

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68014

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 42I,4/16

Zgłoszono: 30.IV.1968 (P 126 716)

Pierwszeństwo: _____

MKP G01n 25/22

Opublikowano: 31.XII.1973

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego

Współtwórcy wynalazku: Stefan Waszak, Jerzy Waclawik

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób sporządzania wzorcowych mieszanin gazowych zawierających małe ilości tlenu węgla lub (i) dwutlenku węgla w gazie nośnym do wzorcowania gazoanalyzerów oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Wynalazek dotyczy sposobu i urządzenia pozwalającego na sporządzanie w sposób ciągły, dynamiczny wzorcowych mieszanin gazowych zawierających w gazie nośnym małe ilości, rzędu kilku do kilkuset ppm. tlenu węgla, dwutlenku węgla lub obu jednocześnie w dowolnych stosunkach względem siebie. Mieszanina ta jest następnie stosowana do wzorcowania bądź sprawdzania prawidłowości wskazań gazoanalyzerów służących do oznaczania wymienionych składników w badanym gazie.

Znane są dwa rodzaje metod sporządzania wzorcowych mieszanin gazowych: metody statyczne i dynamiczne.

Metody statyczne polegają na tym, że oznaczany składnik gazowy w ściśle określonych ilościach wprowadza się do zbiornika z gazem nośnym, np. butla stalowa pod ciśnieniem.

Metody dynamiczne z kolei polegają na mieszanii gazów przepływających w sposób ciągły przez odpowiednie układy zaworów i wyskalowanych przepływomierzy. Często stosuje się sposób polegający na przepuszczaniu gazu nośnego przez płuczkę z cieczą lub jej roztworem, której parami nasycy się gaz nośny w ściśle określonych warunkach, bądź też na przepuszczaniu gazu nośnego przez naczynko dyfuzyjne, z którego w określonych warunkach dyfunduje stała ilość badanego składnika.

Metody dynamiczne są wygodniejsze, ale przy dozowaniu składników o małym stężeniu wymagają również wielostopniowego rozcieńczenia, rozbudowanej aparatu-

2

ry oraz dokładnego oprzyrządowania. Do wymienionych metod zaliczą się również bardzo dokładna i wygodna metoda kulometryczna polegająca na dozowaniu do gazu nośnego składnika wytwarzanego w sposób elektrolityczny. Przez kontrolowaną zmianę natężenia prądu elektrolizy można tym sposobem uzyskać szybko i łatwo zmianę stężenia dozowanego składnika i ustalić żądany skład mieszaniny wzorcowej. Sposobem elektrolitycznym nie można jednak wytwarzać dowolnych składników gazowych, między innymi nie znany jest sposób elektrolitycznego wydzielania tlenu węgla.

Okazało się, że można otrzymać mieszaninę wzorcową gazu nośnego z tlenkiem węgla lub/i dwutlenkiem węgla przy wykorzystaniu znanej zasady elektrolitycznego wydzielania dwutlenku węgla, jeżeli ten ostatni podda się redukcji do tlenu węgla sposobem według wynalazku. W tym celu gaz nośny, uprzednio oczyszczony od gazów utleniających, dwutlenku węgla i innych zbędnych składników, nawilża się parą wodną do prężności odpowiadającej temperaturze otoczenia i miesza się w ściśle określonych ilościach z wytworzonym elektrolitycznie dwutlenkiem węgla.

Otrzymaną mieszaninę osusza się i kieruje na piec wypełniony cynkiem i ogrzany do temperatury 400°C gdzie następuje całkowite zredukowanie dwutlenku węgla do tlenu węgla. Wychodzącą z pieca mieszaninę wprowadza się do gazoanalyzerów w celu wywzorcowania lub sprawdzenia sprawności i prawidłowości jego działania. W przypadku sporządzania mieszaniny wzorcowej zawierającej obok gazu nośnego dwutlenek węgla,

oczyszczony i nawilżony gaz łączy się z CO_2 , osusza się i bezpośrednio wprowadza do analizatora. W przypadku zaś dozowania obu składników jednocześnie osuszoną mieszaninę gazu nośnego i CO_2 wprowadza się do rozdzielnika kapilarnego, z którego ściśle określoną część mieszaniny kieruje się bezpośrednio do analizatora, a pozostałą część kieruje się poprzez piec z cynkiem.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z części chemicznej i części elektrycznej. W skład części chemicznej wchodzi źródło gazu nośnego, wyrównywacz ciśnienia (manostat), kolumna do usuwania tlenu z gazu, połączona z kolumną do usuwania CO_2 i innych kwaśnych składników gazu nośnego. Poprzez trójdrożny kran kolumna połączona jest z nawilżaczem, a ten z kolei z elektrolizerem do wytwarzania CO_2 i kolumną osuszającą. Kolumna osuszająca poprzez krany połączona jest z piecem służącym do redukcji CO_2 do CO i jednocześnie z kolumną służącą do ustalania punktu zerowego przez usuwanie dwutlenku węgla z gazu nośnego. Piec ogrzewany elektrycznie wypełniony jest rozdrobnionym cynkiem.

Układ elektryczny składa się ze znajdujących się w elektrolizerze elektrod platynowych połączonych mikroamperomierzem służącym do nastawiania żadanego natężenia prądu elektrolizy oraz potencjometrem ze źródłem prądu stałego. Część elektryczna urządzenia może być zasilana zarówno z sieci jak i z baterii ogniów. W przypadku zasilania z sieci potencjometr łączy się z układem prostującym Graetza składającym się z diod germanowych poprzez wyłącznik i żarówkę z transformatorem. W przypadku zasilania z baterii potencjometr łączy się z nią poprzez wyłącznik i żarówkę omijając układ prostujący Graetza.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na sporządzaniu mieszaniny wzorcowej zawierającej oba składniki w różnym stosunku do siebie, pomiędzy kolumną osuszającą i piecem wmontowuje się kapilarny rozdzielnik, który składa się z kapilar, przez które przepływa gaz nośny z dozowanym CO_2 ; określona część CO_2 omija piec z cynkiem, a pozostała część jest redukowana do CO na cynku. Przez zmianę wielkości kapilar można wprowadzić do gazu nośnego oba powyższe składniki w dowolnym stosunku względem siebie.

Urządzenie takie może być wbudowane w gazoanalyzer bądź też w postaci odrębnego obudowanego urządzenia może być przenoszone i okresowo łączone z danym analizatorem.

W porównaniu z innymi sposobami i urządzeniami do preparowania mieszanin wzorcowych, sposób według wynalazku ma szereg zalet, a urządzenie według wynalazku jest dokładne i proste w obsłudze, wygodne i pozwala na szybkie nastawienie różnych zawartości dozowanego składnika.

Na przykładzie sporządzania mieszaniny wzorcowej zawierającej azot jako gaz nośny i tlenek węgla lub jego mieszaninę z dwutlenkiem węgla w zakresie stężeń 0—50 ppm. wyjaśniono bliżej istotę wynalazku i opisano urządzenie przedstawione na rysunku do stosowania tego sposobu.

Azot z butli stalowej 1 przepływa przez wyrównywacz ciśnienia 2 i przez kolumnę do usuwania tlenu 3 w celu oczyszczenia azotu od tlenu (w przypadku większych ilości), który wpływałby ujemnie na pracę pieca z cynkiem i skracałby jego czas pracy. Po przejściu

przez kolumnę 3 azot oczyszcza się w kolumnie 4 od zawartego w nim dwutlenku węgla lub innych składników kwaśnych a następnie wprowadza się kranem 5 do układu dozującego drugi składnik mieszaniny wzorcowej. W tym celu azot wprowadza się do nawilżacza 6 napełnionego wodą destylowaną, gdzie gaz nasycy się parą wodną do prężności odpowiadającej temperaturze otoczenia, po czym przechodzi przez elektrolizer 7, w którym łączy się z wytworzonym elektrolitycznie dwutlenkiem węgla w żdanym stosunku przez odpowiednie nastawienie natężenia prądu elektrolizy.

Wychodzącą z elektrolizera mieszaninę gazową osusza się w kolumnie 8, po czym przez kran 9 i 10 kieruje do pieca 12 wypełnionego rozdrobnionym cynkiem, w którym w temperaturze 400°C następuje ilościowa redukcja CO_2 do CO. Otrzymaną mieszaninę azotu z tlenkiem węgla kieruje się bezpośrednio do analizatora w celu sprawdzenia jego działania względnie wyskalowania na określoną zawartość badanego składnika.

W celu wyskalowania analizatora na inną zawartość tego składnika nastawia się na mikroamperomierzu 14 za pomocą potencjometru 15 inną wartość natężenia prądu elektrolizy i obserwuje wychylenie rejestratora gazoanalyzer. Ponadto w celu sprawdzenia lub ustalenia tak zwanego punktu zerowego gazoanalyzer albo włącza się dozowanie za pomocą potencjometru 15, albo za pomocą wyłącznika 18 przerywając zasilanie (jeśli kończy się operacja dozowania), albo kieruje gaz przez kran 10 na kolumnę 11 usuwającą dozowany CO_2 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania wzorcowych mieszanin gazowych, zawierających małe ilości tlenu węgla lub (i) dwutlenku węgla w gazie nośnym, do wzorcowania gazoanalyzerów przez elektrolityczne dozowanie dwutlenku węgla do gazu nośnego, **znamienny tym**, że gaz nośny, uprzednio oczyszczony od gazów utleniających, dwutlenku węgla i innych zbędnych składników, nawilża się parą wodną do prężności odpowiadającej temperaturze otoczenia, miesza się w ściśle ustalonym stosunku z wytworzonym elektrolitycznie dwutlenkiem węgla, a otrzymaną mieszaninę osusza i przepuszcza się przez piec, w którym dwutlenek węgla redukuje się do tlenu węgla w temperaturze około 400°C w obecności wypełnienia cynkowego o dużej powierzchni właściwej.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1 do sporządzania mieszaniny wzorcowej zawierającej tlenek węgla i dwutlenek węgla **znamienna tym**, że osuszoną mieszaninę gazu nośnego i dwutlenku węgla wprowadza się do rozdzielnika kapilarnego, z którego ściśle określoną część mieszaniny przepuszcza się przez piec redukcyjny po czym łączy się ją z pozostałą częścią mieszaniny.

3. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, zawierające elektrolizer do wytwarzania dwutlenku węgla wyposażony w elektrody platynowe połączone poprzez mikroamperomierz i potencjometr ze źródłem prądu stałego, **znamiennie tym**, że składa się z kolumny do usuwania gazów utleniających (3), kolumny do usuwania kwaśnych składników (4), nawilżacza (6) elektrolizera (7), kolumny osuszającej (8) oraz ogrzewanego elektrycznie pieca redukcyjnego (12) wypełnionego rozdrobnionym cynkiem.

4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zawiera pomiędzy kolumną osuszającą (8), a piecem (12) rozdzielnik kapilarny (20).

5. Urządzenie według zastrz. 3, 4 **znamiennie tym**, że

pośród kolumną osuszającą (8) a piecem z cynkiem (12), zawiera kolumnę (11) do usuwania dwutlenku węgla z mieszaniny wzorcowej w celu ustalenia punktu zerowego gazoanalyzer.

