

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

64244

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.VII.1968 (P 128 189)

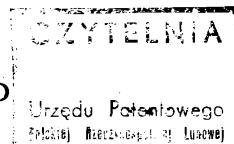
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5.I.1972

Kl. 42 I, 4/16

MKP B 01 k, 3/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: Stefan Waszak, Jerzy Waclawik

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Elektrokonduktometryczny gazoanalizator do oznaczania niewielkich ilości tlenu lub dwutlenku węgla w gazach

1

Przedmiotem wynalazku jest konstrukcja elektrokonduktometrycznego automatycznego gazoanalizatora, który służy do oznaczania w sposób ciągły niewielkich ilości CO lub CO₂ o stężeniu rzędu kilku do kilkuset ppm w takich gazach jak powietrze, azot, metan, gazy szlachetne, wodór i ich mieszaniny. Działanie gazoanalizatora opiera się na znanej zasadzie polegającej na pomiarze zmiany przewodnictwa elektrycznego elektrolitu, wywołanej przez zaabsorbowany w elektrolicie dwutlenek węgla wprowadzony z badanym gazem. W przypadku oznaczania CO analizator zawiera konwerter do ilościowego utleniania tlenu węgla do dwutlenku wykorzystujący znaną reakcję utleniania tlenu węgla za pomocą J₂O₅ lub HJ₃O₈.

Znany gazoanalizator elektrokonduktometryczny składa się z części wstępnej służącej do oczyszczania badanego gazu oraz z właściwej części chemicznej wraz z układem elektrycznym, służącej do pomiaru przewodnictwa.

We wstępnej części stosuje się na ogół układ pozwalający na oczyszczenie i osuszenie badanego gazu przy użyciu znanych pochłaniaczy pary wodnej lub innych zanieczyszczeń. W wyniku konwersji tlenu węgla przy użyciu HJ₃O₈ jako produkt reakcji powstaje dwutlenek węgla oraz jod cząsteczkowy. W celu oczyszczenia CO₂ od par jodu stosowano dotychczas kolumny wypełnione rtęcią bądź watą srebrną. Operowanie rtęcią jest jednak niedogodne, zaś wata srebrna pochłania całkowicie jod dopiero w temperaturach 200—250°C.

Otrzymany CO₂ w ilości równoważnej do zawartości

2

CO w badanym gazie wprowadza się następnie do właściwej części pomiarowej, która składa się ze spirali z przepływającym elektrolitem do pochłaniania oznaczanego składnika w badanym gazie, układu dozującego i oczyszczającego elektrolit, oraz dwóch naczynek konduktometrycznych porównawczego i pomiarowego, przy czym naczynka połączone są z częścią elektryczną i stanowią dwa obwody prądu zmiennego zasilane z sieci poprzez transformator. Każdy z obwodów zawiera po jednym naczynku konduktometrycznym i prostowniku typu Graetza. Różnice wyprostowanych napięć z obydwu obwodów mierzone są w układzie mostkowym przy użyciu miliwoltomierza rejestrującego.

Dla prawidłowej pracy gazoanalizatora elektrokonduktometrycznego pracującego w sposób ciągły ważnym problemem jest także możliwość sprawdzania w każdej chwili prawidłowości wskazań jak również wzorcowanie aparatu. Polega to na uprzednim wytworzeniu tak zwanego gazu zerowego dla ustalenia punktu zerowego, a następnie przepuszczaniu przez aparat gazu o znanej zawartości CO₂. Dotychczas zagadnienie to realizuje się przez wprowadzanie z butli uprzednio przygotowanej mieszanki gazowej.

Ze względu na czułość metody taka mieszanka musi być przygotowywana bardzo dokładnie, przy czym skład jej potwierdza się świadectwem atestacji. W ten sposób można sprawdzać tylko jeden punkt na skali analizatora. W celu sprawdzenia wielu punktów skali trzeba stosować każdorazowo inną mieszankę o odpowiednim, ściśle ustalonym składzie. W niektórych przypadkach

kontrolę pracy analizatora przeprowadza się sposobem uproszczonym przez zastąpienie oporu naczynka pomiarowego stałym oporem drutowym. Jednakże sposób ten pozwala tylko na sprawdzenie obwodu elektrycznego nie zaś właściwej pracy całego układu.

Ponadto w znanych dotychczas analizatorach elektrokonduktometrycznych nie stosuje się stałej kontroli przepływu roztworu pochłaniającego oznaczany składnik, co jest niezbędne dla zapewnienia dobrej pracy aparatu.

Celem wynalazku było skonstruowanie aparatu, który pozwala w sposób ciągły i zautomatyzowany prowadzić oznaczenia małych zawartości tlenu lub dwutlenku węgla w badanym gazie i zapewnia możliwość sprawdzania prawidłowości wskazań bez przerywania pracy analizatora. Cel ten osiągnięto przez zastąpienie stosowanych dotychczas pochłaniaczy jodu kolumną zawierającą miedź elektrolityczną o dużej powierzchni, zastosowanie przepływomierza elektrolitu oraz wbudowanie do części właściwej, układu do wzorcowania i kontrolowania prawidłowości wskazań analizatora.

Urządzenie to składa się z kolumny absorpcyjnej do usuwania zawartego w gazie dwutlenku węgla w celu otrzymania tak zwanego gazu zerowego oraz elektrolizera do wytwarzania i dozowania do gazu zerowego ściśle określonych zawartości tego składnika. Elektrolizer połączony jest z układem elektrycznym, który składa się z potencjometru regulującego wielkość natężenia prądu elektrolizy, mikroamperomierza wyskalowanego bezpośrednio w jednostkach stężenia oznaczanego składnika gazowego oraz układu prostującego Graetza.

W układzie prostującym typu Graetza zastosowano diody krzemowe lub germanowe zamiast dotychczas stosowanych prostowników kuprytowych. Przez umieszczenie wewnątrz aparatu urządzenia do skalowania wraz ze sprzężoną częścią elektryczną uzyskuje się możliwość stałego kontrolowania prawidłowości działania analizatora bez przerywania jego pracy. Ze względu na konieczność utrzymywania stałej temperatury czynników przepływających przez aparat część właściwa aparatu jest umieszczona w naczyniu termostatycznym.

Schemat gazoanalizatora według wynalazku pokazano przykładowo na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zestawienie części chemicznej aparatu, zaś fig. 2 przedstawia jego część elektryczną.

Na przykładzie oznaczenia tlenu węgla w zakresie stężeń 0—50 ppm zawartym w gazie do syntezy amoniaku wyjaśniono istotę wynalazku i opisano działanie gazoanalizatora.

Gazoanalizator składa się z części wstępnej oraz części właściwej wraz z połączoną z nią częścią elektryczną. Część wstępna jest rozdzielnie połączona z pozostałą częścią aparatu co umożliwia łatwą wymianę zużytych elementów i zastąpienie uprzednio przygotowanymi świeżymi elementami nie powodując przestoju w pracy całego analizatora. Podział na część wstępną i właściwą jest zaznaczony na rysunku linią przerywaną.

W skład części wstępnej wchodzi: płuczki 1 i 2 z kwasem siarkowym do usuwania amoniaku z badanego gazu, wyrównywacze ciśnień 4 i 5, przepływomierz 6, kolumna 7 wypełniona w górnej połowie wysuszonym żelazem krzemionkowym, a w dolnej połowie askarytem do usuwania pary wodnej oraz składników kwaśnych, kolumna 8 wypełniona granulowanym J_2O_5 do usuwania śladów wody, ogrzewana elektrycznie kolumna 9 zawierająca HJ_3O_8 do utleniania CO do CO_2 oraz kolum-

na 10 z elektrolityczną miedzią do usuwania jodu tworzącego się w reakcji CO z HJ_3O_8 .

W skład części właściwej wchodzi: spirala 15, przez którą przepływa elektrolit (roztwór wodorotlenku sodowego), w której zachodzi absorpcja CO_2 w elektrolicie, separator 16 oddzielający składniki gazowe od elektrolitu, naczynka konduktometryczne 17 i 18, przepływomierz 19, filtr z watą szklaną 20 do oczyszczania elektrolitu oraz kran trójdrożny 21. W części tej wmontowane jest również urządzenie do wzorcowania i kontrolowania prawidłowości wskazań analizatora, które zawiera kolumnę 12 wypełnioną askarytem do usuwania CO_2 z badanego gazu, nawilżacz 13, w którym gaz nasycy się parą wodną do przężności odpowiadającej temperaturze otoczenia oraz elektrolizer 14 zawierający roztwór kwasu szczawowego służący do wytwarzania ściśle określonych ilości CO_2 , które następnie wprowadza się do tak zwanego gazu zerowego (pozbawionego CO_2) w celu wyskalowania analizatora bądź też sprawdzenia prawidłowości jego wskazań.

Część właściwa połączona jest poprzez naczynka konduktometryczne 17 i 18 z częścią elektryczną przedstawioną na rys. 2. Część ta połączona z siecią poprzez transformator 22, wyłącznik sieciowy 23 i żarówkę sygnalizacyjną 24 składa się z dwóch obwodów prądu zmiennego, do których włączone jest po jednym naczynku konduktometrycznym 17 i 18 oraz po jednym układzie prostującym Graetza 25 i 26 połączonych ze sobą w układzie mostkowym.

Różnicę wyprostowanych napięć z obu obwodów układu konduktometrycznego rejestruje miliwoltomierz samopiszący 32 wyskalowany w ppm CO. Do części elektrycznej wchodzi również układ elektryczny urządzenia wzorcowującego, który składa się z prostownika typu Graetza 29, potencjometru 30 regulującego wielkość natężenia prądu elektrolizy w elektrolizerze 14 oraz miliamperomierza 31 służącego do kontroli tego prądu, przy czym miliamperomierz jest wyskalowany bezpośrednio w ppm CO.

Działanie gazoanalizatora do oznaczania tlenu węgla jest następujące. Badany gaz przechodzi przez płuczki 1 i 2 zawierające rozcieńczony i stężony kwas siarkowy, w których oczyszcza się on od amoniaku i wody, następnie kranem trójdrożnym 3 kieruje się gaz na wyrównywacze ciśnień 4 i 5, służące do stabilizowania przepływu gazu, bądź do atmosfery. Z wyrównywacza gaz przechodzi przez przepływomierz 6 i kieruje się do kolumny 7 wypełnionej w górnej części wysuszonym żelazem krzemionkowym, a w dolnej askarytem w celu usunięcia z gazu wody i kwaśnych składników, następnie przechodzi do kolumny 8 zawierającej J_2O_5 do usuwania resztek wody.

Po oczyszczeniu gazu kieruje się go do konwertora 9 wypełnionego HJ_3O_8 , ogrzewanego elektrycznie, w którym zawarty w gazie tlenek węgla utlenia się do dwutlenku węgla, po czym gaz kieruje się na kolumnę 10 z miedzią elektrolityczną w celu oczyszczenia go od resztek powstałego w reakcji jodu. Oczyszczony i wysuszony gaz zawierający równoważną ilość CO_2 w stosunku do aktualnej zawartości CO jest kierowany następnie do części właściwej analizatora w celu przeprowadzenia pomiaru. Wprowadza się go zatem poprzez kran 11 do spirali absorpcyjnej 15, gdzie styka się z przepływającym przez nią ze stałą szybkością roztworem wodorotlenku sodowego, w którym zostaje zaabsorbowany ilo-

ściowo zawarty w gazie dwutlenek węgla, zaś gaz pozbawiony badanego składnika poprzez separator. 16 opuszcza aparat.

Z kolei roztwór wodorotlenku sodowego zanim zetknie się z badanym gazem doprowadzany z butli Mariotte'a kranem 21 przechodzi przez filtr 20 zawierający watę szklaną, przepływomierz 19 oraz porównawcze naczynko konduktometryczne 18. Następnie roztwór przechodzi przez spiralę 15, gdzie absorbuje zawarty w badanym gazie dwutlenek węgla i kierowany jest do naczynka konduktometrycznego pomiarowego 17, po czym opuszcza aparat. Pomiar przewodnictwa odbywa się w części elektrycznej w układzie mostkowym przy użyciu miliwoltomierza rejestrującego 32. Przy jednakowym przewodnictwie elektrycznym obu naczynek konduktometrycznych 17 i 18 mostek jest w równowadze — wskazania rejestratora nie ulegają zmianie. Jest to tak zwany punkt zerowy pomiaru.

Przy zmianie przewodnictwa elektrycznego w naczynku pomiarowym 17, spowodowanej obecnością dwutlenku węgla w badanym gazie zostaje zachwiana równowaga mostka — wskazówka rejestratora 32 wychyla się, a wielkość tego wychylenia jest proporcjonalna do stężenia CO₂, a więc i CO w badanym gazie. Wzorcowanie gazoanalizatora odbywa się w ten sposób, że oczyszczony gaz w części wstępnej kranem 11 wprowadza się na kolumnę 12 wypełnioną askarytem lub granulowanym wapnem sodowanym w celu usunięcia z gazu dwutlenku węgla. Otrzymuje się w ten sposób tak zwany gaz zerowy, nie zawierający CO₂, a tym samym nie zmieniający przewodnictwa elektrycznego elektrolitu.

Do wyskalowania aparatu konieczne jest spreparowanie gazów wzorcowych o różnych ściśle określonych ilościach oznaczanego składnika, co osiąga się przez wprowadzenie kontrolowanych ilości wywiązywanego elektrolitycznie CO₂ do gazu zerowego. W tym celu po przepuszczeniu gazu zerowego przez nawilżacz 13, w którym gaz zostaje nasycony parą wodną wprowadza się go do elektrolizera 14 zaopatrzonego w dwie platynowe elektrody i napełnionego roztworem czystego kwasu szczawiowego.

W elektrolizerze przez regulowanie natężenia prądu elektrolizy uzyskuje się ściśle określone ilości CO₂, które miesza się z wprowadzonym gazem — i taką mieszaninę kieruje się do spirali 15 w celu zaabsorbowania tych ilości dwutlenku węgla przez elektrolit. Po przejściu elektrolitu poprzez układ konduktometryczny obserwuje się wychylenie wskazówek rejestratora 32 spowodowane określoną zawartością CO₂.

Regulowanie natężenia prądu elektrolizy w elektrolizerze 14 odbywa się przy pomocy potencjometru 30 i mikroamperomierza 31, wyskalowanego bezpośrednio w ppm CO, podłączonych do sieci poprzez transformator

22, wyłącznik 28 i prostownik typu Graetza 29. Włączenie układu wzorcującego wskazuje żarówka sygnalizacyjna 27.

Dla stabilności pracy gazoanalizatora wymagane są: stałość przepływu gazu, stałość przepływu roztworu, stałość napięcia zasilającego z sieci i stałość temperatury. Wymagania te zostały spełnione przez zastosowanie: wyrównywaczy ciśnienia gazu i przepływomierza dla kontroli jego przepływu, butli Mariotte'a z odpowiednią kapilarą oraz z przepływomierza do kontroli przepływu roztworu, stabilizatora i termostatu.

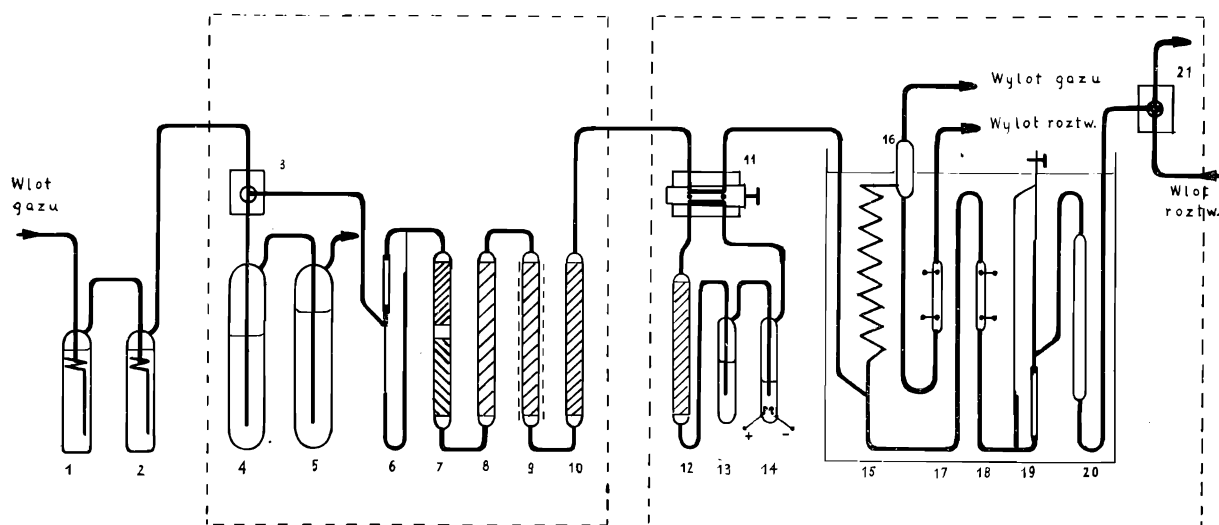
Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrokonduktometryczny gazoanalizator do oznaczania niewielkich ilości tlenu lub dwutlenku węgla w gazach pracujący na zasadzie pomiaru zmiany przewodnictwa elektrycznego elektrolitu wywołanej przez absorbowany w elektrolicie dwutlenek węgla i składający się z wymiennej części wstępnej, która zawiera kolumny do pochłaniania niepożądanych zanieczyszczeń i wody oraz konwertora do utleniania tlenu węgla, z części właściwej służącej do pomiaru oznaczanego składnika i zawierającej konduktometryczne naczynko pomiarowe i porównawcze, z którymi połączona jest część elektryczna rejestrująca w sposób ciągły zmiany przewodnictwa **znamienny tym**, że w części wstępnej zawiera kolumnę (10) wypełnioną elektrolityczną miedzią o dużej powierzchni właściwej do pochłaniania wydzielonego w konwertorze jodu, zaś do części właściwej ma wbudowane urządzenie do wzorcowania i określania prawidłowości wskazań analizatora, które składa się z kolumny absorpcyjnej (12) do usuwania z gazu CO₂ oraz elektrolizera (14) do wytwarzania i dozowania ściśle określonych zawartości dwutlenku węgla, przy czym elektrolizer jest połączony z układem elektrycznym zawierającym prostownik typu Graetza (29), potencjometr regulujący wielkość natężenia prądu elektrolizy (30) oraz mikroamperomierz (31) wyskalowany bezpośrednio w jednostkach stężenia oznaczanego składnika gazowego.

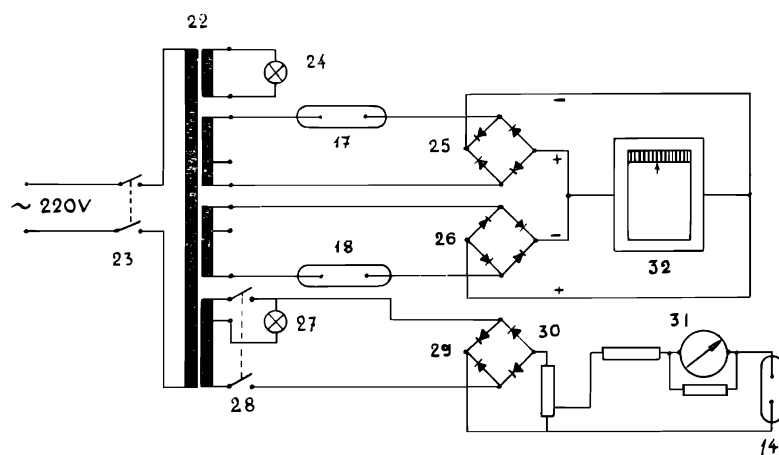
2. Elektrokonduktometryczny gazoanalizator według zastr. 1 **znamienny tym**, że zawiera przepływomierz (19) do kontroli przepływu elektrolitu.

3. Elektrokonduktometryczny gazoanalizator według zastr. 1 **znamienny tym**, że prostownik (29) typu Graetza składa się z diod krzemowych lub germanowych.

4. Elektrokonduktometryczny gazoanalizator według zastr. 1—3 **znamienny tym**, że znajdująca się w części właściwej spirala (15), separator (16), naczynka konduktometryczne (17) i (18), układ kontrolujący przepływ elektrolitu (19) i układ oczyszczający przepływ elektrolitu (20) umieszczone są w naczyniu termostatycznym.



Rys. 1



Rys. 2