

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.III.1969 (P132 103)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 42I,4/16

MKP G01n 25/22



Współtwórcy wynalazku: Stefan Waszak, Jerzy Waclawik

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób oznaczania niewielkich stężeń par związków organicznych zawierających siarkę i (lub) gazów siarkowych bądź siarki elementarnej w powietrzu lub innych gazach oraz automatyczny analizator do stosowania tego sposobu

1

Wynalazek dotyczy sposobu oznaczania par związków organicznych zawierających siarkę, takich jak tiofen, tioestry, tioalkohole, i (lub) gazów siarkowych, np. dwutlenku siarki, dwusiarczku węgla, siarkowodoru oraz siarki elementarnej, zawartych w powietrzu lub innych gazach w postaci zanieczyszczeń o stężeniach rzędu kilku ppm. Przedmiotem wynalazku jest również automatyczny analizator do stosowania tego sposobu.

Znane dotychczas sposoby oznaczania niewielkich ilości siarki elementarnej lub siarki związanej zawartej w gazach polegały na przeprowadzeniu związku siarkowego lub siarki w dwutlenek siarki lub siarkowodór, a otrzymany gaz oznaczano okresowo lub w sposób ciągły różnymi metodami bądź to czysto chemicznymi, np. metodą miareczkową lub wagową, bądź fizykochemicznymi. Większość z tych metod wymaga jednak dużej pracochłonności (metody chemiczne), przy niektórych metodach fizykochemicznych konieczna jest częsta wymiana odczynników, ponadto stosowana aparatura jest skomplikowana i kosztowna i nie zawsze zapewnia dużą dokładność oznaczania.

Stwierdzono, że znacznie pewniej i dokładniej można oznaczać związki siarki w gazach sposobem galwanicznym przy użyciu analizatora według wynalazku.

Sposób oznaczania polega na tym, że badany gaz, zawierający niewielkie ilości siarki elementarnej lub w postaci związku chemicznego po przeprowadzeniu oznaczanego składnika znanym sposobem w siarkowodór lub dwutlenek siarki, kontaktuje się z chlorowcem

2

dozowanym elektrolitycznie i nadmiar nieprzereagowanego chlorowca oznacza się ilościowo w ogniwie galwanicznym. Sposób według wynalazku zapewnia bardzo dużą dokładność i powtarzalność wyników umożliwiając prowadzenie w sposób ciągły oznaczania w badanym gazie składnika siarkowego o zawartości rzędu kilku ppm.

Gazoanalizator do stosowania sposobu według wynalazku składa się z trzech zasadniczych części: układu do przeprowadzania zawartego w badanym gazie związku siarkowego w siarkowodór lub dwutlenek siarki, części elektrolitycznej do wytwarzania określonych ilości chlorowca oraz części galwanicznej do oznaczania nieprzereagowanego chlorowca w reakcji z SO_2 lub H_2S . Pierwsza część zawiera układ składający się z wyrównawczy ciśnienia badanego gazu, kolumny do usuwania składników przeszkadzających w oznaczaniu oraz reaktora do przeprowadzania związku siarkowego w SO_2 lub H_2S . Kolumnę do usuwania niektórych składników stosuje się, np. wówczas, kiedy zachodzi konieczność oznaczania jednego lub kilku związków siarkowych przy zawartości w badanym gazie jeszcze innych związków, których oznaczanie nie jest konieczne. W układzie tym umieszczona jest ponadto przed reaktorem lub bezpośrednio po reaktorze kolumna do usuwania badanego składnika w celu skalowania analizatora.

Część elektrolityczna zawiera elektrolizer wytwarzający chlorowiec w ilości ustalonej każdorazowo za pomocą potencjometru regulującego prąd elektrolizy i wyskalowany uamperomierz. Układ ten zasilany jest prą-

dem stałym bądź ze źródła prądu stałego, bądź z sieci poprzez transformator sieciowy i prostownik.

Układ do galwanicznego oznaczania nieprzereagowanego chlorowca składa się ze spirali do kontaktowania elektrolitu z chlorowcem unoszonym z badanym gazem, separatora do oddzielania gazu od elektrolitu oraz ogniwa galwanicznego, które połączone jest z jednej strony ze spiralą poprzez rurkę i kapilarę doprowadzającą elektrolit do spirali, a z drugiej strony ogniwo łączy się z separatorem poprzez rurkę, przez którą z kolei elektrolit po reakcji z oznaczanym składnikiem wraca do ogniwa. Elektrody ogniwa połączone są poprzez potencjometr czułości z rejestratorem wyskalowanym w ppm. oznaczanego składnika.

Analizator zawiera ponadto układ pozwalający na ciągłą regenerację utlenionej elektrody ogniwa bez przerywania jego pracy, układ ten składa się z pomocniczej elektrody, wyskalowanego uamperomierza i potencjometru do regulowania prądu regeneracji. Układ zasilany jest prądem stałym z transformatora sieciowego poprzez prostownik lub ze źródła prądu stałego. Elektroda pomocnicza umieszczona jest w naczynku połączonym z separatorem gazu, dzięki czemu wychodzący z separatora badany gaz przepływając przez to naczynko usuwa jednocześnie wydzielające się na elektrodzie pomocniczej gazowe produkty elektrolizy.

Analizator według wynalazku jest całkowicie zautomatyzowany oprócz samopiszącej rejestracji wyników oznaczeń posiada on także sygnalizację świetlną lub/i akustyczną przekroczenia dopuszczalnego stężenia składnika. Poszczególne zespoły aparatu są tak ze sobą połączone, że umożliwiają każdorazowo wywzorowanie analizatora na żądane stężenie badanego składnika w badanym gazie oraz umożliwiają w każdej chwili sprawdzenie prawidłowości wskazań. W porównaniu do dotychczas stosowanych aparatów do oznaczania związków siarkowych analizator według wynalazku jest prosty w obsłudze a konstrukcja jego zapewnia dużą dokładność, czułość i pewność.

Na przykładzie oznaczania dwusiarczku węgla w powietrzu, którego najwyższe stężenie dopuszczalne ze względów bhp wynosi 3 ppm. wyjaśniono istotę sposobu według wynalazku oraz opisano analizator przedstawiony na rysunku do stosowania tego sposobu.

Powietrze zawierające CS_2 wprowadza się do analizatora poprzez wyrównywacze ciśnień 1 i 2 warunkujące stałość przepływu gazu, którego szybkość przepływu wskazywana jest przez przepływomierz 13. Po wyrównaniu ciśnienia powietrze przepływa przez kran trójdrożny 3 do kolumny 4, w której usuwa się zawarty w nim np. siarkowodor przeszkadzający w dalszym oznaczaniu. W przypadku nieobecności w powietrzu składnika przeszkadzającego gaz kieruje się przez kran 5 bezpośrednio do reaktora 7 wypełnionego cieczą kwarcową. W reaktorze ogrzewanym do temperatury $500^\circ C$ w obecności katalizatora kwarcowego zawarty w powietrzu CS_2 utlenia się do SO_2 , który wraz z powietrzem przechodzi do naczynia elektrolitycznego 8, gdzie SO_2 wchodzi w reakcję z chlorem wytworzonym elektrolitycznie w określonej ilości.

Ilość wytwarzanego chloru w elektrolizerze 8 jest zależna od prądu elektrolizy regulowanego za pomocą potencjometru 21 i wyskalowanego w jednostkach ppm. CS_2 uamperomierza 20 włączonych do sieci poprzez

prostownik 22, wyłącznik 24 i transformator sieciowy 30. Włączenie układu elektrycznego wskazuje żarówka sygnalizacyjna 23. Produkty reakcji SO_2 z chlorem są usuwane z naczynia elektrolitycznego 8, zaś nadmiar nieprzereagowanego chloru wraz z powietrzem kieruje się do spirali 9, w której styka się z elektrolitem.

Chlor jest absorbowany przez elektrolit, natomiast powietrze oddzielone od elektrolitu w separatorze 10 przechodzi do naczynia 11 a następnie przez przepływomierz 13 wychodzi na zewnątrz. Z kolei elektrolit z zaabsorbowanym chlorem spływa rurką 17 do ogniwa galwanicznego 14, gdzie pozbywając się chloru zostaje zassany na skutek przepływającego powietrza przez rurkę 15 i kapilarę 16 ponownie do spirali 9, krążąc w ten sposób w obiegu zamkniętym. W ogniwie 14 na elektrodzie złotej 18 następuje redukcja chloru do jonów Cl^- kosztem utleniania się elektrody srebrowej 19 do $AgCl$. Powstający w ogniwie prąd jest rejestrowany poprzez potencjometr czułości 31 na rejestratorze samopiszącym 32.

Przed rozpoczęciem właściwych oznaczeń dokonuje się wykreślenia w rejestratorze 32 tak zwanej linii zerowej lub punktu zerowego analizatora. W tym celu zanieczyszczone powietrze po wyrównaniu ciśnień kieruje się kranem 5 do kolumny 6 wypełnionej aktywnym węglem, w której oznaczany składnik (CS_2) zostaje całkowicie pochłonięty. Jednocześnie włącza się zasilanie elektrolizera 8 nastawiając wyskalowany uamperomierz 20 na określone natężenie prądu warunkujące wytwarzanie gazu zawierającego 6 ppm. chloru. Zabierany przez powietrze chlor przechodzi do spirali 9 i dalej do ogniwa 14. Powstały w ogniwie prąd jest proporcjonalny do stężenia chloru, co wskazuje rejestrator kreśląc linię prostą, tak zwany punkt zerowy analizatora. Przez skierowanie zawierającego CS_2 powietrza kranem 5 bezpośrednio do reaktora 7 dwusiarczek węgla zostaje utleniony do SO_2 , który następnie wchodzi w reakcję z chlorem obniża stężenie tego ostatniego. Wartość tego obniżenia jest proporcjonalna do stężenia CS_2 w powietrzu, co jest sygnalizowane na rejestratorze 32. Ponieważ 1 ppm. CS_2 zużywa 2 ppm. Cl_2 , analizator można wywzorować dozowaniem chloru bezpośrednio w ppm. CS_2 .

Analizator zawiera dodatkowo układ, który pozwala na regenerację srebrowej elektrody 19 ogniwa w sposób ciągły bez przerywania pracy ogniwa. Układ ten składa się z elektrody pomocniczej 12 umieszczonej w naczynku 11, uamperomierza 25 i potencjometru 26, przy czym układ ten jest zasilany prądem z sieci poprzez transformator sieciowy 30, wyłącznik 29 i prostownik 27. Włączenie układu wskazuje żarówka sygnalizacyjna 28. uamperomierz 25 jest wyskalowany również w jednostkach ppm. chloru dla łatwiejszej kontroli natężenia prądu, jakim należy regenerować elektrodę srebrową ogniwa. Wydzielający się na elektrodzie pomocniczej 12 gazowy chlor jest wydmuchiwany wraz z powietrzem na zewnątrz.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania niewielkich stężeń par związków organicznych zawierających siarkę i/lub gazów siarkowych bądź siarki elementarnej w powietrzu lub innych gazach po uprzednim przeprowadzeniu oznaczanego składnika siarkowego w dwutlenek siarki lub

siarkowodór, **znamienny tym**, że badany gaz z zawartym siarkowodorem lub dwutlenkiem siarki, kontaktuje się z chlorowcem dozowanym elektrolitycznie i nadmiar nieprzereagowanego chlorowca oznacza się ilościowo w ogniwie galwanicznym.

2. Automatyczny analizator do wykonywania sposobu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z wyrównywacza ciśnień badanego gazu (1) i (2), kolumny do usuwania zbędnych składników (4), reaktora do przeprowadzania związku siarkowego w siarkowodór lub dwutlenek siarki (7), elektrolizera (8) oraz układu galwanicznego do oznaczania nieprzereagowanego chlorowca składającego się ze spirali (9), separatora (10), ogniwa galwanicznego (14) połączonego z jednej strony rurką (17) z separatorem (10) z drugiej strony ze spiralą (9) za pomocą rurki (15) i kapilary (16), przy czym elektrody ogniwa połączone są poprzez potencjometr czułości (31) z rejestratorem (32).

3. Analizator według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera przepływomierz (13).

4. Analizator według zastrz. 2, 3, **znamienny tym**, że zawiera układ pozwalający na ciągłą regenerację utlenionej elektrody ogniwa, który składa się z pomocniczej elektrody (12), wyskalowanego μ amperomierza (25) i potencjometru (26) do regulowania prądu regeneracji, przy czym układ ten jest zasilany prądem stałym z transformatora sieciowego (30) poprzez prostownik (27) lub ze źródła prądu stałego.

5. Analizator według zastrz. 2—4, **znamienny tym**, że elektroda pomocnicza (12) umieszczona jest w naczynku (11) połączonym z separatorem (10).

6. Analizator według zastrz. 2, 3, **znamienny tym**, że zawiera przed reaktorem (7) lub bezpośrednio po reaktorze kolumnę do usuwania badanego składnika (6) połączoną z układem kranem trójdrożnym (5).

