

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 17

Atmosfery ochronne.
Analiza ilościowa mieszaniny gazów za pomocą aparatu Orsata.

Lublin

4.5. Atmosfery ochronne

Wyroby stalowe często wymagają specjalnych zabiegów poprawiających ich strukturę wewnętrzną i powierzchniową. Należą do nich procesy obróbki termicznej (hartowanie, odpuszczanie) i/lub obróbki powierzchniowej (cementacja, fosforowanie, nawęglanie, azotowanie).

Aby zapobiec niekorzystnym przemianom (utlenianie powierzchniowe, odwęglanie), jakie występują w procesach obróbki cieplnej, a które powodują zmiany właściwości warstwy powierzchniowej obrabianych cieplnie metali, procesy obróbki cieplnej, a w szczególności takie jej etapy, jak nagrzewanie i wygrzewanie, prowadzi się w atmosferze ochronnej. **Atmosferę ochronną** stanowi gaz lub najczęściej mieszanina gazów tak dobranych, że nie oddziałują one niekorzystnie na powierzchnię metalu.

Atmosfery ochronne znane są od wielu lat, jednakże ich zastosowanie z uwagi na wysokie koszty, szczególnie przy produkcji małoseryjnej, było ograniczone (nie znajdowało uzasadnienia ekonomicznego). Przy przejściu do produkcji wielkoseryjnej i potokowej zastosowanie urządzeń do obróbki metali w atmosferach ochronnych, pomimo większych kosztów, oczywiście zapewnia lepszą jakość, stając się także opłacalne.

4.5.1. Klasyfikacja atmosfer ochronnych

Ze względu na metodę wytwarzania atmosfery ochronne dzieli się na:

- atmosfery bezgeneratorowe,
- atmosfery generatorowe.

Do atmosfer bezgeneratorowych zalicza się przede wszystkim pojedyncze gazy pobrane z butli lub zbiorników ciśnieniowych (Ar, H₂, N₂) i wprowadzane bezpośrednio do komory obróbki cieplnej. Atmosferę bezgeneratorową stanowią również produkty rozkładu gazów opałowych lub ciekłych związków organicznych, lecz tylko wówczas, gdy rozkład ten nastąpi bezpośrednio w komorze grzejnej pieca do obróbki cieplnej lub w wydzielonej jej części.

Atmosfery generatorowe są to najczęściej mieszaniny gazów wytwarzanych z określonych surowców drogą konwersji lub spalania w specjalnych urządzeniach zwanych generatorami.

W zależności od rodzaju surowca, z którego otrzymuje się atmosfery generatorowe, dzieli się je na:

- atmosfery z amoniaku,
- atmosfery z gazów opałowych (propan, gaz ziemny).

Atmosfery generatorowe stosuje się w stanie surowym, oczyszczonym lub wzbogaconym. Oczyszczanie polega na całkowitym lub częściowym usuwaniu z atmosfery jednego lub kilku niepożądanych składników, a wzbogacanie – na wprowadzaniu do atmosfery składnika dodatkowego.

W zależności od zastosowania atmosfery ochronne można podzielić na:

- atmosfery chroniące przed utlenianiem,
- atmosfery chroniące przed odwęglaniem lub nawęglaniem i utlenianiem.

Do atmosfer chroniących przed utlenianiem zalicza się atmosfery zawierające gaz obojętny (na przykład, azot) z dodatkiem gazu redukującego (na przykład wodoru).

Atmosfera ochronna chroniąca przed odwęglaniem lub nawęglaniem musi zapewnić zachowanie równowagi węglowej między jej składnikami gazowymi a węglem zawartym

w stali. Składnikami nawęglającymi atmosfery są CO i CH₄, a odwęglającymi CO₂, H₂ i H₂O.

Dla określenia typu atmosfery używa się symboli chemicznych składników powstających w wyniku głównych reakcji towarzyszących jej wytwarzaniu (spalania, konwersji), a mających istotny wpływ na jej właściwości. Wyróżnia się więc następujące **typy atmosfer**: [Ar]; [H₂]; [N₂]; [H₂-N₂]; [CO-CO₂-H₂-N₂]; [CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂]; [CO₂-H₂O-N₂]; [CO₂-N₂]; [CO-H₂-N₂].

Generatorowe atmosfery ochronne

Do wytwarzania atmosfer ochronnych z gazów opałowych stosowane są najczęściej trzy podstawowe surowce: gaz ziemny, propan i butan. Gaz ziemny jest surowcem niezwykle korzystnym do wytwarzania atmosfer ochronnych ze względu na dużą zawartość węgłowodoru (96–99 % CH₄), małą jego skłonność do polimeryzacji oraz stałość składu chemicznego. Propan i butan są gazami węglowodorowymi otrzymywanymi w procesach przeróbki ropy naftowej, między innymi z gazów rafineryjnych pochodzących z krakingu, pirolizy, reformowania benzyn. Jako surowce do wytwarzania atmosfer ochronnych są one bardzo wydajne (na przykład z 1 m³ propanu otrzymuje się 12 m³ atmosfery ochronnej). Produkowany w Polsce gaz propanowo-butanowy (zwany niekiedy mylnie propanem) zawiera około 5 % etanu, 18–40 % propanu, 55–75 % butanu, 0,5 % pentanu oraz dużą ilość związków siarki i w zasadzie nie nadaje się do wytwarzania atmosfer ochronnych, właśnie ze względu na obecność związków siarki, a także ze względu na zmiany jego składu w czasie pobierania z butli.

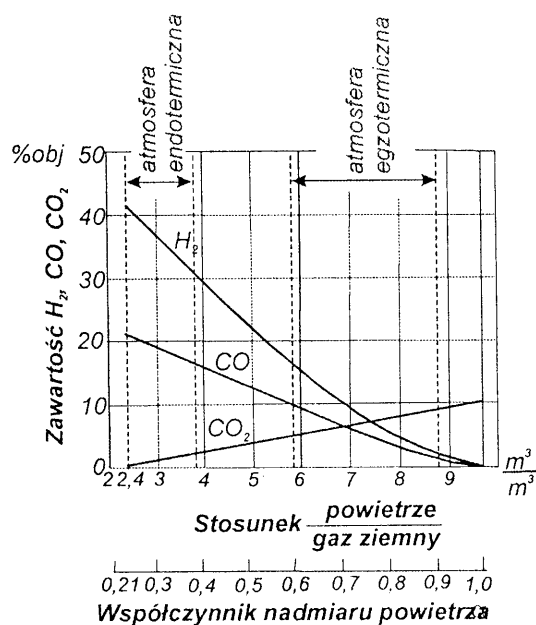
Ze względu na efekt energetyczny większości reakcji zachodzących w generatorze atmosfer ochronnych dzieli się je na:

- egzotermiczne,
- endotermiczne.

Atmosfery egzotermiczne otrzymuje się przez niepełne spalanie gazu opałowego z powietrzem, przy współczynniku jego nadmiaru 0,6–0,9. Współczynnik nadmiaru powietrza określa stosunek ilości powietrza użytego przy spalaniu surowca energetycznego do ilości teoretycznie wymaganej do jego zupełnego spalania (z wydzieleniem CO₂ i H₂O). Podczas tego procesu uzyskuje się w komorze spalania generatora temperaturę 1100–1300°C. W skład atmosfery ochronnej egzotermicznej wchodzi: N₂ (65–88 %), H₂ (1–15 %), CO (1–10 %), CO₂ (5–12 %), CH₄ (0–1 %) oraz para wodna. Zależność składu chemicznego egzotermicznej atmosfery ochronnej (otrzymanej z gazu ziemnego) od stosunku powietrza do gazu ziemnego przedstawia rysunek 4.5.1.

Atmosfery endotermiczne otrzymuje się przez katalityczną konwersję gazu opałowego (gaz ziemny, propan, butan) z powietrzem przy współczynniku nadmiaru powietrza 0,24–0,38. Konwersja surowców następuje w retorcie generatora atmosfer ochronnych, wypełnionej katalizatorem (nikiel osadzony na nośniku ceramicznym) i ogrzanej do temperatury 1000–1100°C. Podczas procesu zachodzą przede wszystkim reakcje endotermiczne i stąd też pochodzi nazwa generatora i atmosfery (generator endotermiczny, atmosfera endotermiczna). W skład atmosfery endotermicznej, nazywanej „endogazem”, wchodzi głównie: H₂ (28–50 %), CO (15–25 %), N₂ (40–50 %) oraz niewielkie ilości CH₄, CO₂ i pary wodnej (atmosfera typu [CO – H₂ – N₂]).

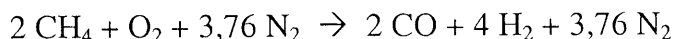
Z uwagi na cel i zadania niniejszego ćwiczenia w dalszej części omówione zostały wyłącznie atmosfery endotermiczne typu [CO – H₂ – N₂].



Rysunek 4.5.1. Skład chemiczny atmosfer ochronnych w zależności od stosunku powietrza do gazu ziemnego (współczynnika nadmiaru powietrza)

4.5.2. Wytwarzanie generatorowych endotermicznych atmosfer ochronnych typu [CO–H₂–N₂]

Wytwarzanie atmosfery endotermicznej z gazu ziemnego teoretycznie przebiega według reakcji sumarycznej:



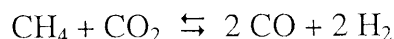
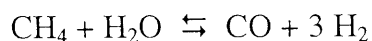
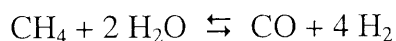
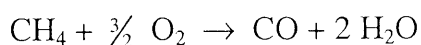
w której na 2 mole CH₄ doprowadza się 4,76 mola powietrza; stosunek objętościowy powietrza do węglowodoru wynosi więc 2,38. Do reakcji wprowadza się 6,76 mola substratów, a otrzymuje się 9,76 mola produktów. Wynika z tego, że objętość atmosfery endotermicznej wzrasta 1,44 razy w porównaniu z objętością mieszaniny gazu z powietrzem, doprowadzonej do generatora. Skład procentowy tak otrzymanej atmosfery może być obliczony na podstawie molowego udziału poszczególnych jej składników:

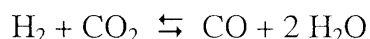
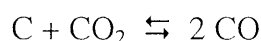
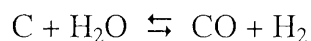
$$\% \text{CO} = \frac{2}{9,76} \cdot 100 = 20,5 \%$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{4}{9,76} \cdot 100 = 41,0 \%$$

$$\% \text{N}_2 = \frac{3,76}{9,76} \cdot 100 = 38,5 \%$$

W rzeczywistości w procesie wytwarzania endotermicznych atmosfer ochronnych zachodzi wiele równoległych i następczych reakcji chemicznych:





W ich wyniku w atmosferze endotermicznej, oprócz głównych składników CO, H₂ i N₂, mogą znajdować także niewielkie ilości ditlenku węgla i pary wodnej oraz metanu i tlenu. Zawartość H₂, CO i N₂ w atmosferze zależy głównie od składu wprowadzanej do generatora mieszaniny, natomiast ilość metanu, ditlenku węgla i pary wodnej – od wartości stałych równowagi chemicznej powyższych reakcji w danej temperaturze. Pomimo niewielkiej zawartości tych składników w atmosferze ochronnej ich oddziaływanie na element stalowy podczas obróbki cieplnej może być niekorzystne.

Rzeczywisty udział różnych gazów w atmosferach endotermicznych zależy od następujących czynników:

- składu chemicznego gazu węglowodorowego używanego jako surowca,
- stosunku ilości gazu do ilości powietrza w mieszaninie wchodzącej do generatora,
- rodzaju i stanu zużycia katalizatora,
- temperatury retorty z katalizatorem (temperatury reakcji),
- szybkości przepływu gazu przez katalizator.

Średni skład chemiczny atmosfer endotermicznych wytwarzanych z różnych surowców przedstawiony jest w tabeli 4.5.1. Wynika z niej, że rodzaj surowca stosowanego do wytwarzania atmosfer ochronnych ma zasadniczy wpływ na ich skład, a w szczególności na zawartość wodoru, tlenu węgla i azotu.

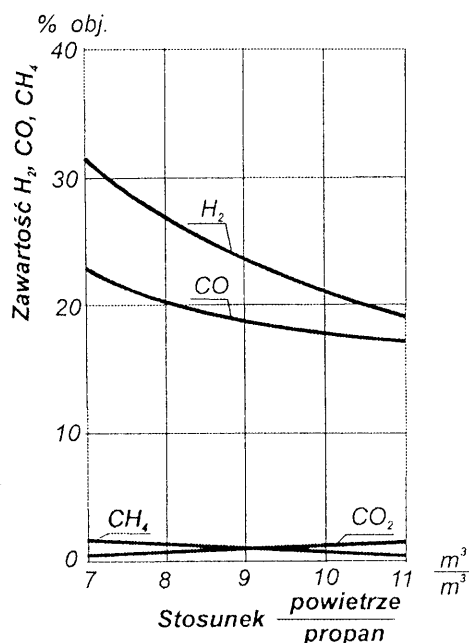
Tabela 4.5.1. Skład chemiczny atmosfer endotermicznych otrzymywanych z różnych surowców

Surowiec	Stosunek objętościowy powietrze–gaz	Skład chemiczny (% obj.)				
		CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
Propan	7,5–1	0,3	31,2	23,8	0,1	44,6
Butan	9,8–1	0,5	30,3	24,1	0,1	44,6
Gaz ziemny	2,5–1	0,5	39,8	20,3	0,1	23,4
Gaz miejski	1,0–1,2	0,6	47,4	28,5	0,1	23,4

Skład chemiczny atmosfery ochronnej otrzymanej z propanu w zależności od stosunku ilości powietrza do ilości węglowodoru (od współczynnika nadmiaru powietrza) przedstawia rysunek 4.5.2. Przebieg krzywych dla innych surowców ma zbliżony charakter (patrz rysunek 4.5.1).

Jednym z głównych czynników wpływających na procentowy udział poszczególnych składników w atmosferze endotermicznej jest katalizator. W obecności katalizatora szybkość niektórych reakcji zachodzących w generatorze wzrasta wielokrotnie, inne zostają zahamowane. Ilościowy skład atmosfery ochronnej otrzymanej w procesie katalitycznym może być więc inny niż w procesie bez katalizatora. W tabeli 4.5.2 podane są porównawcze dane dotyczące wpływu katalizatora niklowego na skład chemiczny atmosfery endotermicznej otrzymywanej z powietrza i metanu, przy wzajemnym stosunku tych składników 2.57 : 1 i temperaturze katalizatora 1060°C. Wskazują one na znaczący wpływ katalizatora na zawartość H₂, CO i H₂O w generowanej atmosferze.

Do wytwarzania atmosfer ochronnych najczęściej stosowany jest katalizator niklowy (nikiel osadzony na porowatym nośniku ceramicznym tworzącym sześciiany o boku około 20 mm). Zawartość komponentu aktywnego (niklu) wynosi 3–7 % wag. Skuteczność działania katalizatora zależy od jego aktywności, która może być zmniejszona albo nawet



Rysunek 4.5.2. Procentowa zawartość składników atmosfery endotermicznej w zależności od stosunku ilości powietrza do ilości propanu

zredukowana do zera przez zatrucie lub zablokowanie jego powierzchni związkami siarki, selenu, NH_3 , C_2H_2 a także odkładającym się podczas procesu węglem (zakokszowanie katalizatora). Jeżeli katalizator ulega zatruciu lub jego powierzchnia jest blokowana, zawartość H_2O i CO_2 w wytwarzanej atmosferze rośnie. W tabeli 4.5.3 przedstawiono skład chemiczny atmosfer endotermicznych wytworzonych z gazu ziemnego i powietrza w takich samych warunkach na katalizatorze aktywnym i z powierzchnią zablokowaną sadzą (zakokszowanego). Katalizator zakokszowany można zregenerować przez utlenienie (spalenie) sadzy podczas przepuszczania powietrza przez złożę katalizatora ogrzane do temperatury 850°C .

Tabela 4.5.2. Skład atmosfery endotermicznej otrzymywanej katalitycznie i bez katalizatora

Składnik	Zawartość w % obj.	
	bez katalizatora	z katalizatorem
CO_2	2,0	0,1
O_2	0	0
H_2	27,9	39,6
CO	15,7	20,3
CH_4	7,1	0,9
N_2	47,3	39,2
para wodna	1,82	0,35

Tabela 4.5.3. Skład atmosfery endotermicznej wytworzonej na aktywnym i nieaktywnym katalizatorze

Katalizator	Zawartość w % obj.					
	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	para wodna
Aktywny	0,1	21,6	2,0	38,6	37,7	0,4
Zakokszowany	1,4	17,0	3,2	33,8	44,6	3,0

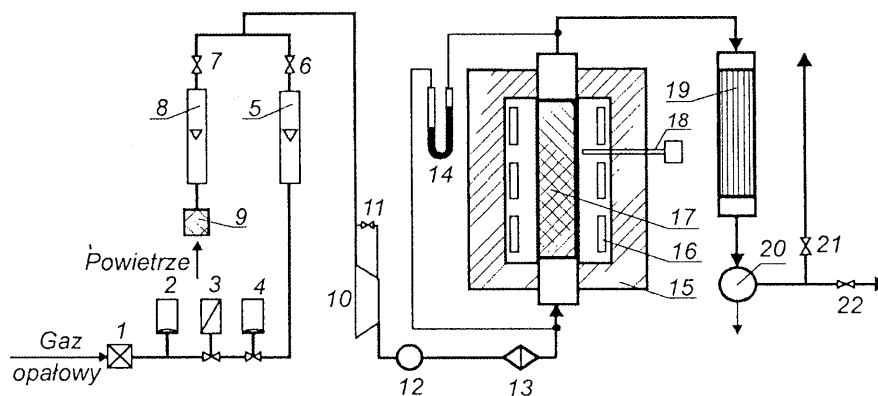
Wpływ temperatury pracy katalizatora na skład chemiczny otrzymywanej atmosfery endotermicznej podano w tabeli 4.5.4.

Tabela 4.5.4. Skład atmosfery endotermicznej wytworzonej w różnych temperaturach pracy katalizatora

Składnik	Temperatura katalizatora, °C			
	870	980	1090	1200
CO ₂	0,7	0,2	0,3	0,25
H ₂	37,6	39,2	39,3	39,8
CO	18,2	19,8	19,8	19,6
CH ₄	1,0	0,2	0,2	0,3
Para wodna	2,2	0,7	0,8	0,7

Zależnie od czasu przebywania mieszaniny surowców (powietrze i gaz palny) w złożu katalizatora, czyli od czasu kontaktowania, reakcje tworzenia poszczególnych składników atmosfery endotermicznej mogą mniej lub bardziej zbliżyć się do stanu równowagi. Tym samym szybkość przepływu surowców przez warstwę katalizatora może wpływać na zawartość poszczególnych składników w atmosferze ochronnej.

W praktyce przemysłowej do wytwarzania atmosfer ochronnych stosowane są generatory o wydajności od 4 do 180 m³ atmosfery ochronnej na godzinę. Stanowią one zwartą konstrukcję, w której można wydzielić dwie części: układy regulujące przepływy surowców i temperaturę pieca oraz piec z retortą zawierającą katalizator. Schemat takiego generatora przedstawiony jest na rysunku 4.5.3.



Rysunek 4.5.3. Schemat przemysłowego generatora endotermicznych atmosfer ochronnych (1 – zawór zwrotny, 2 – sygnalizator spadku ciśnienia, 3 – zawór elektromagnetyczny, 4 – regulator ciśnienia, 5 i 8 – rotametry, 6 i 7 – zawory regulacyjne, 9 – filtr, 10 – pompa ssąca, 11 – zawór nadmiarowy, 12 – odolejacz, 13 – bezpiecznik ogniowy, 14 – manometr różnicowy, 15 – piec, 16 – elementy grzewcze pieca, 17 – retorta z katalizatorem, 18 – termopara w obudowie, 19 – chłodnica wodna, 20 – skraplacz, 21 i 22 – zawory)

Gaz opałowy z rurociągu przechodzi przez zawór (1), sygnalizator spadku ciśnienia (2), zawór elektromagnetyczny (3) do regulatora ciśnienia (4), który redukuje ciśnienie gazu do takiego samego ciśnienia, pod jakim podawane jest powietrze. Z regulatora (4) gaz zasysany pompą (10) przechodzi przez rotametr (5) i zawór regulacyjny (6). Równocześnie z gazem pompa zasysa powietrze, które uprzednio przechodzi przez filtr (9), rotametr (8) i zawór regulacyjny (7), po czym miesza się z gazem. Tak otrzymana mieszanina gazu z powietrzem tłoczona jest do retorty (17) przez odolejacz (12) i bezpiecznik ogniowy (13). Między wlotem i wylotem pompy zainstalowany jest zawór nadmiarowy (11), służący do

kierowania nadmiaru mieszanki w zamknięty układ pompy. Retorta z katalizatorem (17) umieszczona jest w komorze pieca (15) ogrzewanego elektrycznie. Z retorty gazy stanowiące atmosferę ochronną przechodzą do chłodnicy wodnej (19) i skraplacza (20), a dalej poprzez zawór (21) bezpośrednio do komory pieca, w którym odbywa się proces obróbki cieplnej elementów metalowych. Zawór (22) umożliwia skierowanie gazów generatorowych do powietrza atmosferycznego po uprzednim ich spaleniu (unieszkodliwieniu CO). Manometr (14), mierzący różnicę ciśnień między wlotem a wylotem gazu z retorty, jest wskaźnikiem wzrastania oporów przepływu gazów przez retortę z katalizatorem, spowodowanych między innymi wydzieleniem się sadzy na katalizatorze i koniecznością jego regeneracji.

4.5.3. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawowymi rodzajami i metodami wytwarzania atmosfer ochronnych stosowanych w obróbce cieplnej metali oraz sposobami oceny jakości katalizatora niklowego używanego do wytwarzania atmosfer endotermicznych, a także nabycie umiejętności obsługi aparatury laboratoryjnej do badania procesów katalitycznych.

Zadania

Prowadzący ćwiczenia wskazuje do wykonania jedno z zadań oraz wyznacza szczegółowe parametry procesu:

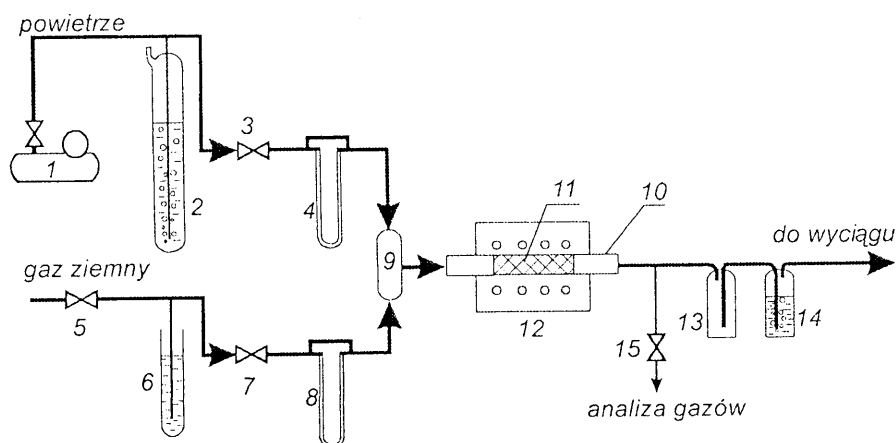
1. Wytworzyć endotermiczne atmosfery ochronne w 3 różnych temperaturach i wyznaczyć zależność udziału wybranych składników (CO_2 , O_2 i CO) od temperatury katalizatora w zakresie 800–1100°C, przy stałym stosunku objętościowym powietrza do gazu ziemnego wybranym z zakresu od 2,5 : 1 do 4 : 1 i stałym objętościowym natężeniu przepływu tej mieszaniny przez złożę katalizatora (wybranej z zakresu 200–600 cm³/min).
2. Wytworzyć endotermiczne atmosfery ochronne przy 3 różnych stosunkach substratów wybranych z zakresu powietrze : gaz ziemny, równych od 2,4 : 1 do 5 : 1 (obj.) i wyznaczyć zależność udziału wybranych ich składników (CO_2 , O_2 i CO) od współczynnika nadmiaru powietrza w stałej temperaturze prowadzenia procesu (z zakresu 800–1100°C) i stałym objętościowym natężeniu przepływu mieszaniny reakcyjnej, wybranego z zakresu 200–600 cm³/min.
3. Wytworzyć endotermiczne atmosfery ochronne przy 3 różnych objętościowych natężeniach przepływu substratów przez złożę katalizatora, wybranych z zakresu 200–600 cm³/min. i wyznaczyć zależność udziału wybranych składników (CO_2 , O_2 i CO) od natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej przy stałym stosunku substratów, wybranym z zakresu powietrze : gaz ziemny od 2,4 : 1 do 5 : 1 (obj.) i w stałej temperaturze prowadzenia procesu, wybranej z zakresu 800–1100°C.

Oznaczenia ilościowe poszczególnych składników gazowych atmosfery ochronnej wykonać uproszczonym aparatem Orsata. Budowa, zasada oznaczeń i sposób posługiwania się tym urządzeniem opisane są w rozdziale 5.9.

Aparatura

Zestaw laboratoryjny do wytwarzania endotermicznych atmosfer ochronnych (podobnie jak i instalacja przemysłowa – porównaj z rysunkiem 4.5.3) składa się z dwóch zasadniczych części (rysunek 4.5.4):

- układu dozującego surowce (powietrze i gaz ziemny),
- układu reakcyjnego (retorta kwarcowa z katalizatorem).



Rysunek 4.5.4. Zestaw laboratoryjny do wytwarzania endotermicznych atmosfer ochronnych (1 – agregat sprężarkowy, 2 – manostat, 3 i 7 – zawory igłowe, 4 i 8 – przepływomierze (fleometry), 5 – kurek na sieci gazowej, 6 – wskaźnik ciśnienia gazu ziemnego, 9 – kolektor (mieszalnik gazów), 10 – reaktor kwarcowy, 11 – katalizator, 12 – piec rurowy, 13 i 14 – płuczki kontrolne wypływu gazów, 15 – kran jednodrożny)

Powietrze z kompresora (1), manostat (2), zawór igłowy (3), przepływomierz (4), wprowadzane jest do kolektora (9), w którym następuje jego wymieszanie z gazem ziemnym pobieranym z sieci gazowej poprzez kurek (5), zawór igłowy (7) i przepływomierz (8). Rurka zanurzona w cieczy pełni rolę wskaźnika ciśnienia (6) gazu ziemnego. Z kolektora mieszanina kierowana jest do kwarcowego reaktora (10) z katalizatorem (11), umieszczonego w piecu rurowym (12) ogrzewanym elektrycznie. W reaktorze znajduje się około 20 cm³ katalizatora (nikiel osadzony na nośniku). Mieszanina gazów stanowiąca atmosferę ochronną, wytworzona w reaktorze z katalizatorem, odprowadzana jest poprzez płuczki (13) i (14) do wyciągu. Ciecz w płuczce (14) pełni rolę wskaźnika przepływu oraz zapewnia stałość ciśnienia gazu (atmosfery ochronnej), kierowanego do aparatu Orsata podczas pobierania próbek do oznaczeń. Płuczka (13) zabezpiecza przed przypadkowym zassaniem cieczy z płuczki (14) do reaktora. Odgałęzienie rurki przed płuczką (bocznik), po otwarciu kranu (15), umożliwia pobieranie gazu do analizy.

Wykonanie ćwiczenia

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy obliczyć konieczne dane ruchowe, tj. objętościowe natężenia przepływu poszczególnych substratów (gazu ziemnego i powietrza).

Na podstawie wyliczonych wartości objętościowego natężenia przepływu substratów, dla określonych w zadaniu ich wzajemnych stosunków i sumarycznej szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej przez reaktor, z wykresów (krzywe kalibracyjne) przedstawiających charakterystykę przepływomierzy kapilarnych (fleometrów), znajdujących się przy zestawie, odczytuje się różnice ciśnień (wychylenia cieczy w przepływomierzu), przy których utrzymane będą obliczone wartości przepływu.

Dalsza kolejność czynności przy uruchomieniu zestawu do wytwarzania endotermicznych atmosfer ochronnych jest następująca:

1. Uruchomić agregat sprężarkowy (1), zgodnie z jego instrukcją użytkowania. Na przepływomierzu (4) zaworem igłowym (3) ustalić wyliczone dla realizacji zadania wychylenie cieczy (przepływ powietrza przez reaktor). Przez manostat powinny cały czas wypływać pęcherzyki powietrza.
2. Włączyć zasilanie pieca rurowego celem nagrzania reaktora z katalizatorem do zadanej temperatury (zgodnie z procedurą podaną w instrukcji obsługi tego urządzenia). Na regulatorze temperatury umieszczonym w ścianie czołowej zasilacza nastawić ogranicznik na wartość, przy której prowadzone będzie doświadczenie.
3. Po osiągnięciu właściwej temperatury katalizatora wprowadzić do reaktora gaz ziemny, zgodnie z warunkami zadania. W tym celu otworzyć kurek (5) instalacji gazowej. Słupek cieczy w rurce wskaźnika ciśnienia (6) pokaże ciśnienie gazu. Zaworem igłowym (7) ustalić wymagane, dla zapewnienia wyliczonego objętościowego natężenia przepływu gazu ziemnego, wychylenie cieczy w przepływomierzu (8).
4. Po około 30 minutach od chwili rozpoczęcia procesu wytwarzania „endogazu” można przystąpić do pobierania jego próbek celem dokonania analiz składu.
5. Próbkę pobiera się wężem bocznikującym strumień gazów poreakcyjnych, umieszczonym przed płuczkami (13) i (14). Przy poborze próbek do aparatu Orsata należy zwracać uwagę na to, aby natężenie objętościowe przepływu próbki gazowej do biurety aparatu nie było większe niż sumaryczne natężenie wypływu z reaktora – w płuczce (14) cały czas powinny być widoczne pęcherzyki gazu. Niezachowanie tego warunku może spowodować zaburzenia przepływu substratów przez reaktor, a tym samym zmianę warunków prowadzenia procesu oraz pobieranie gazu z węża odprowadzającego gazy poreakcyjne do wyciągu.
6. Wykonać analizę pobranego gazu w sposób opisany w rozdziale 5.9.
7. Po zmianie warunków prowadzenia reakcji (temperatura, natężenia przepływów) przed pobraniem próbek do analiz należy odczekać około 30 minut celem ustalenia się równowagi reakcji zachodzących na katalizatorze.

Wyłączanie zestawu po zakończeniu ćwiczenia należy prowadzić w następującej kolejności:

1. Zaworem igłowym (7) oraz kurkiem (5) zamknąć dopływ gazu ziemnego do reaktora.
2. Wyłączyć zasilanie elektryczne pieca.
3. Po ostudzeniu reaktora poniżej temperatury 400°C zamknąć dopływ powietrza (zaworem (3)) i wyłączyć agregat sprężarkowy (1), zgodnie z jego instrukcją obsługi.

Otrzymane w wyniku analiz procentowe zawartości poszczególnych składników gazowych atmosfery ochronnej umieścić w tabeli (według wzoru tabeli 4.5.5), podając podsta-

Tabela 4.5.5. Wyniki analiz składu atmosfery ochronnej (wzór)

Temperatura katalizatora (°C)
 Stosunek powietrza do gazu ziemnego
 Przepływ mieszaniny reagentów (cm³/min.)

Temperatura katalizatora* Stosunek $\frac{\text{powietrze}}{\text{gaz ziemny}}$ * Obciążenie katalizatora*	Zawartość składników atmosfery ochronnej [%]		
	CO ₂	CO	O ₂

* Wybrać zmienną w wykonywanym zadaniu.

wowe parametry, przy jakich została otrzymana ta atmosfera (temperatura katalizatora, stosunek powietrza do gazu ziemnego w mieszaninie reakcyjnej, sumaryczny przepływ mieszaniny przez złożę katalizatora). Sporządzić wykres obrazujący zmianę zawartości procentowej analizowanych składników endotermicznej atmosfery ochronnej od badanej zmiennej – temperatury, składu mieszaniny reakcyjnej lub jej przepływu przez katalizator (oś X – badana zmienna, oś Y – zawartość procentowa składników).

Literatura

1. Moszczyński A., Sobusiak T., *Atmosfery ochronne do obróbki cieplnej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971.

5.9. Ilościowa analiza mieszaniny gazów za pomocą aparatu Orsata

Rozwój przemysłu oraz towarzyszący mu stały postęp metod analitycznych stosowanych do kontroli zarówno surowców, jak i produktów pociągnął za sobą również powstanie tak obszernego działu analityki, jakim jest analiza gazów. Od jednej z najwcześniejszych prac z tej dziedziny, jaką była „Gazometria” Bunsena wydana w 1857 roku, do chwili obecnej ten dział analizy rozrósł się ogromnie, przy czym w ostatnich czasach nastąpił szybki rozwój metod instrumentalnych.

5.9.1. Metody analizy gazów i ich zastosowania

Metody analizy gazów można podzielić na:

- absorpcyjne,
- instrumentalne.

Do grupy analizatorów absorpcyjnych należą:

- aparaty Hempla,
- biurety Buntego,
- aparaty Orsata,
- aparaty manometryczne.

Zasada działania wszystkich tych aparatów polega na pomiarze zmniejszenia objętości, przy zachowaniu stałej temperatury i ciśnienia, pobranej do analizy próbki gazu (aparaty Hempla, Buntego i Orsata), lub na pomiarze spadku ciśnienia, przy zachowaniu jej stałej temperatury i objętości (aparaty manometryczne), spowodowanych zaabsorbowaniem w odpowiednich roztworach poszczególnych składników mieszanin gazowych. Na tej drodze ustala się procentową zawartość analizowanych gazów w mieszaninie, gdyż zmniejszenie objętości czy ciśnienia po absorpcji danego składnika jest równe objętości lub ciśnieniu cząstkowemu tego składnika w mieszaninie. Zaletą aparatów manometrycznych jest to, że pomiar zmiany ciśnienia w stałej objętości gazu można przeprowadzić znacznie dokładniej niż pomiar zmian objętości (przy stałym ciśnieniu).

Do grupy metod instrumentalnych należą:

1. Analizatory termokonduktometryczne, oparte na pomiarze przewodnictwa cieplnego gazu,
2. Analizatory termochemiczne, oparte o pomiar:
 - efektu cieplnego reakcji katalitycznej oznaczanego składnika mieszaniny gazowej z innym gazem, z nim reagującym,
 - ciepła absorpcji oznaczanego składnika – wzrost temperatury absorbenta jest proporcjonalny do stężenia danego składnika,
3. Analizatory konduktometryczne, pracujące na zasadzie pomiaru zmian przewodnictwa elektrycznego elektrolitu następujących wskutek reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy elektrolitem a oznaczanym składnikiem gazu (na przykład oznaczanie tlenu przez pomiar przewodnictwa elektrycznego roztworu CrCl_2 zakwaszonego kwasem solnym, które zmniejsza się po przereagowaniu chlorku chromu (II) z tlenem),

4. Analizatory soniczne, działające na zasadzie pomiaru szybkości rozchodzenia się dźwięku w analizowanej mieszaninie gazowej – szybkość ta zależy od fizycznej charakterystyki ośrodka, w którym dźwięk się rozchodzi,
5. Analizatory mechaniczne, pracujące na zasadzie pomiaru gęstości lub lepkości gazu, względnie obu tych wielkości jednocześnie,
6. Analizatory optyczne mierzące następujące wielkości:
 - absorpcję promieniowania przez analizowany gaz (najczęściej promieniowania podczerwonego, gdyż prawie wszystkie gazy posiadające w swej cząsteczce kilka atomów, na przykład CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , NH_3 , NO_2 , absorbują promieniowanie podczerwone. Absorpcji w podczerwieni nie wykazują O_2 , N_2 , H_2 ,
 - współczynnik załamania światła (interferometry),
 - natężenie światła przechodzącego lub rozproszonego w zawiesinie powstającej w czasie przepuszczania analizowanego gazu przez odpowiedni roztwór. Należą tu analizatory: turbidymetryczne (pomiar natężenia strumienia świetlnego rozproszonego w zawiesinie) i kolorymetryczne – dokonujące pomiaru absorpcji światła widzialnego przez analizowaną substancję, którą może być sam barwny gaz (na przykład oznaczenie stężenia NO_2), bądź produkt reakcji gazu z odpowiednim odczynnikiem (na przykład fluor reaguje z KBr z wydzieleniem bromu, którego ilość oznacza się kolorymetrycznie),
7. Analizatory magnetyczne, w których mierzona jest podatność magnetyczna gazu (zwykle metodami pośrednimi). Stosowane są głównie do analizy ilościowej tlenu, który jako jeden z nielicznych gazów jest substancją paramagnetyczną (większość gazów to diamagnetyki),
8. Spektrometry masowe, działające na zasadzie rozdziału w polu elektrycznym i magnetycznym jonów analizowanego gazu (uprzednio zjonizowanego) według wartości stosunku masy jonu do ładunku,
9. Chromatografy gazowe, w których do rozdziału mieszanin gazów najczęściej wykorzystuje się różnice w zdolności poszczególnych składników do adsorpcji na odpowiednio dobranym sorbencie lub różnice współczynników podziału różnych gazów pomiędzy fazę gazową i ciekłą (unieruchomioną na odpowiednim podłożu).

Szereg spośród wymienionych analizatorów instrumentalnych jest szeroko stosowanych w automatycznej kontroli procesów przemysłowych oraz kontroli środowiskowej. Stosuje się je, między innymi, w kontroli takich procesów jak:

- produkcja kwasu siarkowego (oznaczanie SO_2 metodą konduktometryczną, oznaczanie tlenu przy pomocy analizatora magnetycznego),
- synteza amoniaku (oznaczanie śladów CO w gazie syntezowym analizatorem konduktometrycznym – po uprzednim utlenieniu CO i absorpcji powstałego CO_2 w roztworze KOH , którego przewodnictwo cieplne ulega wtedy zmianie),
- produkcja chloru i chlorowodoru (oznaczanie stężenia domieszek wodoru w chlorze przy pomocy analizatora termokonduktometrycznego, oznaczanie stężenia domieszek tlenu w wodorze analizatorem termochemicznym przez pomiar efektu cieplnego reakcji tlenu z wodorem),
- synteza metanolu (oznaczanie stężenia CO analizatorami optycznymi poprzez pomiar absorpcji promieniowania podczerwonego).

Szerokie spektrum zastosowań metod instrumentalnych nie wyeliminowało jednak całkowicie z użytku prostych analizatorów absorpcyjnych, a zwłaszcza aparatów Orsata. Ich niska cena, krótki czas przygotowania do gotowości analitycznej, możliwość uzyskania natychmiastowego wyniku analizy i prosta obsługa nie wymagająca wysokich kwalifikacji osób je obsługujących powodują, że nadal są powszechnie stosowane do ilościowego analizowania gazów.

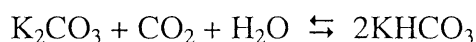
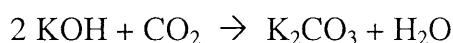
Aparaty Orsata używane są w kontroli składu gazu saturacyjnego w cukrownictwie (analiza CO₂) oraz polecane, między innymi przez Polską Normę PN-73/C-04759.01 do oznaczania składu paliw gazowych i spalin (analiza H₂, CH₄, O₂, CO i CO₂).

5.9.2. Podstawy analizy mieszaniny gazów w aparacie Orsata

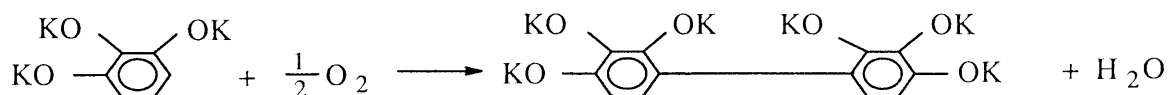
Aparaty Orsata są urządzeniami, które mogą być wykorzystywane do oznaczania ilości takich składników mieszanin gazowych jak ditlenek węgla, tlenek węgla, tlen, węglowodor wyższe niż metan C_nH_m (**aparat Orsata prosty**) oraz do oznaczania, oprócz już wymienionych, ilości wodoru i metanu (**aparat Orsata rozszerzony**).

Analiza CO₂, C_nH_m, O₂ i CO polega na kolejnym, selektywnym pochłanianiu tych składników, ze ściśle określonej objętości mieszaniny gazów, w odpowiednich roztworach absorpcyjnych i oznaczaniu ubytku ogólnej objętości analizowanej próbki na poszczególnych etapach analizy.

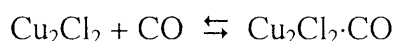
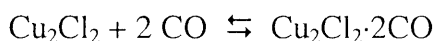
Ditlenek węgla pochłaniany jest w 30 % roztworze KOH. Absorpcja przebiega zgodnie z równaniami reakcji:



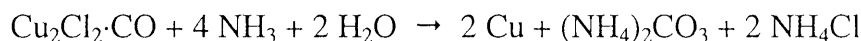
Pochłanianie tlenu prowadzone jest w zasadowym roztworze (KOH) pirogalolu C₆H₃(OH)₃. W czasie absorpcji tlenu następuje utlenianie pirogalolanu potasowego, a jednym z wielu powstałych produktów jest sól potasowa heksahydroksybifenyłu.



Do absorpcji tlenku węgla stosowany jest amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I). Główne reakcje przebiegają zgodnie z równaniami:



Przesuwaniu równowagi reakcji w prawo sprzyja reakcja uboczna

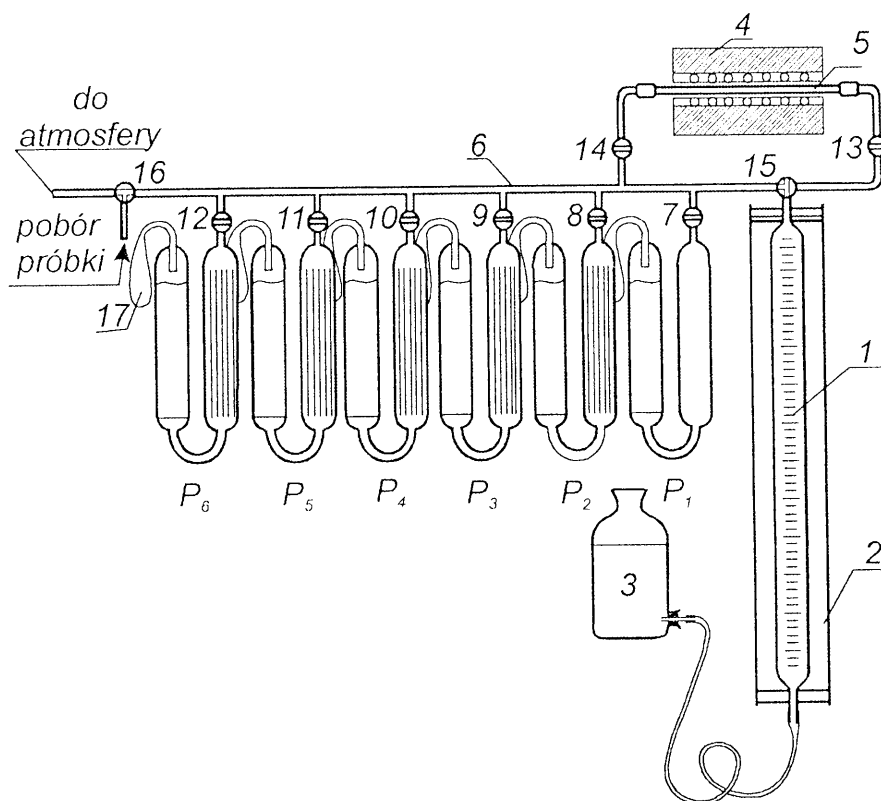


powodująca powolne usuwanie z roztworu związku tlenku węgla z chlorkiem miedzi(I).

Oznaczenie ilości H₂ i CH₄ polega na kolejnej ocenie ubytku objętości analizowanej próbki mieszaniny gazowej wskutek utlenienia H₂ (z wytworzeniem H₂O) i absorpcji CO₂ powstałego w reakcji utlenienia CH₄. W zależności od typu aparatu, reakcja utleniania H₂ i CH₄ może być przeprowadzana w naczyniu z rozżarzoną do temperatury 900°C spiralą platynową (do którego doprowadza się analizowaną próbkę i czysty tlen) – **aparat Orsata z pipetą do spalań** albo przez przepuszczenie próbki gazowej przez reaktor kwarcowy z tlenkiem miedzi(II), najpierw ogrzany do temperatury 280–290°C dla utlenienia wodoru, a następnie do temperatury 850–900°C dla spalania metanu – **aparat Orsata z rurką kwarcową do spalań**.

5.9.3. Budowa rozszerzonego aparatu Orsata

Budowę jednego z typów rozszerzonego aparatu Orsata – z reaktorem kwarcowym do spalań – przedstawiono na rysunku 5.9.1. W skład aparatu wchodzi:



Rysunek 5.9.1. Rozszerzony aparat Orsata z reaktorem kwarcowym do spalań (1 – biureta ze skalą 0–100 części objętościowych; 2 – płaszcz wodny; 3 – naczynie poziomujące z solanką; 4 – piecyk rurowy; 5 – reaktor kwarcowy do spalań; 6 – rurka łącząca; 7, 8, 9, 10, 11, 12 – krany jednodrożne do łączenia pipet absorpcyjnych z biuretą; 13, 14 – krany jednodrożne do łączenia reaktora z biuretą; 15, 16 – krany trójdrożne; $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$ – pipety absorpcyjne)

- biureta (1) do poboru próbek gazowych o objętości 100 cm^3 z podziałką (0–100 %), umieszczona w płaszczu wodnym (2),
- naczynie poziomujące (3) z solanką (ciecz umożliwiająca pobieranie próbek gazu do biurety i jej przetłaczanie do pipet absorpcyjnych),
- pipety (płuczki) absorpcyjne z odpowiednimi roztworami ($P_1 - P_6$),
- elektryczny piecyk rurowy do spalań (4) z regulacją temperatury w granicach $280-290^\circ\text{C}$ i $850-900^\circ\text{C}$,
- reaktor kwarcowy do spalań (5) (długość – 200 mm, średnica – 5–6 mm) wypełniony granulowanym tlenkiem miedzi(II),
- rurka (6) łącząca wszystkie pipety absorpcyjne, reaktor do spalań i biuretę,
- krany szklane jednodrożne (7–14) odcinające poszczególne pipety absorpcyjne i reaktor kwarcowy do spalań od rurki łączącej (6),
- krany szklane trójdrożne (15–16),
- baloniki gumowe (17) zamykające pipety absorpcyjne.

Naczynie poziomujące (3) zawierające nasycony roztwór NaCl (solanka) połączone jest z biuretą (1) elastycznym węzłem, co przy odpowiednim położeniu kranu trójdrożnego (15) umożliwia jej napełnianie lub opróżnianie.

Poszczególne pipety absorpcyjne ($P_1 - P_6$) napełnione są następującymi roztworami umożliwiającymi absorpcję poszczególnych składników gazowych:

- P_1 – 35 % roztwór KOH do absorpcji CO_2 (1 cm^3 roztworu pochłania około 40 cm^3 ditlenku węgla).
- P_2 – kwas siarkowy o zawartości 20–25 % wolnego trójtlenku siarki (20–25 % oleum) lub nasycony roztwór wody bromowej do absorpcji węglowodorów wyższych od metanu, C_nH_m (1 cm^3 roztworu pochłania około 8 cm^3 węglowodorów).

- P_3 – mieszanina, w stosunku 1 do 4, pirogalolu (1,2,3-trihydroksybenzenu) i 35 % roztworu KOH do absorpcji tlenu (1 cm^3 tej mieszaniny pochłania około 13 cm^3 tlenu).
- P_4 i P_5 – amoniakalny roztwór chlorku miedzi(I) lub zawiesina pięciotlenku jodu w 10 % oleum do absorpcji tlenku węgla (1 cm^3 roztworu pochłania około 16 cm^3 tlenku węgla).
- P_6 – nasycony roztwór NaCl (solanka). Pipeta ta służy do tymczasowego przechowywania gazów przy analizie zawartości wodoru.

5.9.4. Podstawowe zasady wykonywania analiz w aparacie Orsata

Przy wykonywaniu analiz mieszaniny gazów za pomocą aparatu Orsata powinna być ściśle przestrzegana następująca procedura.

Pierwszą czynnością powinna być kontrola szczelności aparatu, po czym, po pobraniu próbki mieszaniny gazów do biurety (100 cm^3), prowadzi się, z zachowaniem następującej kolejności, oznaczanie (absorpcję): ditlenku węgla, węglowodorów wyższych od metanu, tlenu i tlenku węgla. W następnych etapach przeprowadza się oznaczanie ilości wodoru i metanu.

Przygotowanie aparatu do analizy

Przygotowanie aparatu do pracy polega na właściwym ustawieniu poziomów cieczy absorpcyjnych w pipetach (płuczkiach). Poziomy te powinny sięgać oznakowań (kresiek) umiejscowionych na rurkach łączących pipety ($P_1 - P_6$) z kranami jednodrożnymi (7 – 12). Uzyskuje się to przez łączenie poszczególnych pipet z biuretą i manewrowanie wysokością cieczy w biurecie (1), poprzez podnoszenie lub opuszczanie naczynia poziomującego (3) – „odsysanie” lub „wdmuchiwanie” gazu z biurety do pipet.

Pobieranie próbki gazu do oznaczeń

Pobieranie próbki gazowej do analizy powinno być prowadzone niezwykle precyzyjnie, gdyż decyduje o dokładności oznaczeń.

Pierwszą czynnością jest połączenie miejsca poboru próbki aparatu Orsata ze źródłem badanego gazu (elastycznym węzłem), po czym biuretę (1) napełnia się całkowicie solanką (krany (15) i (16) muszą być ustawione w położeniu łączącym biuretę z atmosferą). Po przestawieniu kranów (15) i (16) w pozycje łączące biuretę ze źródłem badanego gazu, przez opuszczenie naczynia poziomującego, napełnia się biuretę badanym gazem. Następnie, po przestawieniu kranu (16) i połączeniu biurety z atmosferą, przez podniesienie naczynia (3) do góry wypycha się gaz do atmosfery. Czynności te powtarza się 4–6 razy, w zależności od długości przewodu łączącego aparat ze źródłem analizowanego gazu.

W ostatniej operacji pobiera się do biurety próbkę gazu w ilości większej niż 100 cm^3 i po spłynięciu cieczy ze ścianek biurety wypuszcza się nadmiar gazu do atmosfery, doprowadzając objętość próbki gazowej w biurecie do dokładnie 100 cm^3 . Ruch naczynia poziomującego przy tej ostatniej czynności powinien odbywać się tylko do góry, tak aby nie zasysać powietrza z atmosfery do aparatu. Następnie, nie zmieniając położenia naczynia (3), ustawić kran (16) w pozycji zamykającej pobrany gaz w aparacie – odcinającej biuretę (1) zarówno od miejsca poboru próbki jak i od atmosfery.

Oznaczanie zawartości CO_2 , C_nH_m , O_2 i CO

Oznaczanie zawartości CO_2 , C_nH_m , O_2 i CO polega na przetłaczaniu gazowej próbki z biurety do pipet absorpcyjnych i mierzeniu objętości gazu w biurecie kolejno po poszczególnych etapach absorpcji.

W tym celu, manewrując kranami (7 – 11), łączy się biuretę kolejno z pipetami (płuczkami) absorpcyjnymi (P_1) – absorpcja ditlenku węgla, (P_2) – absorpcja węglowodorów ciężkich, (P_3) – absorpcja tlenu, oraz (P_4) i (P_5) – absorpcja tlenku węgla. Przez podnoszenie i opuszczanie naczynia poziomującego (3) wielokrotnie przepuszcza się gaz do każdej pipety i z powrotem do biurety. Etapem kończącym absorpcję w danej pipecie jest zupełne „wyparcie” gazu z pipety do biurety, tak aby poziom cieczy w pipecie wrócił do stanu przy jakim rozpoczynano absorpcję (do kreski), i odczytanie na skali biurety (1) objętości pozostałej próbki gazowej.

W celu sprawdzenia zupełności pochłonięcia danego składnika czynność przetłaczania gazu powtarza się tak długo, aż dwa kolejne odczyty pozostałej objętości gazu w biurecie nie różnią się między sobą więcej niż o $0,1 \text{ cm}^3$; można wówczas przystąpić do oznaczania następnego składnika. Do oznaczania następnego składnika gazowego można bowiem przystąpić dopiero po stwierdzeniu całkowitej absorpcji składnika poprzedniego. Składnik nie pochłonięty zupełnie w danej pipecie będzie się absorbował w kolejnej i tym samym wpływał na wynik oznaczenia.

Procentową zawartość każdego ze składników: CO_2 , C_nH_m , O_2 i CO , określa się z różnicy objętości gazu przed i po jego usunięciu.

Oznaczanie zawartości H_2 i CH_4

Zawartość wodoru i metanu oznacza się etapami, poprzez kolejne spalanie tych składników, po wcześniejszej absorpcji ditlenku węgla, węglowodorów ciężkich, tlenu i tlenku węgla.

W pierwszym etapie, ustawiając odpowiednio krany (15), (13), (14) i (12), próbkę gazową przetłacza się kilkakrotnie z biurety poprzez ogrzany do temperatury $280\text{--}290^\circ\text{C}$ reaktor kwarcowy (5) z tlenkiem miedzi do pipety (P_6) i z powrotem. W tych warunkach przebiega reakcja redukcji wodorem tlenku miedzi(II) z wytworzeniem wody, co skutkuje bardzo dużą zmianą objętości gazu (z 22400 cm^3 gazowego H_2 powstaje 18 cm^3 H_2O – cieczy, a więc objętość maleje około 1244 razy). Różnica objętości próbki w biurecie przed rozpoczęciem oznaczenia i po jego zakończeniu (odczyt objętości po wyrównaniu temperatury gazu z temperaturą otoczenia) świadczy o zawartości wodoru.

W drugim etapie oznacza się zawartość metanu, przepuszczając kilkakrotnie, podobnie jak przy oznaczaniu wodoru, resztę analizowanej próbki gazu z biurety przez ogrzany do temperatury $850\text{--}900^\circ\text{C}$ tlenek miedzi(II), ale tym razem do pipety (P_7). W tych warunkach następuje reakcja metanu z tlenkiem miedzi z wydzieleniem nie tylko H_2O ale także CO_2 , a powstały produkt absorbowany jest w pipecie P_7 (roztworze KOH).

Procentową zawartość metanu określa się z różnicy objętości gazu w biurecie przed i po spalaniu metanu.

Obliczanie wyników analiz gazów aparatem Orsata

Za wiarygodny wynik pełnej analizy gazów przyjmuje się średnią arytmetyczną z co najmniej dwóch niezależnych oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż wynosi dopuszczalna powtarzalność oznaczeń:

CO_2	powtarzalność	0,2 % obj.
C_nH_m	powtarzalność	0,2 % obj.
O_2	powtarzalność	0,2 % obj.
CO	powtarzalność	0,3 % obj.
H_2	powtarzalność	0,4 % obj.
CH_4	powtarzalność	0,4 % obj.

Zawartość procentowa: V_{CO_2} – ditlenku węgla, $V_{C_nH_m}$ – węglowodorów ciężkich, V_{O_2} – tlenu, V_{CO} – tlenku węgla, V_{H_2} – wodoru i V_{CH_4} – metanu wynosi:

$$V_{CO_2} = V - V_1$$

$$V_{C_nH_m} = V_1 - V_2$$

$$V_{O_2} = V_2 - V_3$$

$$V_{CO} = V_3 - V_4$$

$$V_{H_2} = V_4 - V_5$$

$$V_{CH_4} = V_5 - V_6$$

gdzie $V_1 \dots V_6$ oznaczają:

V – początkowa objętość próbki analizowanej mieszaniny gazów (100 cm³),

V_1 – objętość próbki po absorpcji ditlenku węgla,

V_2 – objętość próbki po absorpcji węglowodorów ciężkich,

V_3 – objętość próbki po absorpcji tlenu,

V_4 – objętość próbki po absorpcji tlenku węgla,

V_5 – objętość próbki po spalaniu wodoru,

V_6 – objętość próbki po absorpcji ditlenku węgla wytworzonego w wyniku spalania metanu.

5.9.5. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z problematyką analizy gazów oraz nabycie umiejętności prowadzenia analiz mieszanin gazowych za pomocą uproszczonego aparatu Orsata.

Zadanie

Przy pomocy uproszczonego aparatu Orsata oznaczyć zawartość tlenu, tlenku i ditlenku węgla w mieszaninie gazów. Rodzaj mieszaniny i jej źródło określa prowadzący ćwiczenia.

Budowa uproszczonego aparatu Orsata

Uproszczony aparat Orsata przeznaczony jest do oznaczania ditlenku węgla, tlenu i tlenku węgla. Jego schematyczną budowę przedstawia rysunek 5.9.2. Poszczególne elementy uproszczonego aparatu Orsata: biureta w płaszczu wodnym, pipety absorpcyjne (płuczki) oraz łączące je krany zamocowane są na drewnianym stole.

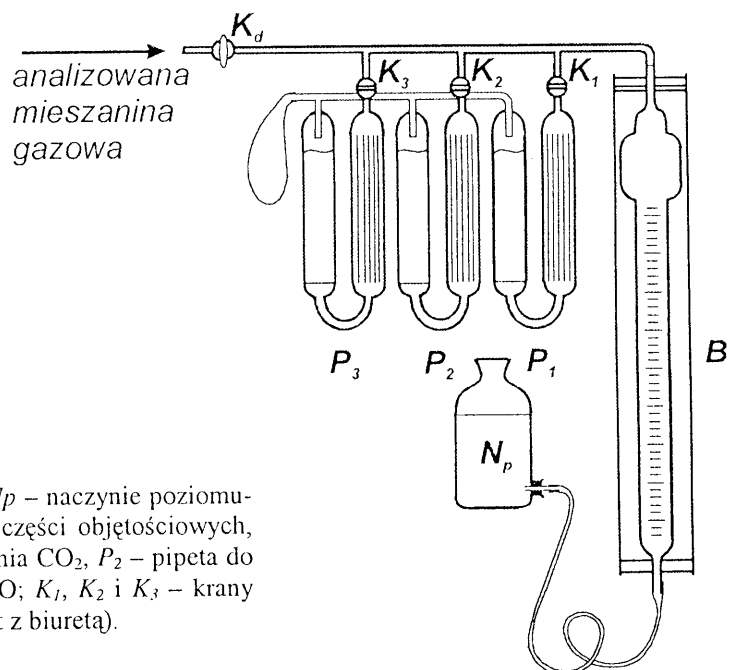
Kran trójdrożny (K_d) umożliwia łączenie biurety z atmosferą (podczas sprawdzania szczelności i pobierania próbki) przy równoczesnym trwałym połączeniu aparatu Orsata ze źródłem badanego gazu. Schemat możliwych połączeń kranu (K_d) pokazuje rysunek 5.9.3.

Przygotowanie aparatu Orsata do pracy

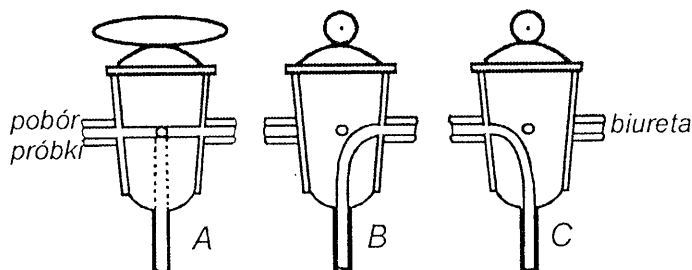
Sprawdzenie szczelności aparatu

W celu sprawdzenia szczelności aparatu należy:

1. Przy zamkniętych kranach (K_1), (K_2) i (K_3) oraz ustawieniu kranu (K_d) w położeniu umożliwiającym połączenie biurety z atmosferą (pozycja B na rysunku 5.9.3), napełnić biuretę (B) solanką do około połowy jej wysokości (pobrać do biurety powietrze) po czym zamknąć biuretę (kran (K_d) w położeniu C na rysunku 5.9.3).



Rysunek 5.9.2. Uproszczony aparat Orsata (N_p – naczynie poziomujące z solanką, B – biureta ze skalą 0–100 części objętościowych, K_d – kran trójdrożny, P_1 – pipeta do oznaczania CO_2 , P_2 – pipeta do oznaczania O_2 , P_3 – pipeta do oznaczania CO ; K_1 , K_2 i K_3 – krany jednodrożne do łączenia poszczególnych pipet z biuretą).



Rysunek 5.9.3. Schemat możliwych połączeń kranu K_d z rysunku 5.9.2, w różnych jego położeniach (A – połączenie: pobór próbki – biureta; B – połączenie: atmosfera – biureta, miejsce poboru próbki zamknięte; C – połączenie: pobór próbki – atmosfera; połączenie z biuretą odcięte)

- Przy ciśnieniu gazu w biurecie wyrównanym do ciśnienia zewnętrznego (przez wyrównanie poziomów solanki w naczyniu poziomującym (N_p) i w biurecie (B)), po spłynięciu cieczy ze ścianek biurety, dokonać odczytu objętości pobranej próbki powietrza.
- Podnieść naczynie poziomujące (postawić go na górnej płycie obudowy aparatu) i po odczekaniu 3–5 minut ponownie odczytać wartość poziomu solanki w biurecie (w sposób podany w punkcie 2). Jeżeli poziom cieczy (objętość gazu w biurecie) nie uległ zmianie, aparat Orsata jest szczelny w przypadku nadciśnienia gazu.
- Opuścić naczynie poziomujące i po odczekaniu kilku minut (jak w punkcie 3) dokonać odczytu poziomu cieczy w biurecie, pamiętając o wcześniejszym wyrównaniu ciśnienia. Jeżeli poziom cieczy, a tym samym – objętość gazu w biurecie – nie zmienił się, aparat Orsata należy uznać za szczelny w przypadku podciśnienia gazu.

Zmiana poziomu solanki w biurecie przy sprężeniu jak i rozprężeniu gazu świadczy o nieszczelności aparatu, którą należy zlokalizować i usunąć. Usuwanie nieszczelności polega zwykle na starannym przesmarowaniu kranów i powtórnym sprawdzeniu szczelności. Aparat Orsata może być stosowany do analizy gazów dopiero po usunięciu wszelkich nieszczelności.

Napełnianie pipet absorpcyjnych

Przed przystąpieniem do analiz gazów należy prawidłowo napełnić i ustawić właściwy poziom roztworów w poszczególnych pipetach absorpcyjnych, do oznaczeń kreskowych na rurkach łączących pipety (P_1), (P_2) i (P_3) z kranami (K_1), (K_2) i (K_3).

Uwaga: Wszystkie dalej opisane manipulacje naczyniem poziomującym i kranami należy przeprowadzać rozważnie i wyjątkowo ostrożnie, aby nie doprowadzić do „przeciągnięcia” roztworów pomiędzy poszczególnymi pipetami i z pipet do biurety.

W celu przygotowania pipet absorpcyjnych do oznaczeń należy:

1. Wypełnić biuretę (B) solanką do około 2/3 jej wysokości (kran (K_d) przy napełnianiu w położeniu (B) a zamknięcie pobranego powietrza – kran (K_d) w położeniu C na rysunku 5.9.3).
2. Wyrównać ciśnienie gazu w biurecie do ciśnienia atmosferycznego (położenie cieczy w naczyniu poziomującym dopasować do poziomu cieczy w biurecie). Połączyć pipetę (P_1) z biuretą poprzez otwarcie kranu (K_1) i manewrując wysokością położenia naczynia poziomowego doprowadzić roztwór w pipecie (P_1) do poziomu kreski, po czym, nie zmieniając położenia naczynia poziomującego, zamknąć kran (K_1).
3. Powyższe operacje powtórzyć z pozostałymi pipetami (P_2) i (P_3).

Wykonanie analizy mieszaniny gazowej

Pobieranie próbki do oznaczeń

Do pobierania próbki gazu do analizy można przystąpić dopiero po sprawdzeniu szczelności aparatu i napełnieniu pipet absorpcyjnych.

Aby pobrać próbkę gazu do analizy należy:

1. Połączyć aparat Orsata ze źródłem analizowanego gazu.
2. Przez podniesienie naczynia poziomującego do góry wypełnić biuretę solanką (kran (K_d) w pozycji łączącej biuretę z atmosferą – położenie B na rysunku 5.9.3).
3. Po ustawieniu kranu (K_d) w pozycji umożliwiającej wlot gazu badanego do biurety (położenie A na rysunku 5.9.3), napełnić całą biuretę badanym gazem przez powolne opuszczanie w dół naczynia poziomującego. Kranem (K_d) zamknąć połączenie biurety z miejscem poboru próbki (położenie C na rysunku 5.9.3).

Uwaga! Przy pobieraniu próbek z przepływającego (strumienia) gazu należy zwrócić uwagę na to, aby objętościowa szybkość „zasysania” gazu do biurety nie była większa od objętościowego natężenia przepływu tego gazu w strumieniu.

4. Połączyć biuretę z atmosferą (położenie kranu (K_d) w pozycji B na rysunku 5.9.3). Ponownie podnieść naczynie poziomujące do góry i wypchnąć próbkę gazu z biurety.
5. Czynność pobierania i opróżniania biurety powtórzyć 4–6 razy, w zależności od długości przewodu łączącego aparat Orsata ze źródłem badanego gazu.
6. Następnie (jak w punkcie 3) pobrać próbkę gazu w ilości większej niż 100 cm^3 (poziom cieczy w biurecie poniżej dolnej kreski) i po spłynięciu cieczy ze ścianek biurety zrównać poziom cieczy w biurecie i naczyniu poziomującym. Połączyć biuretę z atmosferą. Bardzo powoli wypuszczać nadmiar gazu do atmosfery aż do uzyskania dokładnej objętości próbki gazowej w biurecie ($V = 100\text{ cm}^3$).

Uwaga! Ruch naczynia poziomującego może odbywać się teraz tylko do góry. Nie należy korygować poziomu cieczy w biurecie przez opuszczanie naczynia poziomującego, gdyż oznacza to zasysanie powietrza do analizowanej mieszaniny.

Nie zmieniając położenia naczynia poziomującego czynność tę zakończyć zupełnym zamknięciem biurety (kran (K_{II}) w pozycji C na rysunku 5.9.3); poziom solanki w biurecie i naczyniu poziomującym winny być jednakowe.

Przeprowadzanie analizy

W celu rozpoczęcia analizy pobranej próbki gazowej należy:

1. Połączyć biuretę z płuczką (P_1) otwierając kran (K_I) i przez podnoszenie i opuszczanie naczynia poziomującego wielokrotnie przetłaczać gaz z biurety do pipety i z powrotem (stałe obserwując poziom cieczy w biurecie i pipecie, aby nie dopuścić do przelania się roztworów).
2. Ostatnie przetłoczenie gazu z pipety do biurety wykonać starannie, aby poziom roztworu absorpcyjnego w pipecie znalazł się we właściwym położeniu (do kreski), po czym zamknąć kran (K_I).
3. Zmierzyć i zanotować objętość gazu w biurecie (odczytać przy wyrównanym ciśnieniu do otoczenia – jednakowy poziom solanki w biurecie i naczyniu poziomującym).
4. Operacje z punktów 1 – 3 powtarzać aż do zupełnego pochłonięcia ditlenku węgla. Przyjmuje się, że nastąpiło całkowite pochłonięcie składnika gazowego w roztworze absorpcyjnym, jeśli dwa kolejne odczyty pozostałej objętości gazu nie różnią się między sobą więcej niż 0,1 % (przy każdorazowym zachowaniu takiego samego okresu czasu na spłynięcie cieczy ze ścianek biurety). Przy objętości biurety wynoszącej 100 cm³, procentowa zawartość ditlenku węgla w analizowanej mieszaninie gazowej równa jest ubytkowi jej objętości od stanu początkowego do zakończenia absorpcji.
5. W analogiczny sposób jak w punktach 1 – 4, przepuszczać pozostały gaz do płuczki (P_2) w celu oznaczenia ilości tlenu a następnie do płuczki (P_3) w celu określenia zawartości tlenku węgla. Przy oznaczaniu ilości tlenku węgla należy przepuszczać gaz do pipety (P_3) tak długo, aż dwa kolejne odczyty objętości gazu w biurecie nie będą się różniły o więcej niż 0,2 %. Zawartość tlenu i tlenku węgla w badanej próbce gazu określa się z różnicy pomiędzy objętością gazu w biurecie po poszczególnych etapach absorpcji, analogicznie jak opisano w rozdziale 5.9.4.

Literatura

1. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna – chemiczne metody analizy ilościowej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1997.
2. Struszyński M., Minczewski J., *Analiza techniczna*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1955.
3. Kuczyński W., *Ćwiczenia z technologii chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
4. Polska Norma PN-73/C-04759.01. *Paliwa gazowe. Metody badań paliw i spalin. Oznaczanie składu chemicznego metodą objętościową aparatem typu Orsata*.