



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP G01n 27/58

Zgłoszono: 07.05.1970 (P. 140467)

Pierwszeństwo: 09.05.1969 Wielka Brytania

Int. CL.² G01N 27/58

Zgłoszenie ogłoszono: 20.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1976

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Haydn Wilson

Uprawniony z patentu: Kent Instruments Limited, Luton (Wielka
Brytania)

**Sposób mierzenia zawartości procentowej lub ciśnienia
cząstkowego składnika mieszaniny gazów lub mierzenia
potencjału chemicznego składnika mieszaniny gazów
oraz urządzenie do stosowania tego sposobu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób mierzenia zawartości procentowej lub ciśnienia cząstkowego jednego ze składników mieszaniny gazów lub mierzenia potencjału chemicznego składnika mieszaniny gazów za pomocą elektrochemicznego ogniwa stężeniowego (detektora), oraz urządzenie do stosowania tego sposobu. Pomiar taki, na przykład pomiar zawartości tlenu w mieszaninie, może stanowić wskaźnik wydajności procesu, na przykład procesu spalania.

Elektrochemiczne ogniwa stężeniowe (detektory) mierzą bezpośrednio potencjał chemiczny jednego ze składników mieszaniny gazów, przy czym potencjał ten dla pewnych reakcji gazu z ciałem stałym, zwłaszcza dla reakcji gazu z metalem, ma większe znaczenie niż ciśnienie cząstkowe. Potencjał chemiczny może być określony jako entalpia swobodna na mol składnika mieszaniny przy stałej temperaturze, ciśnieniu i liczbie moli wszystkich pozostałych składników mieszaniny.

Dla i-tego składnika mieszaniny potencjał chemiczny może być wyrażony zależnością.

$$\mu_i = \frac{dF}{dn_i} \quad T, P, n_j$$

Dla gazu idealnego wielkość ta jest związana z ciśnieniem cząstkowym P_i przez zależność

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \lg P_i$$

gdzie R jest stałą gazową, T jest temperaturą w skali absolutnej a μ_i^0 potencjałem chemicznym w

2

warunkach normalnych przy ciśnieniu jednej atmosfery i temperaturze T .

Znane są elektrochemiczne ogniwa stężeniowe na przykład z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 073 099 jak również ochrona elektrod ogniwa.

Dla działania ogniwa wymagana jest odpowiednia temperatura gazu, wyższa od pewnego minimum, wynoszącego zwykle 400—500°C, a gdy pomiar nie może być dokonany na mieszaninie we właściwej jej temperaturze, z mierzonej mieszaniny pobiera się próbkę w celu ogrzania jej przed dokonaniem pomiaru. Niezbędnie potrzebne jest zatem urządzenie do pobierania próbek.

Celem i zadaniem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu i urządzenia do przeprowadzenia opisanego pomiaru w gazie, którego temperatura jest mniejsza od minimum potrzebnego do zapewnienia właściwej pracy ogniwa.

Zadanie postawione przed wynalazkiem zostało osiągnięte w rozwiązaniu sposobu mierzenia zawartości procentowej lub ciśnienia cząstkowego jednego ze składników mieszaniny gazów lub mierzenia potencjału chemicznego jednego ze składników mieszaniny gazowej przez wystawienie elektrochemicznego ogniwa stężeniowego na działanie próbki mieszaniny gazów, charakteryzujących się tym, że wymusza się przepływ próbki mieszaniny gazów przez kanał prób, zawierający ogniwo usytuowane w mieszaninie, przy czym próbkę miesza-

3

niny ogrzewa się w kanale prób do temperatury potrzebnej do właściwego działania ogniwa.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera kanał prób, elementy do osadzenia tego kanału prób w mieszaninie gazów w celu umożliwienia przepływu próbki tej mieszaniny poprzez ten kanał, grzejnik do ogrzewania próbki w kanale prób, oraz elektrochemiczne ogniwo stężeniowe tak, by oddziaływała na nie próbka mieszaniny gazów.

Urządzenie według wynalazku jest usytuowane w mieszaninie gazów, w której dokonywany jest pomiar, na przykład w kanale, przez który ta mieszanina gazów przepływa. Część mieszaniny gazów przechodzi przez kanał prób albo na skutek naturalnego przepływu albo ze względu na istnienie prądów konwekcyjnych spowodowanych działaniem grzejnika. Jeśli prędkość przepływu próbki jest niewystarczająca, przepływ przez kanał prób może być wspomagany za pomocą rury wylotowej przyłączonej do zewnętrznej pompy.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej objaśniony w przykładzie wykonania przedstawionym na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie według wynalazku w przekroju wraz z przyłączonymi do niego obwodami elektrycznymi, fig. 2 przedstawia inny przykład wykonania urządzenia według wynalazku, a fig. 3A i 3B przedstawiają trzeci przykład wykonania urządzenia według wynalazku w widoku z boku i w widoku z góry.

Jak podano na fig. 1 elektrochemiczne ogniwo stężeniowe 10 w kształcie rury 11 zamkniętej ścianką czołową 12 osadzone jest współosiowo wewnątrz metalowej rury wsporczej 14.

Na każdej stronie ścianki czołowej 12 przymocowana jest elektroda. Zamknięty koniec ogniwa 10 wystaje z jednego końca rury wsporczej 14, której drugi koniec jest osadzony w ścianie 15 kanału, przez który przepływa mieszanina gazów, tak, że rura wsporcza 14 wystaje do wnętrza tego kanału. Wewnętrzna strona ścianki czołowej 12 jest wystawiona zatem na działanie powietrza lub innego gazu porównawczego lub mieszaniny gazów.

Na wolnym końcu rury wsporczej 14 osadzony jest łącznik rurowy 16 w kształcie litery T. Łącznik 16 zawiera stopkę 18, w której jest osadzony wolny koniec rury wsporczej 14 i część przepływowa, której oś tworzy kąt prosty z osią stopki 18, przy czym ta część przepływowa stanowi ogrzewany kanał prób 19.

W przedstawionym urządzeniu oś kanału prób 19 jest skierowana zgodnie z kierunkiem przepływu gazu, oznaczonym strzałką 20. Ścianka czołowa ogniwa 10 wystaje do wnętrza kanału prób 19, w którego ścianie jest umieszczone elektryczne uzwojenie grzejne 21.

Układ elektryczny urządzenia według wynalazku zawiera czujnik temperatury 22, umieszczony w ogniwie 10 obok ścianki czołowej 12 i połączony z urządzeniem sterującym 24, usytuowanym na zewnątrz kanału, przez który przepływa mierzona mieszanina gazów, za pomocą przewodu 25. Urządzenie sterujące 24 jest połączone z uzwojeniem grze-

4

nym 21 za pomocą przewodu 26 i jest przeznaczone do sterowania prądu przepływającego przez to uzwojenie, tak aby gaz wewnątrz kanału prób 19 był ogrzewany do temperatury wystarczającej do właściwego działania ogniwa, zwykle do temperatury powyżej 500°C. Elektryczne połączenie elektrody usytuowanej na wewnętrznej stronie ścianki czołowej 12 jest wykonane za pomocą przewodu 28, usytuowanego wewnątrz rury wsporczej 14, a połączenie drugiej elektrody jest wykonane za pomocą przewodu 29, usytuowanego wewnątrz kanału prób i połączonego galwanicznie ze ścianką rury wsporczej, do której przyłączony jest również przewód zewnętrzny 30.

Sygnał wyjściowy z detektora jest podawany przez przewody 28 i 30 na wzmacniacz 31, połączony z urządzeniem odczytu 32, umieszczonym na zewnątrz kanału, poprzez który przepływa mierzona mieszanina gazów.

Pokazane na fig. 1 usytuowanie urządzenia, takie że oś kanału prób jest pionowa i jest zgodna z kierunkiem przepływu jest odpowiednie tylko wtedy gdy prędkość przepływu jest większa od określonego minimum. Gdy prędkość przepływu jest mniejsza od tego minimum można zmienić położenie łącznika 16 przez obrócenie go wokół osi rury wsporczej tak, że oś kanału prób będzie usytuowana prostopadle do kierunku przepływu. Przepływ gazów przez kanał prób jest wówczas powodowany prądami konwekcyjnymi, spowodowanymi przez ogrzewanie gazów w tym kanale.

Na fig. 2 pokazana jest odmiana urządzenia z fig. 1, przeznaczona do dokonywania pomiarów w bardzo zanieczyszczonych gazach spalinowych. Układ elektryczny oraz konstrukcja ogniwa 10 jak również rura wsporcza 14 i kanał prób 19 są niezmienione. Wlot kanału prób jest jednak zaopatrzony w odpowiedni filtr 41, a wylot tego kanału jest połączony z rurą 42, zagiętą pod kątem prostym tak, że na większej części swej długości przebiega ona równolegle do rury wsporczej 14. Rura 42 wychodzi przez ściankę 15 na zewnątrz do pompy 44. Gazy przepływające we wnętrzu kanału spalinowego są zatem poddawane analizie przez przeciąganie ich części przez filtr 41 i kanał prób 19.

Pompa 44 jest zależnie od potrzeby skonstruowana tak, aby odprowadzać zbadaną próbkę albo do atmosfery, albo z powrotem do głównego przepływu gazów wewnątrz kanału spalinowego. Ponieważ przepływ gazów poprzez kanał prób 19 jest wymuszony za pomocą pompy 44 usytuowanie osi tego kanału w stosunku do kierunku przepływu gazów jest nieistotne.

Na fig. 3 pokazane jest inne wykonanie urządzenia z fig. 1 nadające się do zastosowania w przypadku zanieczyszczonej mieszaniny gazów, przepływającej z dużą prędkością. Urządzenie to również zawiera łącznik rurowy 16 w kształcie litery T, ogniwo 10 i rurę wsporcza 14 wraz z układem elektrycznym takie jak poprzednio opisane. Kanał prób 19 jest usytuowany pionowo a jego oś tworzy z kierunkiem przepływu, oznaczonym przez strzałkę 51, kąt prosty tak, że poddawany analizie gaz jest przeciągany przez kanał prób na zasadzie kon-

wekcji. Wlot i wylot kanału prób 19 są wyposażone odpowiednio w rurę wlotową 52 i w rurę wylotową 54, które są zagięte pod kątem prostym tak, że ich wolne końce odchodzą od kanału prób w kierunku przepływu gazu. Duże cząstki zanieczyszczeń mają wystarczająco duży prąd by przejść w prądzie przepływających gazów otwarte końce rur, a tylko drobne cząstki zmieniają swój kierunek i dostają się do wnętrza kanału prób przez rurę wlotową 52. W pewnych przypadkach korzystne jest pominięcie rury wylotowej 54. Działanie opisanych rur jest polepszone przez ich odpowiednie korzystne ukształtowanie, przy czym przykład odpowiedniego ich ukształtowania przedstawiony jest w brytyjskim opisie patentowym nr 796 010.

Szczególną korzyścią sposobu i urządzenia według wynalazku jest to, że próbka jest analizowana w stanie niezmienionym a do szybkiego otrzymania wyników pomiaru wystarcza w zupełności mała prędkość przepływu, oraz to, że przy bardzo małych przepływach, urządzenie według wynalazku ma dużą żywotność i nie jest kłopotliwe w konserwacji. Wielkość pobieranej próbki jest przy tym wystarczająco mała by móc ją wyprowadzić na zewnątrz bez dalszego wykorzystywania i bez obróbki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób mierzenia zawartości procentowej lub ciśnienia cząstkowego składnika mieszaniny gazów lub mierzenia potencjału chemicznego składnika mieszaniny gazów, przez poddanie elektrochemicznego ogniwa stężeniowego (detektora) z elektrolitem w postaci ciała stałego, działaniu próbki mieszaniny gazów o podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że wymusza się przepływ próbki przez kanał prób zawierający ogniwo umieszczone w mieszaninie gazów, przy czym próbkę mieszaniny podgrzewa się w kanale prób do temperatury potrzebnej do działania ogniwa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że próbkę zmusza się do przepłynięcia przez kanał prób o usytuowaniu ukierunkowanym przepływem mieszaniny gazów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że próbkę zmusza się do przepłynięcia przez kanał prób na zasadzie konwekcji spowodowanej przez ogrzewanie próbki.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że próbkę zmusza się do przepłynięcia przez kanał prób przez zasysanie pompą przyłączoną do wylotu kanału prób.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że próbkę przepuszcza się przez filtr przyłączony do wlotu kanału prób.

6. Sposób według zastrz. 4 lub 5, **znamienny tym**, że próbkę odprowadza się za pomocą pompy do atmosfery.

7. Sposób według zastrz. 4 lub 5 **znamienny tym**, że próbkę za pomocą pompy zawraca się do mieszaniny.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że ogrzewanie próbki steruje się w zależności od temperatury wyczuwanej w ogniwie.

9. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że ma kanał prób, elementy do osadzenia tego kanału prób w mieszaninie gazów dla przepływu próbki mieszaniny gazów przez kanał prób, grzejnik do ogrzewania próbki w kanale prób, oraz elektrochemiczne ogniwo stężeniowe (10) z elektrolitem w postaci ciała stałego, wystawione na reakcję próbki, ogrzanej w kanale prób.

10. Urządzenie według zastrz. 9 **znamiennie tym**, że ogniwo zawiera rurę posiadającą ściankę czołową, zamykającą jeden koniec tej rury, przy czym na każdej stronie tej ścianki czołowej osadzona jest elektroda, a ogniwo wystające przez otwór w ściance kanału prób 19 wystawia zewnętrzną stronę ścianki czołowej ogniwa na działanie próbki.

11. Urządzenie według zastrz. 10, **znamiennie tym**, że elementem wsporczym przeznaczonym do osadzenia ogniwa 10 w mieszaninie gazów jest rura wsporcza 14 umieszczona w jednej linii z otworem ścianki kanału 19, przy czym ogniwo 10 jest umieszczone wewnątrz rury (14).

12. Urządzenie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że kanał prób (19) stanowi część przepływową łącznika rurowego (16) w kształcie litery T, którego stopka (18) jest połączona z rurą wsporczą (14), przy czym stopka (18) zawiera otwór.

13. Urządzenie według zastrz. 11—12, **znamiennie tym**, że rura wsporcza (14) jest wykonana z metalu i stanowi część połączenia elektrycznego elektrody zewnętrznej z obwodem elektrycznym, usytuowanym poza mieszaniną gazów.

14. Urządzenie według zastrz. 9—13, **znamiennie tym**, że grzejnik stanowi elektryczne uzwojenie grzejne (21), umieszczone w kanale prób a obwód zasilania tego uzwojenia umożliwia sterowanie prądem zasilającym uzwojenie grzejne (21) w zależności od temperatury odpowiedniego elementu w ogniwie.

15. Urządzenie według zastrz. 9—14, **znamiennie tym**, że zawiera rurę wlotową, wystającą z wlotu kanału prób (19) pod kątem prostym do osi kanału prób (19).

16. Urządzenie według zastrz. 15, **znamiennie tym**, że ma rurę wylotową wystającą z wylotu kanału prób równolegle do rury wlotowej.

17. Urządzenie według zastrz. 9—14, **znamiennie tym**, że kanał prób jest osadzony w kanale, przez który przepływa mieszanina gazów i jest usytu-

wany zgodnie z kierunkiem przyjmowania mieszaniny gazów, płynącej w kanale.

18. Urządzenie według zastrz. 17, **znamiennie tym**, że oś kanału prób jest usytuowana zgodnie z kierunkiem przepływu mieszaniny gazów.

19. Urządzenie według zastrz. 17, **znamiennie tym**, że oś kanału prób jest usytuowana poprzecznie do kierunku przepływu mieszaniny gazów.

20. Urządzenie według zastrz. 17, **znamiennie tym**, że ma rurę wylotową, wystającą z wylotu kanału prób i połączoną z pompą ssącą, usytuowaną na

zewnątrz kanału, przez który przepływa mieszanina gazów.

21. Urządzenie według zastrz. 20, **znamiennie tym**, że ma filtr (41) usytuowany przy wlocie kanału prób (19).

22. Urządzenie według zastrz. 15—16, **znamiennie tym**, że ma kanał prób osadzony w kanale, przez który przepływa mieszanina gazów w położeniu umożliwiającym przyjęcie mieszaniny gazów, przy czym kanał prób ma rurę wlotową, odchodzącą od kanału prób w kierunku przepływu mieszaniny gazów.

