiednich przewodów rozdzielczych.

(Ciąg dalszy nastąpi).