

M E T A N

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

NR. 4.

LWÓW, KWIECIEŃ 1918.

ROCZNIK II.

REDAKTOR: DR. KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 4.: Dr. K. Kling i Z. Dobijanka: Badania chemiczne gazów ziemnych, str. 37. (Ciąg dalszy).

DR. K. KLING I Z. DOBIJANKA.

BADANIA CHEMICZNE GAZÓW ZIEMNYCH.

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

(SPRAWOZDANIE Z LABORATORYUM DOŚWIADCZALNEGO „METANU“).

(Ciąg dalszy).

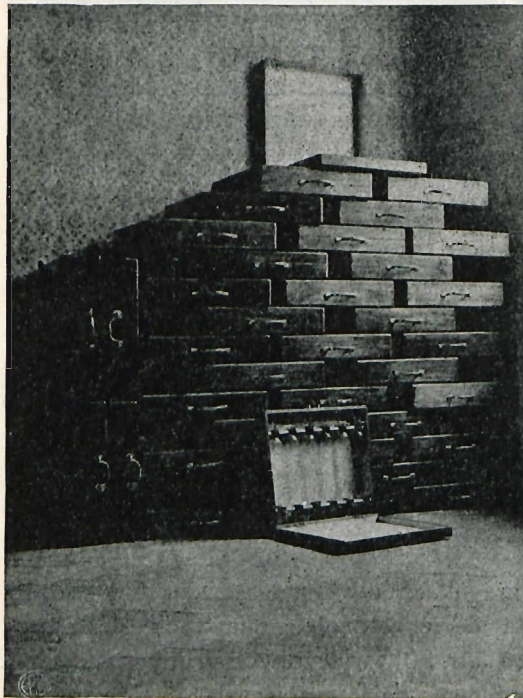
Konstrukcję ujęcia naczyń w skrzynkach udało się rozwiązać w sposób prosty, polegający na tem, że chwyta się je w dwóch miejscach obok kurków w otwory dwóch listewek 8 (ryc. 1. str. 30), wyłożonych grubym filcem 7. Szczęki drewniane wycięte pokryte filcem dają wystarczającą sprężystość, gruby filc natomiast, wystający na 2—3 mm ponad powierzchnię listewki należytą gwarancję ubezpieczenia przed bezpośredniem stykaniem się szkła z drzewem.

Skrzynka 1, o wymiarach $460 \times 460 \times 100$ mm, sporządzona z drzewa suchego, opatrzona jest prostem a trwałem zamknięciem, dającym się łatwo plombować. Wzdłuż listewki dolnej, przedniej części skrzynki biegnie rowek, w którym suwa się drut stalowy 10 2,5 mm gruby. Gdy skrzynkę przymkniemy i zasuwamy drut, musi przechodzić on w dwóch miejscach przez żelazne uszka z otworami, złączone z wierzchem skrzynki, wchodzące w zagłębienia 12. Klamry 11, umocowane do dolnej części skrzynki wiążą należyte drut ze skrzynką. Mały otworek u końca zatyczki z drutu 13 umożliwia przeciągnięcie plomby po zamknięciu skrzynki.

Zawiasy kątowe 9 umożliwiają zupełnie otwarcie skrzynki „na płasko“, wygodne przy pobieraniu próby.

Każda skrzynka opatrzona jest liczbą, a każde naczynie numerowane 18, należące do niej posiada ten sam numer umieszczony na dnie skrzynki 17, co umożliwia indywidualne przystosowanie się wkładki filcowej do danego naczynia.

Registrator kartkowy opatrzony liczbą skrzynki i liczbami naczyń daje łatwą ewidencję setek naczyń, będących w pracy i w rozсылce.



Ryc. 2.

Każda skrzynka posiada wewnątrz tabliczkę ze stałymi rubrykami: miejscowość, szyb, data, ciśnienie barometryczne, temperatura, nazwisko pobierającego, uwagi. Zgodność wypełnionych na miejscu rubryk z datami listownie przesłanymi przez analityka utrudnia wkradnięcie się pomyłek, które przy masowej pracy łatwo zdarzyłyby się mogły.

Szczegółowy sposób użycia z wyliczeniem kolejnego następstwa czynności przy racjonalnym pobieraniu próby, umieszczony w każdej skrzynce dopełnia jej wyposażenia.

Zbiór większej ilości skrzynek używanych w naszym laboratorium przedstawia ryc. 2.

Prócz zapasu skrzynek do pobierania prób posiadać musi analityk szereg przyborów pomocniczych. Zaliczyć do nich należy:

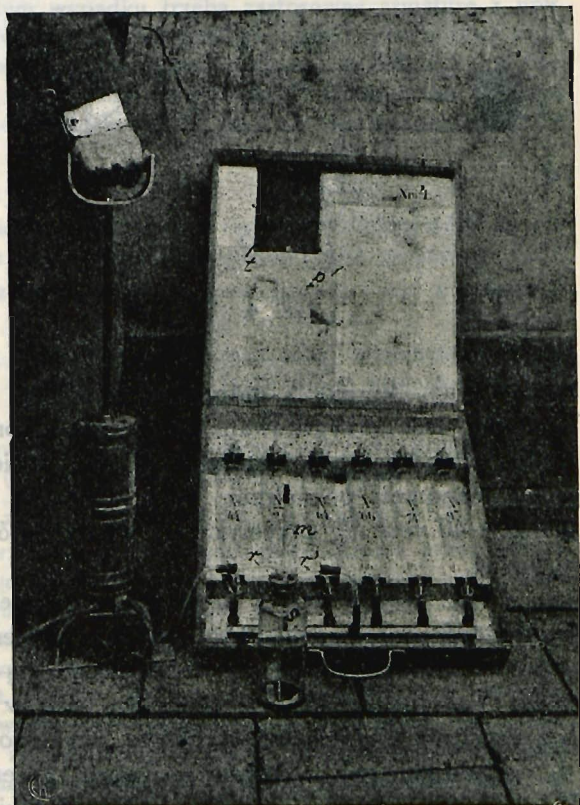
1) Metalową rurkę rozdzielczą z 6-ciu rozgałęzieniami 14 (ryc. 1.) pasującą do wszystkich skrzynek. Służy ona do równomiernego rozprowadzenia gazu do wszystkich naczyń równocześnie. Ponieważ średnica jej jest duża w porównaniu do kapilar, ciśnienie przed naczyniami rozkłada się tak, że przedmuchiwanie odbywa się równomiernie przez wszystkie naczynia.

2) Powietrznicy z manometrem rtęciowym, służącą do łatwiejszego wyrównywania ciśnienia podczas peryodycznych skoków pompy. Manometr rtęciowy pozwala zorientować się pod jaką nadwyżką ciśnienia znajduje się

gaz w powietrznicy i w rurce rozdzielczej, czyli pod jakim ciśnieniem następuje przedmuchiwanie. Ciśnienie nie powinno być zbyt duże i przekraczać 20—40 mm Hg. Prosta konstrukcja powietrznicy z manometrem widoczna jest z ryc. 3. Sporządzić się ona daje ze słoika szklanego z szeroką szyjką, zamkniętą korkiem kauczkowym. Przez otwory w korku przechodzi dłuższa rurka r doprowadzająca gaz, połączona z pompą jakoteż krótsza rurka r' odprowadzająca gaz z powietrznicy do rurki rozdzielczej. Jako manometr służy trzecia rurka cieńsza m , której dolny koniec zanurza się w rtęci, znajdującej się na dnie słoika. Do transportu można zamknąć słoik wraz z rtęcią, zatykając obie rurki r i r' szczelnymi koreczkami, koniec zaś manometru kawałkiem pręcika szklanego i rurki gumowej. Szczegóły łączenia powietrznicy i posługiwanie się skrzynką w chwili przedmuchiwania naczyń widoczne są z ryc. 3. t oznacza tabliczkę do notowania dat u źródła gazu, p przepisy pobierania prób gazów ziemnych.

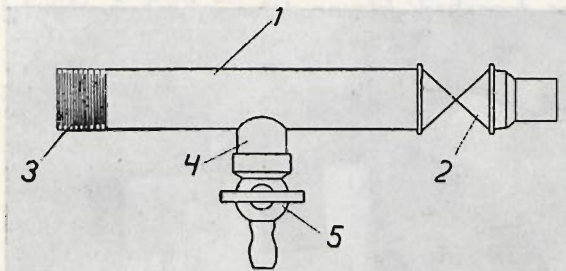
3) Przewody, służące do połączenia skrzynki ze źródłem gazu. O ile możliwości należy unikać połączeń kauczkowych a używać rurek szklanych lub metalowych i łączyć je krótkimi kawałkami dobrego kauczuku.

4) Pompę ssąco-tłoczącą y do użycia wówczas, gdy gaz nie wykazuje ciśnienia wystarczającego do przedmuchiwania naczyń. Wygodna pojemność pompy wynosi $\frac{1}{2}$ do 1-go L . Gdy się ma do czynienia z gazami gazolinowymi należy starannie i długo przewietrzać pompę, aby pozbyć się węglowodorów gazolinowych, zaadsorbowanych i rozpuszczonych w smarze pompy. Smaru nie powinno używać się więcej niż wymaga tego nieodzowna konieczność.



Ryc. 3.

5) Armaturę metalową (ryc. 4.) do bezpośredniego połączenia ze szybem. Użycie armatury jest wskazane przede wszystkim tam, gdzie ma się do czynienia z gazem wypływającym pod ciśnieniem. Służy ona również do redukcji ciśnienia na miejsce, bezpieczne i wygodne do przedmuchiwania naczyń. Armatura ta składa się z kawałka 1—1½ calowej rury żelaznej 1, opatrzonej z jednej strony wentylem 2, z drugiej gwintem 3.



Ryc. 4.

Do gwintu tego można przyłączyć szereg redukcji odpowiednich do połączenia armatury z wylotem rurociągu, głowicy i t. p. Właściwy kurek gazowy 5 z oliwką do pobierania próby gazowej przymocowany jest z boku do rury 4. Armaturę oddaje analityk robotnikowi z poleceniem przytwierdzenia jej do instalacji szybu. Wentyl 2 powinien być otwarty i stale wyrzucać gaz, kurek 5 natomiast powinien być zamknięty. Dopiero gdy skrzynka jest przygotowana do pobrania próby dołącza się ją do kurka 5 wciąż przy otwartym wentylu. Teraz otwiera się kurek ostrożnie, obserwując manometr powietrzni. Gdy manometr nie wykazuje należytego ciśnienia 20—40 mm Hg przymyka się wentyl główny aż do uzyskaniażądanego ciśnienia.

Przez użycie takiej armatury z upustem uzyskuje się z jednej strony jednolitość próby gazu, który podczas pobierania próby musi stale ze szybu wypływać, z drugiej strony zabezpiecza się delikatną konstrukcją skrzynki przed nadmiernie dużym ciśnieniem gazu w razie, gdyby pobierano próbę bez armatury z upustem wprost ze zwykłego kurka.

Przez użycie takiej armatury z upustem uzyskuje się z jednej strony jednolitość próby gazu, który podczas pobierania próby musi stale ze szybu wypływać, z drugiej strony zabezpiecza się delikatną konstrukcją skrzynki przed nadmiernie dużym ciśnieniem gazu w razie, gdyby pobierano próbę bez armatury z upustem wprost ze zwykłego kurka.

Niekiedy gaz wypływa z otworu tak energicznie, że porywa ze sobą kuleczki ropy naftowej w formie mgły. W takich wypadkach należy stanowczo postarać się o to, aby ropa nie dostawała się ani do przewodów łączących kurek gazowy ze skrzynką, ani do samych naczyń. Ropa bowiem rozpuszczałaby składniki gazolinowe gazu, wpływając na jego średni skład, który nie odpowiadałby składowi faktycznemu. Już użycie armatury z bocznym upustem utrudnia dostanie się ropy i innych zanieczyszczeń do przewodów i naczyń, gdyby jednak mimo tego zauważono dostawanie się śladów ropy do naczyń, należy po odkręceniu kurka 5 umieścić w odgałęzieniu żelaznym 4 zwitek świeżej waty, którą po każdorazowym użyciu należy zmienić, oczyszczając też dokładnie wnętrze całej armatury.

6) Drobiazgi jak: notatkę, smar, rtęć do manometru, ścierkę, plomby, watę, przybory do pakowania skrzynek, sortyment redukcji i t. p.

Szczegóły odnoszące się do używania naszych skrzynek z wymienniem kolejnego następstwa czynności zestawione są na osobnym arkuszu, dołączonym do każdej skrzynki wraz z rycinami 1 i 3.

Treść tegoż jest następująca:

POBIERANIE PRÓB GAZÓW ZIEMNYCH:

Przystępując do pobrania próby gazów należy wpierw zbadać, czy szyb pracuje pod ciśnieniem; w tym wypadku trzeba zastosować armaturę z upustem (vidi „Metan“, 1918 Nr. 4. str. 40 ryc. 4). Jeżeli gaz porywa ropę należy — po odkręceniu bocznego kurka armatury — umieścić w odgałęzieniu żelaznem zwitek waty, który służy jako filter. W razie braku ciśnienia należy zastosować pompę, bacząc troskliwie na jej jak najszybciejjsze połączenie ze źródłem gazu.

1. Przygotowanie skrzynek:

- a) złączyć wyloty sześciu naczyń z metalową rurką rozdzielczą (14) za pomocą przytwierdzonych do niej sześciu kawałeczków węża gumowego (16);
- b) pootwierać kurki od naczyń zarówno doprowadzające, jak i odprowadzające;
- c) połączyć rurkę rozdzielczą z powietrzną (s) opatrzoną manometrem w ten sposób, że nasadę rurki rozdzielczej (15) łączy się z krótszą rurką (r') powietrzni;
- d) połączyć dłuższą rurkę powietrzni (r) ze źródłem gazu (jeśli pozostaje pod ciśnieniem) lub z pompą (o ile gaz nie wykazuje ciśnienia).

2. Przepłukiwanie naczyń gazem i pobieranie próby:

- a) przy otwartych kurkach przepuszczać prąd gazu równocześnie przez wszystkich sześć naczyń regulując przepływ jużto za pomocą wentyla upustowego armatury, jużto intensywnością pompowania w ten sposób, by manometr (m) powietrzni wykazywał ciśnienie 20—40 mm słupa rtęci. Przedmuchiwanie należy prowadzić tak, aby o ile możliwości ciśnienie w powietrzni nie ulegało zbyt wielkim wahaniom, a skutkiem tego przedmuchiwanie odbywało się równomiernie. Operację tę prowadzić tak długo, aż uzyska się pewność, że powietrze z całego urządzenia zostało należycie usunięte, a naczynia są wypełnione gazem o tym składzie, jaki odpowiada średniej jakości gazu z danego szybu. Trwa to przy wyżej podanych demenzyach około 5 minut. Podczas tego należy stwierdzić, przy pomocy skrawka papieru, czy gaz uchodzi z dostateczną chyżością ze wszystkich sześciu naczyń. Gdyby stwierdzono, że tak nie jest, należy zbadać przyczynę (zatkanie przewodów, pęknięcie kauczuku łączącego rurkę rozdzielczą z naczyniem lub niezupełne otwarcie kurka) i postarać się o jej usunięcie. Przy pobieraniu prób za pomocą pompy zachodzi obawa, że skutkiem wadliwej konstrukcyi wentyla, przy ssaniu gazu mogłoby cofać się powietrze do naczyń kurkami wylotowymi. Wobec tego przy pobieraniu prób za pomocą pompy jest wskazanem każdy kurek wylotowy z osobna połączyć cienkimi przewodami gumowymi z rurkami szklanymi, zanurzonemi w naczyniu z wodą lub rtęcią. Działają one jak wentylki bezpieczeństwa a zarazem jako wskaźniki równomiernego przepływu gazu przez wszystkie naczynia;

- b) nie przerywając prądu gazu zamknąć najpierw kurki wylotowe a następnie kurki połączone z rurką rozdzielczą (14), skutkiem czego gaz w naczyniach pozostawać będzie pod pewną nadwyżką ciśnienia, gwarantującą, że w czasie od pobrania próby do analizy nie dostanie się do wnętrza powietrze;
- c) po zdemontowaniu przyrządu należy wypełnić rubryki na czarnej tabliczce, notując: miejscowość, nazwę szybu, datę, ciśnienie barometryczne, temperaturę, nazwisko pobierającego i ewentualne uwagi (n. p. czy pobrano próbę przy pomocy pompy, czy bez), a zarazem powtórzyć te notatki we własnych zapiskach;
- d) po zamknięciu skrzynki przez wsunięcie druta (10) zaplombować ją plombą przeciągniętą przez otwór (13) u końca druta.

W odniesieniu do niniejszego ustępu o pobieraniu prób gazowych przytaczamy poniżej szereg analiz chemicznych, wyjętych z cyklu pierwszych naszych prac badawczych nad gazami ziemnymi, pochodzących z okresu kiedy jeszcze nie byliśmy należycie zorientowani o ile próby pobrane w naczynia metalowe dają gwarancję stałości i reproduktywności wyników.

Chociaż zestawione prace nie noszą cech systematycznego badania zależności składu gazów od wpływających czynników — co odnosimy do późniejszych artykułów, — a ujęte są dorywczo z naszych dzienników laboratoryjnych i jakkolwiek jeszcze obecnie daje się w nich zauważyć szereg zastanawiających anormalności, to jednak już i z takich można wysnuć kilka ważnych konkluzji ogólniejszej natury, rzucających krytykę na rodzaj naczyni jakich powinno używać się do pobierania prób gazów ziemnych i na sposób przechowywania ich przez czas dłuższy.

W załączonych poniżej tabelach zestawiliśmy kilka analiz gazów ziemnych przysyłanych w bańkach żelaznych. Gazy analizowano jużto po przetrzuceniu w laboratorium prób do szczelnych naczyń szklanych ponad rtęć, wodę lub solankę, jużto pozostawiając je na czas dłuższy w tych samych bańkach wilgotnych ponad wodą.

Zmienność wyników pochodzi tylko od szczelności baniek jakoteż chemicznego i fizyko-chemicznego wpływu ich ścian, ewentualnie cieczy zamykającej naczynia. Technikę analityczną opanowaliśmy bowiem w zupełności, czego dowodem są tak zgodności oznaczeń podwójnych jak i własna ich kontrola do 100%, gdyż w naszych pracach stosowaliśmy tylko metody „absolutne“, w których każdy ze składników (i azot) oznacza się doświadczalnie. Szczegółowy opis stosowanych przez nas metod będzie przedmiotem dalszych publikacji.

T A B L I C A 2.

Gaz z Kałusza kop. „Kałusz”. Próba przechowana w mokrej bańce żelaznej przez 9 tygodni.		Zestawienie wyników:	
Daty eksperymentalne:		Zestawienie wyników:	
Czynności:	stan biurety	różnica	
po pobraniu próby	44·6	+24·4	Bezwodnika węglowego (CO ₂)
+ azot	69·0	0	Tlenu (O ₂)
po absorpcji w KOH	69·0	- 0·2	Wodoru (H ₂)
po absorpcji w fosforze	68·8	0	Tlenku węgla (CO)
po spalaniu w 270°	68·8	0	Węglowodorów
po absorpcji w KOH	68·8	0	Azotu (N ₂)
po spalaniu w żarze	68·8	-43·0	
po absorpcji w KOH	25·8		nadwyżka CO ₂ względem gazu
azotu		1·4	nadwyżka CO ₂ względem węglowodorów
			0·00%
			0·45%
			0·00%
			0·00%
			96·42%
			3·14%
			100·01%
			—
			—

T A B L I C A 3.

Gaz z Zagórza kop. „Zagórz”. Próba pobrana z suchej banki żelaznej do suchego naczynia szklanego.

Dane eksperymentalne:

Czynności:	I.		II.		Zestawienie wyników:	I.	II.	średnio
	stan biurety	różnica	stan biurety	różnica				
po pobraniu próby	46·8	+ 24·4	45·8	+ 24·4	Bezwodnika węgł. (CO ₂)	0·64%	087·0%	0·76%
+ azot	71·2	- 0·3	70·2	- 0·4	Tlenu (O ₂)	0·43%	0·44%	0·44%
po absorpcji w KOH	70·9	- 0·2	69·8	- 0·2	Wodoru (H ₂)	0·00%	—	0·00%
po absorpcji w fosforze	70·7	0	69·6	—	Tlenku węgla (CO)	0·00%	—	0·00%
po spalaniu do 270°	70·7	0	—	—	Węglowodorów	97·03%	96·72%	96·88%
po absorpcji w KOH	70·7	+ 19·7	—	+ 19·2	Azotu (N ₂)	1·92%	1·96%	1·94%
po spalaniu w żarze	90·4	- 45·4	88·8	- 44·3	nadwyżka CO ₂ względem gazu	100·02%	99·99%	100·02%
po absorpcji w KOH	25·3	0·9	25·3	0·9	nadwyżka CO ₂ względem węglowodorów	42·10%	41·92%	42·01%
azotu						43·39%	43·34%	43·37%

T A B L I C A 4.

Gaz z Zagórze kop. „Zagórze”. Próba przechowana w mokrej bańce żelaznej przez 2 miesiące.		Daty eksperymentalne:				Zestawienie wyników:			
		I.		II.		I.	II.	średnio	
		stan biurety	różnica	stan biurety	różnica				
Czynności:									
po pobraniu próby	42.0	+19.7	44.4	+22.5	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	Bezwodnika węgl. (CO ₂)
+ azot	61.7	0	66.9	0	0.48%	0.45%	0.47%	0.47%	Tlenu (O ₂)
po absorpcji w KOH	61.7	-0.2	66.9	-0.2	0.00%	—	—	0.00%	Wodoru (H ₂)
po absorpcji w fosforze	61.5	0	66.7	—	0.00%	—	—	0.00%	Tlenku węgla (CO)
po spaleniu do 270°	61.5	0	—	—	96.92%	96.85%	96.89%	96.89%	Węglowodorów
po absorpcji w KOH	61.5	0	—	—	2.62%	2.70%	2.66%	2.66%	Azotu (N ₂)
po spaleniu w żarze	78.4	+16.9	—	+18.4	100.02%	100.00%	100.02%	100.02%	
po absorpcji w KOH	20.8	-40.7	85.1	-43.0	40.24%	41.44%	40.84%	40.84%	nadwyżka CO ₂ względem gazu
azotu		1.1	23.7	1.2	41.53%	42.79%	42.76%	42.76%	nadwyżka CO ₂ względem węglowodorów

T A B L I C A 5.

Gaz z Zagórza kop. „Zagórz”. Próba przechowana w naczyniu szklanem nad wodą przez 2 miesiące.		Daty eksperymentalne:				Zestawienie wyników:		
		I.		II.		I.	II.	średnio
		stan biurety	różnica	stan biurety	różnica			
Czynności:								
po pobraniu próby		44·2	+20·9	45·0	+21·3	0·91%	0·89%	0·90%
+ azot		65·1	- 0·4	66·3	- 0·4	0·23 %	0·22%	0·23%
po absorpcji w KOH		64·7	- 0·1	65·9	- 0·1	0·00%	—	0·00%
po absorpcji w fosforze		64·6	0	65·8	—	0·00%	—	0·00%
po spaleniu do 270°		64·6	0	—	—	96·38%	96·45%	96·42%
po absorpcji w KOH		64·6	0	—	—	2·49%	2·45%	2·47%
po spaleniu w żarze		83·1	+18·5	84·5	+18·7	100·01%	100·01%	100·02%
po absorpcji w KOH		22·0	-42·6	22·4	-43·4	41·86%	41·56%	41·71%
azotu			1·1		1·1	43·43%	43·08%	43·26%

T A B L I C A 6.

Gaz z Zagórza kop. „Zagórz.” Próba przechowana w naczyniu szklanem nad nasycyonym roztworem soli kuchennej przez 2 miesiące.		Zestawienie wyników:	
Daty eksperymentalne:		Zestawienie wyników:	
Czynności:	stan biurety	różnica	
po pobraniu próby	45·6	+21·7	Bezwodnika węglowego (CO ₂) 0·66%
+ azot	67·3	- 0·3	Tlenu (O ₂) 0·22%
po absorpcyi w KOH	67·0	- 0·1	Wodoru (H ₂) —
po absorpcyi w fosforze	66·9	—	Tlenku węgla (CO) —
po spaleniu do 270°	—	—	Węglowodorów 97·14%
po absorpcyi w KOH	—	+19·3	Azotu (N ₂) 1·97%
po spaleniu w żarze	86·2	-44·3	99·99%
po absorpcyi w KOH	22·6		nadwyżka CO ₂ względem gazu 42·33%
azotu		0·9	nadwyżka CO ₂ względem węglowodorów 43·57%

(Ciąg dalszy nastąpi).