

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110356

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.01.78 (P. 203790)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Int. Cl.² G01N 33/18
G01N 31/22

Twórcy wynalazku: Zenon Michałowski, Adolf Fiałkiewicz, Karol Barcewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Morska, Gdynia (Polska)

Zestaw do wykrywania i oznaczania obecności wody morskiej

Przedmiotem wynalazku jest zestaw do wykrywania i oznaczania obecności wody morskiej w olejach smarowych i innych układach przeznaczony szczególnie do eksploatacji na statkach morskich w warunkach żeglugowych.

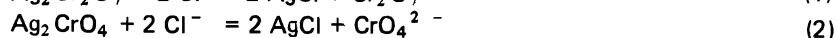
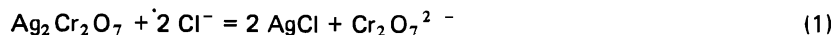
Wynalazek dotyczy praktycznych sposobów i urządzeń do wykrywania i uproszczonego wyznaczania ilości wody morskiej w olejach smarowych i innych układach spotykanych na statkach morskich. Woda morska może spowodować poważne zakłócenia w pracy silnika okrętowego, o ile dostanie się do obiegu olejowego. Jest rzeczą nadzwyczaj pożądaną jak najszybsze jej wykrycie i usunięcie, bowiem powoduje ona przyspieszoną korozję silnika i innych urządzeń z którymi się zetknie. Ważnym również jest, aby urządzenie do wykrywania obecności wody morskiej (detektor) było proste i dawało możliwość mechanikowi posługiwania się nim w normalnych warunkach eksploatacji statku. To z kolei spowoduje bowiem szybkie podjęcie odpowiednich zabiegów mających na celu usunięcie tego niebezpiecznego zanieczyszczenia.

Znany jest dwuskładnikowy zestaw do wykrywania i orientacyjnego przybliżonego wyznaczania ilości wody morskiej w olejach smarnych przeznaczony do eksploatacji na statkach morskich systemu „Mobil”. Zestaw ten składa się z rurki szklanej o średnicy wewn. 3 mm i o długości około 160 mm, wypełnionej w około 2/3 jej wysokości brunatno-czerwoną substancją aktywną w postaci dwuchromianu srebrowego lub w innych wykonaniach czerwono-brunatną substancją aktywną w postaci chromianu srebrowego. Substancja aktywna jest w rurce luźno nasypaana i zakorkowana jest od góry rurki i u dołu przesiąkliwymi dla wody tamponami z waty higroskopijnej. Drugim składnikiem zestawu jest probówka z zaokrąglonym dnem typowej laboratoryjnej budowy przeznaczona do pomieszczenia lekkiego rozcieńczalnika na przykład benzyny lub innego lekkiego węglowodoru, na przykład benzenu oraz pewnej porcji wody destylowanej w ilości około 2 cm³.

Znany zestaw typu Mobil może być stosowany do wykrywania wody morskiej w olejach smarowych zawierających wodę rozpuszczoną lub rozproszoną, a także do kontroli wody oddzielonej od oleju w wirówkach lub zbiornikach sedymentacyjnych. Za pomocą zestawu można także wykrywać obecność wody morskiej w kondensacie oraz pobierając bardzo małe ilości (kilka kropel) wody znajdującej się na zamoczonych ładunkach

rozstrzygnąć czy zamoczenie towaru nastąpiło w czasie transportu wodą pochodzącą z kondensacji pary wodnej czy też wodą morską.

Zasada działania zestawu oparta jest na reakcji czerwono-brunatnego chromianu srebrowego lub brunatno-czerwonego dwuchromianu srebrowego z jonami chlorkowymi obecnymi zawsze w wodzie morskiej zachodzącej wg równań:



Znany zestaw do wykrywania obecności wody morskiej w olejach smarnych wykazuje podstawową wadę, którą jest niedostateczna jego dokładność i czułość wskazań. Nowoczesne silniki stosowane na współczesnych jednostkach morskich smarowane wieloskładnikowymi selektywnymi olejami, są wysoce wrażliwe na śladowe nawet zanieczyszczenie wodą morską. Ilości tych nie można wykryć w warunkach żeglugowych (rejsie) przy użyciu znanego i powszechnie stosowanego wskaźnika Mobil. Ponadto wskaźnik ten wyskalowany na standardowy procent zasolenia wody morskiej w wysokości 3%, uniemożliwia dokładne skalowanie zawartości chlorków sodu na wszystkich, różnych co do współczynnika zasolenia akwenach morskich, na których poruszają się współczesne jednostki morskie. Współczynnik dokładności uzyskiwany wskaźnikiem Mobil nie przekracza 0,1%.

Celem wynalazku jest zaprojektowanie nowego dwuskładnikowego zestawu do oznaczania i wykrywania obecności wody morskiej w olejach smarnych i innych układach spotykanych na statkach morskich, wykorzystującego znaną zasadę reakcji chromianu srebrowego lub dwuchromianu srebrowego z jonami chlorkowymi zawartymi w wodzie morskiej, eliminującego wskazane wady znanego zestawu.

Założony cel spełnia zestaw według wynalazku dzięki temu, że składa się z cylindrycznej probówki, wykonanej z materiału przezroczystego i mającej średnicę utrzymaną w granicach od 0,111 do 0,116 jej długości, lecz najkorzystniej wynoszącą 0,137 jej długości. Probówka zamknięta jest od dołu stożkowształtną częścią dolną o ostrym zakończeniu. Drugim elementem zestawu jest obustronnie otwarta rurka kapilarna wykonana z podobnego przezroczystego materiału. Jej średnica jest utrzymana w granicach od 0,15 do 0,20 lecz najkorzystniej 0,13 średnicy probówki, a długość jest utrzymana w granicach od 1,0 do 0,79 lecz najkorzystniej wynosi 0,92 długości probówki. W dolnej części rurka kapilarna ma stożkowształtną kapilarę z otworem dolnym o średnicy utrzymanej w granicach od 0,01 do 0,45 lecz najkorzystniej wynoszącej 0,13 średnicy probówki. Jest ona wypełniona w dolnej stożkowształtnej części kapilary granulowanym nośnikiem obojętnym oraz w umieszczonej nad nią części pomiarowej dwuskładnikową masę czynną w której jednym ze składników jest tenże granulowany nośnik obojętny.

Probówka zestawu jest zaopatrzona w najlepiej kolorowe oznakowanie w postaci najkorzystniej cienkich pasków. Paski te są wyznaczone odpowiednio na poziomie P wyznaczającym objętość wody destylowanej lub kondensatu, na poziomie R wyznaczającym objętość badanego oleju zanieczyszczonego wodą morską oraz na poziomie S wyznaczającym pojemność rozcieńczalnia, najkorzystniej nafty. Te pojemności cząstkowe są utrzymane w stosunku do siebie w proporcjach odpowiednio od (2 : 5 : 5) do (0,5 : 5 : 5), lecz najkorzystniej (1 : 5 : 5).

Długość stożkowształtnej części probówki zestawu jest najkorzystniej równa jej średnicy. Długość stożkowształtnej części kapilary rurki kapilarnej stanowi od 5—8 krotność jej średnicy, a długość części pomiarowej rurki zawierającej dwuskładnikową masę czynną, stanowi od 6—8 krotną wielkość części stożkowej.

Nośnik obojętny i dwuskładnikowa masa czynna w rurce kapilarnej zestawu mają granulację utrzymaną w granicach od 0,001 mm do 0,25 mm lecz najkorzystniej wynoszącą 0,102 mm i są w niej osadzone dwoma oddzielnymi warstwami na tyle ściśle, że wytwarzają zwartą strukturę, umożliwiającą kapilarny w niej przepływ cieczy.

Rurka kapilarna zestawu zawiera jako nośnik obojętny żel krzemionkowy, mający postać uwodnionej krzemionki lub siarczan barowy lub biały tlenek glinowy lub fosforan wapniowy lub siarczan wapniowy. Kapilarna rurka zestawu zawiera jako dwuskładnikową masę czynną mieszaninę nośnika obojętnego i chromianu srebrowego w stosunku utrzymanym w granicach odpowiednio od (10 : 0,10) jako maksimum do (10 : 0,023) jako minimum, lecz najkorzystniej jako (10 : 0,45 do 10 : 0,79) lub też jako dwuskładnikowa masa czynna jest zastosowana mieszanina nośnika obojętnego i dwuchromianu srebrowego w podanym stosunku.

Zestaw według wynalazku spełniając założony cel wykazuje jednocześnie znacznie wyższą od znanej dokładności wskazań stopnia zasolenia i jest ona utrzymywana w granicach 0,05% dla wody oceanicznej o zasoleniu standardowym 2,7% oraz 0,2% dla wody bałtyckiej mającej niskie zasolenie rzędu 0,8%.

Zestaw według wynalazku jest szczegółowo opisany na przykładzie jego wykonania i zobrazowany na rysunku na którym figura przedstawia widok zestawu. Zestaw do wykrywania i oznaczania obecności wody morskiej, składa się z cylindrycznej probówki 1, wykonanej z materiału przezroczystego, mającej średnicę utrzymaną w granicach od 10 mm do 20 mm, lecz najkorzystniej 15 mm i długość utrzymaną w granicach od

90 mm do 120 mm, lecz najkorzystniej wynoszącą 110 mm. Probówka jest zamkniętą stożkowształtną częścią dolną 2 o ostrym zakończeniu. Drugim elementem zestawu jest obustronnie otwarta rurka kapilarna 3, wykoana z podobnego przezroczystego materiału. Ma ona średnicę utrzymaną w granicach od 1,5 mm do 4,0 mm lecz najkorzystniej wynoszącą 2 mm i długość utrzymaną w granicach od 95 mm do 120 mm lecz najkorzystnie wynoszącą 110 mm. W dolnej części rurka kapilarna 3 ma stożkowształtną kapilarę 4, z otworem dolnym 5 o średnicy utrzymanej w granicach od 0,1 mm do 0,9 mm, lecz najkorzystniej wynoszącej 0,2 mm. Rurka kapilarna 3 jest wypełniona w stożkowształtnej części kapilary 4 granulowanym nośnikiem obojętnym oraz w części pomiarowej 6 dwuskładnikową masą czynną, w której jednym ze składników jest tenże granulowany nośnik obojętny. Probówka zestawu 1 jest zaopatrzona w najlepiej kolorowe oznakowanie w postaci najkorzystniej cienkich pasków dla odgraniczenia jej cząstkowych pojemności.

Pierwszy pasek jest umieszczony na poziomie P wyznaczającym objętość wody destylowanej lub kondensatu drugi na poziomie R wyznaczającym objętość badanego oleju zanieczyszczonego wodą morską oraz trzeci na poziomie S wyznaczającym pojemność rozcieńczalnika, najkorzystniej nafty. Pojemności cząstkowe w próbówce 1 są utrzymane w stosunku do siebie w proporcjach odpowiednio do (2 : 5 : 5) do (0,5 : 5 : 5). Najkorzystniej jest to jednak proporcja (1 : 5 : 5). Praktycznie dla poziomu P objętość wynosi — 1 cm³ wody destylowanej lub kondensatu pary wodnej, dla poziomu R — 5 cm³ oleju badanego oraz dla poziomu S — 5 cm³ rozcieńczalnika.

Długość stożkowształtnej części 2 próbówki 1 jest równa najkorzystniej jej średnicy. Probówka 1 i rurka kapilarna 3 są wykonane najkorzystniej z bezbarwnego szkła laboratoryjnego. Długość stożkowształtnej części kapilary 4 rurki kapilarnej 3, stanowi od 5 do 8 krotność jej średnicy i wynosi najkorzystniej 15 mm a długość części pomiarowej 6 stanowi od 6 do 8 krotną wielkość części 4 i wynosi najlepiej 80 mm. Nośnik obojętny i dwuskładnikowa masa czynna w rurce kapilarnej 3, mają granulację utrzymaną w granicach od 0,001 mm do 0,25 mm lecz najkorzystniej wynoszącą 0,102 mm i są w niej osadzone dwoma oddzielnymi warstwami na tyle ściśle, że wytwarzają zwartą strukturę, umożliwiającą kapilarny w niej przepływ cieczy, co jest osiąganę najkorzystniej przez odpowiednio dobrane co do wielkości i amplitudy ich ubijanie działające zasadniczo wzdłuż osi rurki kapilarnej 3.

Jako rozcieńczalnik w próbówce 1 w miejsce nafty jest zastosowany benzen lub też jakikolwiek upłynniony węglowodór. Jako nośnik obojętny jest zastosowany w rurce kapilarnej 3 żel krzemionkowy SiO₂·nH₂O, mający postać uwodnionej krzemionki. W innym wykonaniu zestawu jako nośnik obojętny jest zastosowany w jego rurce kapilarnej 3 siarczan barowy lub też biały tlenek glinowy albo fosforan wapniowy albo krzemian magnezowy. Jako dwuskładnikowa masa czynna jest zastosowana w rurce kapilarnej 3 mieszanina wymienionego nośnika obojętnego i chromianu srebrowego w stosunku utrzymanym w granicach odpowiednio od (10 : 0,10) jako maksimum do (10 : 0,023) jako minimum, lecz najkorzystniej jako (10 : 0,45 do 10 : 0,79). W innym wykonaniu zestawu jako dwuskładnikowa masa czynna jest zastosowana mieszanina nośnika obojętnego i dwuchromianu srebrowego w opisanym stosunku.

Działanie zestawu i posługiwanie się nim są następujące. Po zwilżeniu wodą masa wypełniająca rurkę staje się brązowo-czerwona. Razem z wodą przenoszone są obecne w wodzie morskiej chlorki. Są one wychwytywane przez cząsteczki Ag₂Cr₂O₇ lub Ag₂CrO₄, które reagują z jonami Cl⁻. Powoduje to przemianę brązowo-czerwonego Ag₂Cr₂O₇ w biały chlorek srebrowy przy czym długość odcinka odbarwionego jest wprost proporcjonalna do ilości chlorków obecnych w badanych roztworach, a więc do ilości wody morskiej. Żółto zabarwione jony CrO₄²⁻ lub Cr₂O₇²⁻ wędrują razem z wodą i gromadzą się w górnej części rurki testującej.

Kontrolę określonej substancji, oleju lub wody słodkiej na obecność wody morskiej przeprowadza się w próbówce 1 z zaznaczonymi na niej trzema kolorowymi paskami P, R, S.

Pomiar realizuje się w ten sposób, że próbówkę 1 napełnia się wodą destylowaną lub kondensatem do paska P (1 cm³), następnie do paska R dodaje się badanego oleju uprzednio starannie wytrząśniętego (5 cm³) a wreszcie do paska S dodaje się nafty w ilości (5 cm³). Probówkę zamyka się palcem i wytrząsa jej zawartość energicznie w ciągu 1 minuty. Odstawia się ją następnie dla rozdzielenia warstw. O ile utworzyła się emulsja próbówkę z zawartością należy wstawić do ciepłej wody. Po rozdzieleniu woda stanowi warstwę dolną. W tej warstwie znajdują się obecne w olejach chlorki. Następnie pobiera się rurkę kapilarną 3, zamyka palcem jej górny wylot, zwilża koniec za pomocą kropli wody destylowanej i zanurza w dolnej warstwie wody osadzonej w próbówce 1. W wyniku działania sił kapilarnych woda wznosi się i zwilża masę czynną, która ciemnieje na całym zwilżonym odcinku. Zależnie od ilości i od rodzaju wody morskiej a więc od ilości chlorków następuje odbarwienie masy czynnej na odpowiedniej długości licząc od punktu zerowego. Po 20 minutach rurkę 3 wyciąga się z próbówki, wyciera bibułą i porównuje się ze skalą, na której podana jest długość odcinka odbarwionego przy dużej, średniej i małej zawartości wody morskiej w badanym oleju. Długość odcinka odbarwionego jako funkcję ilości wody morskiej — bałtyckiej lub oceanicznej, symulowanej przez 0,8 i 2,7% roztwory NaCl, w zakresie od 0—1% przedstawione są na specjalnie sporządzonych do tego celu wykresach.

Porównanie rurki kapilarnej 3 ze skalą pozwala na sformułowanie następujących wniosków: Olej nie zawiera wody morskiej lub tylko bardzo małe jej ilości — o ile nie nastąpiło żadne zabarwienie słupka masy czynnej lub o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest mniejsza od 2 mm. Olej zawiera niedużą domieszkę wody morskiej — o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest zawarta w granicach od 2 do 10 mm. Olej posiada domieszkę wody morskiej — o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania zawarta jest w granicach 10—40 mm.

W przypadku kontroli mieszanin wodnych postępowanie staje się znacznie prostsze: Do próbki 1 wlewa się 1 cm³ badanej wody i zanurza się w niej końcem kapilarnym 4 rurkę kapilarną 3. Woda zwilża masę czynną w rurce, powodując pogłębienie barwy masy czynnej. Następnie — zależnie od zawartości chlorków, a tym samym od ilości zawartej wody morskiej następuje odbarwienie odpowiedniego odcinka masy czynnej. Po 20 minutach oddziaływania rurkę wyjmuje się, wyciera i porównuje się ze skalą.

Wyniki kontroli mieszanin wodnych na obecność wody morskiej należy ująć w postaci następujących wniosków: Woda nie zawiera wody morskiej lub tylko bardzo małe jej ilości (mniej niż 1% wody bałtyckiej lub 0,1% wody oceanicznej), o ile nie nastąpiło żadne odbarwienie lub o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest mniejsza od 2 mm. Woda zawiera niedużą domieszkę wody morskiej — około 5% wody oceanicznej lub do 25% wody bałtyckiej — o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest zawarta w granicach 2—35 mm. Woda zawiera znaczną domieszkę wody morskiej wynoszącą do 100% wody bałtyckiej lub około 5—25% wody oceanicznej — o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest zawarta w granicach 35—60 mm.

Woda jest w przeważającej części wodą morską: a) bałtycką o ile długość odcinka odbarwionego jest większa od 50 mm b) oceaniczną o ile długość odcinka odbarwionego po 20 minutach oddziaływania jest większa od 60 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zestaw do wykrywania i oznaczania obecności wody morskiej składający się ze specjalnej próbki oraz kapilarnej rurki pomiarowej obustronnie otwartej, wypełnionej w części jej objętości masą chemicznie czynną reagującą na obecność chlorków sodu, wapnia i innych metali, realizującą reakcję czerwono-brunatnego chromianu srebrowego lub brunatno-czerwonego dwuchromianu srebrowego z jonami chlorkowymi obecnymi w wodzie morskiej, z n a m i e n n y t y m, że składa się z cylindrycznej próbki (1), wykonanej z materiału przezroczystego, mającej średnicę stanowiącą od 0,111 do 0,166 jej długości lecz najkorzystniej utrzymaną w granicach 0,137 jej długości, zamkniętą stożkowształtną częścią dolną (2) o ostrym zakończeniu oraz z obustronnie otwartej rurki kapilarnej (3), wykonanej z podobnego materiału, o średnicy utrzymanej w granicach od 0,15 do 0,20 lecz najkorzystniej wynoszącej 0,13 średnicy próbki (1) i o długości utrzymanej w granicach od 1,0 do 0,79 lecz najkorzystniej wynoszącej 0,92 długości próbki (1), mającej w dolnej części stożkowształtną kapilarę (4), z otworem dolnym (5) o średnicy utrzymanej w granicach od 0,01 do 0,45 lecz najkorzystniej wynoszącej 0,13 średnicy próbki (1) i wypełnionej w stożkowształtnej części kapilary (4) granulowanym nośnikiem obojętnym, oraz w części pomiarowej (6) wypełnionej dwuskładnikową masą czynną, w której jednym ze składników jest granulowany nośnik obojętny, a nadto próbka (1) jest zaopatrzona w najlepiej kolorowe oznakowanie w postaci najkorzystniej cienkich pasków, osadzonych odpowiednio na poziomie (P) wyznaczającym objętość wody destylowanej lub kondensatu, na poziomie (R) wyznaczającym objętość badanego oleju zanieczyszczonego wodą morską, oraz na poziomie (S) wyznaczającym pojemność rozcieńczalnika, najkorzystniej nafty, które to pojemności cząstkowe są utrzymane w stosunku do siebie w proporcjach odpowiednio od (2 : 5 : 5) do (0,5 : 5 : 5) lecz najkorzystniej (1 : 5 : 5).

2. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że długość stożkowształtnej części (2) próbki (1) jest równa najkorzystniej jej średnicy.

3. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że długość stożkowształtnej części kapilary (4) rurki kapilarnej (3) stanowi od 5 do 8 krotność jej średnicy a długość części pomiarowej (6) stanowi od 6 do 8 krotność wielkości części (4).

4. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że nośnik obojętny i dwuskładnikowa masa czynna w rurce kapilarnej (3) mają granulację utrzymaną w granicach od 0,001 mm do 0,25 mm lecz najkorzystniej wynoszącą 0,102 mm i są w niej osadzone dwoma oddzielnymi warstwami na tyle ściśle, że wytwarzają zwartą strukturę, umożliwiającą kapilarny w niej przepływ cieczy.

5. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rurka kapilarna (3) zawiera jako nośnik obojętny żel krzemionkowy mający postać uwodnionej krzemionki.

6. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rurka kapilarna (3) zawiera jako nośnik obojętny siarczan barowy.

7. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rurka kapilarna (3) zawiera jako nośnik obojętny biały tlenek glinowy.

8. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rurka kapilarna (3) zawiera jako nośnik obojętny fosforan wapniowy.

9. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rurka kapilarna (3) zawiera jako nośnik obojętny krzemian magnezowy.

10. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kapilarna rurka (3) zawiera jako dwuskładnikową masę czynną mieszaninę nośnika obojętnego i chromianu srebrowego w stosunku utrzymanym w granicach odpowiednio od (10 : 0,10) jako maksimum do (10 : 0,023) jako minimum, lecz najkorzystniej jako (10 : 0,45) do (10 : 0,79).

11. Zestaw według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kapilarna rurka (3) zawiera jako dwuskładnikową masę czynną mieszaninę nośnika obojętnego i dwuchromianu srebrowego w stosunku utrzymywanym w granicach odpowiednio od (10 : 0,10) jako maksimum do (10 : 0,023) jako minimum, lecz najkorzystniej jako (10 : 0,45) do (10 : 0,79).

