



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.VII.1960 (P 94 208)

Pierwszeństwo: 14.V.1960 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 22.VI.1965

Kl. 42 I, 3/03

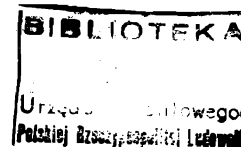
MKP G 01 n

UKD

37/12

Współtwórcy wynalazku: dr Wolfgang Knobloch, Felicitas Knobloch

Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)



Samoczynne urządzenie do spalań, przeznaczone do analizy
elementarnej

1

Wynalazek dotyczy urządzenia do spalań, przeznaczonego do przeprowadzania równoległych, pojedynczych i seryjnych elementarnych analiz w skali mikro, w szczególności do oznaczania węgla, wodoru i azotu. Urządzenie to umożliwia wykonywanie analiz przez spalanie bardzo małych ilości substancji, przy małej objętości spalania, w bardzo krótkim czasie spalania. Zapewniona jest przy tym mała wrażliwość na zmiany ciśnienia i temperatury, bez stosowania tak zwanych bomb ogrzewających. Bomby takie stosowano w dawniejszych sposobach do ogrzewania dwutlenku węgla stanowiącego wypełnienie rury do spalań. Były one wypełniane tetraliną lub inną łatwo palną cieczą, którą podgrzewano do temperatury wrzenia za pomocą palnika gazowego. W ten sposób utrzymywano dokładnie stałą temperaturę. Inne tego rodzaju urządzenia mają elektrycznie ogrzewane bomby ogrzewające, które są zaopatrzone w urządzenia dodatkowe, na przykład termometr kontaktowy, paski bimetalowe itp., przeznaczone do utrzymywania stałej temperatury.

Znane urządzenia do elementarnych analiz zaopatrzone są wszystkie w poziomo ułożoną rurę (najczęściej ze szkła kwarcowego). Ta część rury do spalań, w której znajduje się analizowana substancja, jest podgrzewana za pomocą przesuwanego wzdłuż osi rury źródła ciepła, w dalszym opisie nazywanego piecem przesuwym. Dalszy odcinek tej rury do spalań, który wypełniony jest kataliza-

2

torem, jest otoczony dłuższym, nieruchomym piecem rurowym, tak zwanym piecem katalizatora. Spalanie odbywa się podczas bardzo wolnego przesuwania pieca przesuwnego wzdłuż tej części rury do spalań, w której znajduje się analizowana substancja, przy czym przesuwanie to odbywa się w kierunku pieca katalizatora bądź ręcznie, bądź też za pomocą napędu mechanicznego albo elektrycznego. Przy oznaczaniu węgla i wodoru, produkty spalania przepływały przez rurę do spalań wraz z ciągłym strumieniem tlenu, natomiast przy oznaczaniu azotu przepływały one wraz ze strumieniem dwutlenku węgla, płynącym w sposób ciągły przez rurę do spalań i przez strefę katalizatora, ogrzewaną za pomocą nieruchomego pieca. Na ogrzonym katalizatorze produkty spalania zmieniają się ilościowo na produkty gazowe i na końcu rury do spalań są pochłaniane w aparatach absorpcyjnych lub też oznaczane wolumetrycznie. W niektórych urządzeniach wspomniany tlen lub dwutlenek węgla przeprowadza się przez oddzielne piece oczyszczające, w celu uwolnienia ich od zanieczyszczeń nabytych w toku produkcyjnym. Odpowiednio do rodzaju analizowanej substancji (stałej, ciekłej lub gazowej) trzeba dobierać temperaturę pieca przesuwnego oraz prędkość jego przesuwu.

Aby uczynić zadość rosnącym wymaganiom stawianym analizie elementarnej, zostały opracowane urządzenia półautomatyczne. Wymagane przez ana-

lizowaną substancję zmieniać prędkości przesuwu pieca i jego temperatury było rozwiązywane w rozmaity sposób. Piec przesuwany był na przykład wykonany jako elektrycznie ogrzewany piec pierścieniowy ze spiralą grzewczą. W innym wykonaniu zastosowano odchylony piec pierścieniowy jako piec przesuwany. Napęd pieca przesuwnego odbywał się za pomocą znanych środków technicznych, na przykład za pomocą silnika elektrycznego z przekładnią zębatą lub mechanizmu zegarowego poprzez krążek sznurkowy. Ten ostatni rodzaj napędu ma tę wadę, że nie można regulować prędkości posuwu i że cały mechanizm napędowy łatwo ulega uszkodzeniom. Poza tym nie można było odłączać pieca ruchomego od rury do spalań.

W innym urządzeniu (Zimmermann'a) zamiast ogrzewanego odcinka przez piec przesuwany, przewidziany jest nieruchomy piec do spalań. Urządzenie to pracuje według zasady przenoszenia ciepła to znaczy ogrzewanie pieca odbywa się w tempie dotychczasowego przesuwu pieca ruchomego od końca pieca do pieca z katalizatorem. W tym celu piec do spalań ma postać półczaszy, w której podzielone na kilka odcinków zwoje ogrzewcze umieszczone są jedno za drugim. Półczasza ta jest przykryta pokrywą ceramiczną nie zaopatrzoną w zwoje grzewcze, tak że spełnia ona tylko rolę odchylanej pokrywy zamykającej. Za pomocą trzech transformatorów regulacyjnych, w czasie automatycznego procesu przełączania, nastawia się przed każdą analizą odstępy czasu i temperatury spalań w poszczególnych odcinkach pieca. Wadą jest przy tym to, że sam przebieg spalania można obserwować tylko po uprzednim podniesieniu pokrywy. Powstają przy tym znaczne wahania temperatury w układzie spalania, które mają niekorzystny wpływ na wynik analizy. Ponadto przewidziany jest strumień powietrza do ochładzania rury do spalań oraz pieca do spalań po ukończeniu spalania. Nawet przy stosowaniu strumienia powietrza lub innych technicznych środków ochładzających, ochładzanie układu spalania po przeprowadzeniu analizy jest jednak tak powolne, że nie zapewnia szybkiego kolejnego przeprowadzenia analiz. Poza tym nie można kontrolować stopnia ochłodzenia. A zatem spalanie trudnopalnych związków w ustalonym trybie jest możliwe do przeprowadzania tylko z dużymi stratami czasu.

Właściwości katalizatorów, stosowanych w dotychczas znanych urządzeniach, jak na przykład tlenku miedziowego, dwutlenku ołowiu, chromianu ołowiu itd., wymagają umieszczenia większej ich ilości w rurze spalań, wskutek czego otrzymuje się stosunkowo długą strefę katalizatora przekraczającą 20 cm. Wadą takich urządzeń jest długi czas spalania. Poza tym konieczne staje się przedłużenie kwarcowej rury do mniej więcej 600 mm. Ponadto w wymaganych do spalania temperaturach 500—1000°C wspomniane katalizatory powodują korozję rury do spalań, wobec czego w krótkim czasie rury te w strefie katalizatora zaczynają się kruszyć.

Inne jeszcze znane tego rodzaju urządzenia mają rury do spalań o zmiennym przekroju, to znaczy rura staje się węższa w kierunku strefy kataliza-

tora. Rurę taką jest trudno wykonać i jak wykazuje doświadczenie ma ona mniejszą trwałość. Przy jej stosowaniu wspomniane katalizatory wymagają utrzymywania dokładnie jednakowej temperatury pieca, co wymaga stosowania w tym celu specjalnych urządzeń, na przykład regulatora bimetalowego lub termometru kontaktowego. Te specjalne urządzenia stanowią źródło błędów i komplikują konstrukcję całego urządzenia.

W celu utrzymywania stałej prędkości przepływu niezbędnego do spalania tlenu, we wszystkich znanych urządzeniach stosuje się flaszki Wulff'a, za pomocą której przeprowadza się też równocześnie dokładny pomiar stosowanej ilości tlenu.

W znanych, elektrycznie napędzanych i elektrycznie ogrzewanych urządzeniach, które pracują z wyżej opisanymi katalizatorami wrażliwymi na temperaturę, specjalnie ujemny wpływ mają wahania elektrycznego napięcia roboczego. Nie można utrzymywać dokładnie temperatur, a prędkość przesuwu pieców przesuwnych nie jest równomierna. Z wahaniami temperatury wiążą się nierozłączne różnice ciśnienia w całym układzie rurowym. Te zewnętrzne wpływy oddziałują bardzo niekorzystnie na dokładność analizy.

Analizy widłowe można przeprowadzać za pomocą tych znanych aparatów tylko przy dużym zużyciu czasu. Pod terminem analizy widłowej rozumie się analizę nieznanej bardzo kosztownej substancji, na przykład będących do dyspozycji w znikomych tylko ilościach surowców naturalnych, przy pomocy substancji próbnej, którą spala się najpierw przed spaleniem substancji nieznanej i następnie po spaleniu tej substancji. Sposób ten jest zazwyczaj stosowany w każdej technice pomiarowej, w celu wyeliminowania błędów urządzenia, jeśli pomiar, w tym przypadku spalanie, może być wykonane tylko jeden raz.

Za pomocą dotychczas znanych urządzeń można w jednostce czasu wykonać tylko jedną analizę, ponieważ są one zaopatrzone w jedną tylko rurę do spalań i przynależne do niej piece. Analizy seryjne i równoległe w ciągu jednej jednostki czasu nie mogą być przeprowadzane. Czas spalania wynosi mniej więcej 20 — 30 minut. Przeprowadzenie analizy widłowej wymaga trzech kolejnych pojedynczych analiz, a można je przeprowadzić jedynie w odpowiednio długim okresie czasu. Istnieje jednak ogólna tendencja przeprowadzania analizy przez spalanie z bardzo małymi ilościami analizowanej substancji przy równoczesnym skróceniu czasu trwania spalania.

Celem wynalazku było skonstruowanie takiego urządzenia do przeprowadzania elementarnej analizy dwutlenku węgla, wodoru i azotu, które umożliwiłoby przeprowadzanie seryjnych i równoległych analiz w bardzo krótkim czasie przy nieskomplikowanej obsłudze.

Zadanie to zostało według wynalazku rozwiązane za pomocą samoczynnego urządzenia do spalań, które jest przeznaczone do analizy mikroelementarnej i które zaopatrzone jest w przesuwne piece i przynależne do nich piece katalizatora, przy jednoczesnym uniknięciu wymienionych wyżej, wad urządzeń znanych. Na podstawie umieszczone

są wzajemnie równolegle nieruchome dwa piece katalizatora oraz dwa zaopatrzone w wybrania piece przesuwne, osadzone na suporcie krzyżowym za pomocą połączenia wtykowego. Podczas procesu spalania wspomniane wybrania są zamknięte za pomocą umieszczonego również na suporcie krzyżowym bloku zamykającego, sporządzonego z ceramiki lub materiału podobnego, tak że piece przesuwne tworzą jeden blok otaczający rury do spalań. Piece przesuwne mogą być przesuwane w kierunku nieruchomych pieców katalizatora ręcznie albo samoczynnie. Poprzez układ dźwigniowy, za pomocą umocowanego na drążku przesuwalnym chwytu, piece te mogą być przesuwane poprzecznie do toru spalania. Dzięki temu za pomocą jednego chwytu obydwie piece ruchome bądź są odsuwane od rury do spalań, bądź też są do tej rury dosuwane. Odsuwanie pieców przesuwnych od rury do spalań po ukończeniu spalania ma na celu szybkie ochładzanie tej rury.

Wskazane jest, aby obydwie piece przesuwne były wykonywane jako jedna całość z bocznym wybraniem przeznaczonym do wprowadzenia rury do spalań i bloku zamykającego. Najkorzystniej jest gdy piece przesuwne i obydwie piece katalizatora, w kierunku równoległym do rury do spalań (w kierunku równoległym do osi spalania), mają długość około 80 mm, a rura do spalań ma długość około 450 mm.

Przez zastosowanie jako katalizatora tlenku kobaltawo — kobaltowego na pumeksie lub korundzie jako materiale nośnym, strefa katalizowania zostaje znacznie skrócona i usunięte zostają wymienione wyżej wady stosowanych dotychczas katalizatorów. Katalizator (tlenek kobaltawo — kobaltowy) ma duży zakres aktywności odnośnie stosowanej temperatury. Jest on jednakowo aktywny w granicach temperatur od 300 do 1000°C. Wrażliwość na wahania ciśnienia strumienia tlenu lub na wahania temperatur w strefie katalizowania zostaje wyeliminowana, gdyż stosowana w tym urządzeniu temperatura 750°C dopuszcza w strefie katalizatora dużą rozpiętość wspomnianych wahań zarówno w górę jak i w dół.

Trwałość rury do spalań została znacznie zwiększona, gdyż zastosowany katalizator nie powoduje jej korozji pomimo podwyższenia do 750°C zazwyczaj stosowanej temperatury ogrzewania. Przez zastosowanie wymienionych wyżej katalizatorów następuje skrócenie strefy katalizatora, dzięki czemu jednocześnie umożliwiające zostaje znaczne skrócenie pieca katalizatora do około 80 mm, a pieca przesuwnego do około 60 mm.

Wskazana jest poza tym możliwość wymiany pieców przesuwnych, a także pieców katalizatora i umieszczonego na tylnej ścianie urządzenia, pieca do wstępnego oczyszczania. W znanych urządzeniach piece te, za wyjątkiem pieca do wstępnego oczyszczania, ze względu na ich wymiary są na stałe związane z urządzeniem.

Aktywność zastosowanego katalizatora prowadzi ponadto do znacznego skrócenia czasu spalania. Opracowano przybliżony wzór na przeprowadzenie spalania:

$$t = E \cdot 2$$

gdzie: t — czas spalania w minutach

E — odważka w miligramach

2 — wielkość stała

Przykład: Jeżeli $E = 3$ mg to czas spalania wyniesie:

$$t = E \cdot 2 = 3 \cdot 2 = 6 \text{ min.}$$

Przy uwzględnieniu czasu trwania późniejszego przepłukania azotem, jako wielkość stałą należy przyjąć 4. Daje to całkowity czas:

$$t = E \cdot 4 = 3 \cdot 4 = 12 \text{ min}$$

przy odważce wynoszącej 3 mg.

Jeżeli przy stosowaniu przytoczonej wyżej metodyki przeprowadza się analizę widlową, to czas jej trwania wynosi 24 minuty przy czterech poszczególnych spalaniach i odważce 3 mg.

Przy innych wartościach odważki, na przykład 2,5 mg lub 5 mg, czas spalania zostaje odpowiednio wyliczony i brany jest pod uwagę przy programowaniu pracy urządzenia.

Za pomocą sprzęgnięcia według wynalazku dwóch rur do spalań i za pomocą zastosowania nowego rodzaju katalizatora w ciągu około 12 — 15 minut można spalić w dwóch rurach do spalań jednocześnie dwie substancje. W przeciwieństwie do tego czas potrzebny do przeprowadzenia poszczególnych analiz na znanych dotychczas urządzeniach wynosiłby od 20 do 30 min, gdyż pracują one tylko z jedną rurą do spalań i przestarzałymi katalizatorami. Choćby urządzenia te pracowały lub pracują więcej lub mniej zadawalająco, to jednakże oszczędność czasu przy pracy z urządzeniem według wynalazku jest znaczna. Poza tym za pomocą takiego układu umożliwione zostaje przeprowadzanie mikroelementarnych analiz nie tylko przez doświadczonych analityków, ale również przez przyuczonego personel pomocniczy. Wskutek niewrażliwości tego urządzenia na wahania napięcia elektrycznego, temperatury i ciśnienia, obsługa jego jest znacznie ułatwiona.

Na rysunku jest przedstawiony przykład urządzenia według wynalazku, a w dalszym ciągu opisu zostanie on szczegółowiej wyjaśniony. Fig. 1 pokazuje urządzenie według wynalazku w rzucie z przodu, fig. 2 — to samo urządzenie w rzucie z prawej strony, a fig. 3 — w rzucie z lewej strony.

Zgodnie z fig. 1 na podstawie 1 na jej suporcie krzyżowym G są umieszczone za pomocą połączenia wtykowego S przesuwne piece V_1 i V_2 . Suport krzyżowy G jest osadzony, z możliwością przesuwania się w kierunku wzdłużnym osi spalania, na listwie prowadzącej. Napęd odbywa się bądź za pomocą regulowanego za pomocą potencjometru silnika elektrycznego, poprzez przekładnię zębatą, bądź też ręcznie za pomocą chwytu obrotowego 2. Przez obrót chwytu 2 porusza się suport krzyżowy G wraz z osadzonymi na nim przesuwnymi piecami V_1 , V_2 w kierunku do pieców K_1 , K_2 katalizatora lub też w kierunku przeciwnym. Prędkość posuwu można regulować poprzez potencjometr, za pomocą obrotu chwytu włączającego 3. Przesuwne piece V_1 , V_2 można również w czasie pracy urządzenia przesuwać ręcznie do przodu lub do tyłu, bez konieczności wyłączania napędu elektrycznego. W tym celu pomiędzy silnikiem elektrycznym i suporem krzy-

żowym **G** jest umieszczone sprzęgło ślizgowe. Za pomocą poruszania drążka przesuwne go z gałką **K**, poprzez układ dźwigniowy, przesuwne piece **V₁**, **V₂** mogą być rozsuwane lub dosuwane w kierunku poprzecznym do kierunku ich przesuwu. Piece **K₁**, **K₂** katalizatora są również rozłączalnie, za pomocą połączenia wtykowego, połączone z podstawą 1. Urządzenie jest wyposażone w dwie równoległe umieszczone rury **Q** do spalań, do osadzenia których przewidziane są wsporniki 4. Wzajemne rozstawienie wsporników 4 może być odpowiednio regulowane na listwach prowadzących 5. Listwy prowadzące 5 są rozłączalnie połączone z podstawą 1. Zaznaczony na fig. 1 odcinek **D** oznacza strefę spalania, a zakreskowany na piecach **K₁**, **K₂** katalizatora obszar **E** oznacza strefę katalizowania. Długość strefy katalizatora **E** wynosi około 30 — 60 mm. Na przedniej stronie urządzenia umieszczono przełączniki 6 z przynależnymi do nich żarówkami kontrolnymi 7, przeznaczone do włączania pieców lub silnika elektrycznego przesuwu pieców.

Na fig. 2 pokazane jest gniazdko wtykowe 8, służące do przyłączania urządzenia do sieci elektrycznej, a także bezpiecznik 9 oraz piec 10 do wstępnego oczyszczania.

Na fig. 3 przedstawiono w położeniu roboczym, ukształtowane jako jednocześnie, piece przesuwne **V₁**, **V₂**, przy czym wybrania **A** zamknięte są za pomocą bloku zamykającego **B**, sporządzonego na przykład z ceramiki. Liniami kreskowymi pokazano piece przesuwne **V₁**, **V₂** w położeniu wzajemnie rozsuniętym, w kierunku prostopadłym do kierunku ich przesuwu.

Sposób pracy urządzenia według wynalazku jest następujący:

Po umieszczeniu przeznaczonej do analizy substancji w rurze do spalań nastawia się prędkość przesuwu pieców przesuwnych. Przed tym zostały już włączone wszystkie piece. Samo spalanie odbywa się za pomocą pieców przesuwnych, które podczas procesu spalania połączone są za pomocą wspólnego bloku zamykającego **B**. Podczas mechanicznego przesuwania pieców przesuwnych można również przesuwać je ręcznie tam i z powrotem w kierunku osi spalania, bez wyłączania przesuwu mechanicznego, a to dzięki istnieniu sprzęgła ślizgowego. Przy dosunięciu się przesuwnych pieców do pieców katalizatora rozlega się dźwięk brzęczka, co wskazuje na koniec spalania. W celu uzyskania spalania bez pozostałości zazwyczaj pozostawia się

na pewien czas piece przesuwne w tym położeniu, aby uniknąć w ten sposób skoksowanych resztek, a następnie odsuwa się je od rur do spalań. Ten czas zatrzymania nastawia się na odpowiednim zegarze przy uruchamianiu urządzenia. Po upływie wyznaczonego czasu otwierają się samoczynnie obydwa przesuwne piece, to znaczy rozsuwają się w kierunku prostopadłym do toru spalania i uwalniają rury do spalań. Podczas całego procesu spalania urządzenie nie wymaga żadnej kontroli, tak, że w międzyczasie można przeprowadzać konieczne odważania i opracowania wyników. Dla normalnie spalających się substancji można w ciągu dnia roboczego dokonać 26—32 spaleń na jednym urządzeniu, co stanowi znaczne zwiększenie wydajności w stosunku do znanych dotychczas urządzeń.

Zastrzeżenia patentowe

1. Samoczynne urządzenie do spalań, zwłaszcza przeznaczone do mikroelementarnej analizy, zaopatrzone w przesuwne piece i przynależne do nich piece katalizatora, znamienne tym, że zaopatrzone jest w podstawę (1), na której osadzone są nieruchomo, w sposób umożliwiającą wymianę, dwa piece (**K₁**, **K₂**) katalizatora oraz dwa, zaopatrzone w wybrania (**A**), przesuwne piece (**V₁**, **V₂**), usytuowane wzajemnie równoległe na suporcie krzyżowym (**G**) za pomocą połączeń wtykowych (**S**), przy czym podczas procesu spalania wybrania (**A**) pieców przesuwnych (**V₁**, **V₂**) są zamykane za pomocą umieszczonego również na suporcie krzyżowym (**G**) bloku zamykającego (**B**), sporządzonego z ceramiki lub materiału podobnego, tak że przesuwne piece (**V₁**, **V₂**) tworzą jeden otaczający rurę (**Q**) do spalań blok, a ponadto przesuwne piece (**V₁**, **V₂**) mogą być przesuwane ręcznie lub samoczynnie, zarówno w kierunku nieruchomych pieców (**K₁**, **K₂**) katalizatora jak i za pomocą przesuwalnego drążka z chwytem (**K**), poprzez układ dźwigniowy, prostopadle do toru spalania, na suporcie krzyżowym (**G**), dzięki czemu otoczone podczas procesu spalania rury (**Q**) do spalań zostają odsłonięte w celu ochłodzenia.
2. Samoczynne urządzenie według zastrz. 1, znamienne tym, że obydwa piece przesuwne (**V₁**, **V₂**) stanowią jedną całość i zaopatrzone są w boczne wybrania (**A**), przeznaczone do wprowadzenia do niego rury (**Q**) do spalań i bloku zamykającego (**B**).

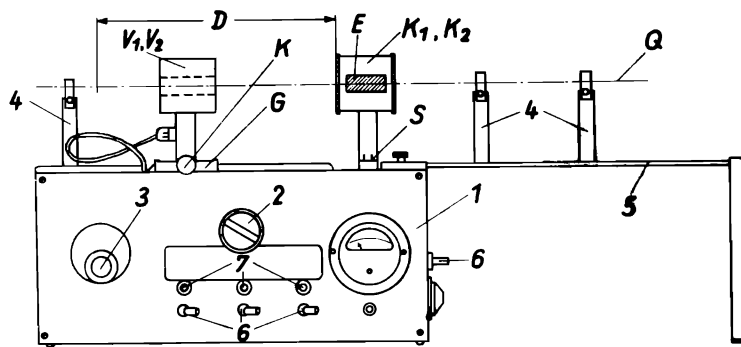


Fig. 1

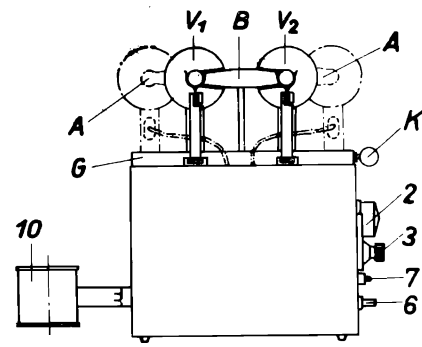


Fig. 3

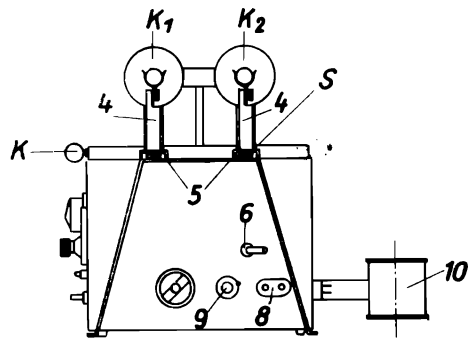


Fig. 2