

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK 27 - IV

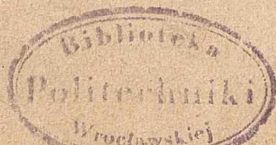
NR 5

MAJ 1948 R.

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

T R E Ś Ć

	Str.		Str.
		ZE ŚWIATA	
Kluczowe znaczenie przemysłu koksochemicznego — Dr Inż. B. Roga	259	Nowe sposoby przerobu ropy naftowej jako podstawa przemysłu organicznego Ameryki — T. N.	323
Nowe metody przeróbki i zastosowania węgla ka- miennego w U. S. A. — Inż. A. Grossman	262	Asfalty z amerykańskich rop naftowych—T. N. i J. S.	329
Przemysł koksowniczy w Polsce — Dr Inż. B. Roga i Inż. B. Kalinowski	266		
Zagadnienia gazyfikacji kraju — inż. J. Kłosiński i Dr B. Roga	272	PRZEGLĄD PRASY	
Półkoksowanie węgla kamiennego oraz znaczenie je- go dla gospodarki krajowej — Dr J. Kowalski i inż. T. Niewiadomski	275	W. BRYTANIA	
Techniczny przerób smoły — Dr W. Stateczny	283	Ostatnie osiągnięcia w produkcji paliw wysoko-oktanowych — M. J.	331
Sposoby oczyszczania antracenu surowego — Inż. Bo- janowski, inż. Seniów i H. Jędrzyk	285	Olej z łupków bitumicznych — M. J.	332
Oleje smołowe w zastosowaniu przemysłowym — Inż. K. Wiszniewski	290	Substytucja pochodnych naftalenu — H. B.	333
Z zagadnień benzołowych — Inż. M. Wnek	292	NIEMCY	
Otrzymywanie fenolu z wody pogazowej—Inż. J. Kło- siński i dr J. Kowalski	295	Otrzymywanie metyloetyloketonu — E. T.	335
Produkcja fenolu — Dr W. Stateczny	298	Przemiana kwasów tłuszczowych na ketony — E. T.	336
Elektrody węglowe — Inż. K. Nowak	300	U. S. A.	
Sadza jako produkt techniczny — Inż. J. Basiak i inż. T. Niewiadomski	304	Paliwa syntetyczne — B. S.	336
Produkcja sadzy w Polsce—Inż. Skoczyński i T. Szo- stak	307	Wytwarzanie butadienu z produktów rolnych — E.T.	338
Węgiel aktywny — Inż J. Szuba	309	Etylobenzen E. T.	338
Z doświadczeń nad produkcją paliwa ciekłego i oleju samochodowego ze smoły drzewnej—Inż. J. Hurwic	314	Kontaktowe odwodornienie izopropylbenzenu—E. T.	338
Substancje rakotwórcze smoły — Mgr. J. Wolf	317	Z S. R. R.	
Planowanie w przemyśle koksochemicznym — Inż. M. Głowacka i H. Tarchalska	319	Nowe sformułowanie określenia katalizy — E. T.	339
		Otrzymywanie aldehydu octowego metodą beztęciową — E. T.	340
		Obliczanie liczby pólerek kolumny rektyfikacyjnej—A.O.	340
		K o m u n i k a t y	343
		S t a t y s t y k a	343



Содержание

- | | |
|---|---|
| <p>1) Основное значение коксохимической промышленности — др. инж. Б. Рога.</p> <p>2) Новые методы переработки и применения каменного угля в США — инж. А. Гроссман,</p> <p>3) Коксохимическая промышленность в Польше — др. инж. Б. Рога и инж. Б. Калиновски.</p> <p>4) По вопросу газификации страны — инж. И. Клосински и др. Б. Рога.</p> <p>5) Полукоксование каменного угля и его значение для народного хозяйства — др. Я. Ковальски и инж. Т. Невядомски.</p> <p>6) Технические вопросы переработки смолы — др. В. Статечны.</p> <p>7) Методы очистки сырого антрацена — инж. Бояновски, инж. Сенюв и Г. Ендрысик.</p> <p>8) Промышленное применение масляных фракций — инж. К. Вишневски.</p> <p>9) Проблема бензола — инж. М. Внenk.</p> <p>10) Получение фенола из аммиачной воды — инж. И. Клосински и др. И. Ковальски.</p> <p>11) Производство фенолов — др. В. Статечны.</p> | <p>12) Угольные электроды — инж. К. Новак.</p> <p>13) Сажа — технический продукт — инж. И. Басяк и инж. Т. Невядомски.</p> <p>14) Производство сажи в Польше — инж. Скочински и Т. Шостак.</p> <p>15) Активированный уголь — инж. И. Шуба.</p> <p>16) Производство жидкого топлива и автола из древесной смолы — инж. И. Гурвиц.</p> <p>17) Вещества вызывающие раковую болезнь — мгр. И. Вольф.</p> <p>18) Планирование коксохимической промышленности — инж. М. Гловацка и Х. Тархальска.</p> |
|---|---|

З а р у б е ж о м

- Новые методы переработки нефти, как основа органической промышленности в Америке — Т. Н.
- Асфальты из американской нефти — Т. Н. и И. С.
- Обзор технической печати.
- В. Британия, Германия, США, СССР.
- Сообщения.
- Статистика.

C O N T E N T S

- | | |
|--|--|
| <p>Dr. B. Roga — Fundamental Significance of Coke By Product Industry</p> <p>A. Grossman — New Methods of Manufacturing and Application of Black-Coal in USA.</p> <p>Dr. B. Roga and B. Kalinowski — Coke Product Industry in Poland</p> <p>Dr. Kowalski and T. Niewiadomski — Semi-coke Obtained from Black-Coal and Its Importance in Home Economy</p> <p>M. Głowacka and H. Tarchalska — Production Planning of Z.P.K.</p> <p>M. Wnęk — Benzole Problems</p> <p>Dr. W. Stateczny — Technical Problems of Coal Tar Manufacturing</p> <p>J. Bojanowski, St. Seniow, H. Jędrysik — Methods of Crude Antracene Purification</p> <p>K. Wiszniowski — Coal Tar Oils used in Industry.</p> <p>J. Kłosiński and Dr. J. Kowalski — Phenoles Obtained from Ammonia Liquor in Coking Plants</p> <p>Dr. W. Stateczny — Production of Phenol</p> <p>K. Nowak — Coal Electrodes</p> | <p>J. Basiak and T. Niewiadomski — Carbon Black as Technical Product</p> <p>W. Skoczyński and T. Szostak — Carbon black Production in Poland.</p> <p>J. Szuba — Activated Char-Coal.</p> <p>J. Kłosiński and Dr. B. Roga — Gasification Problem in Poland</p> <p>J. Hurwic — Liquid Fuels and Motocar Oil from Pine Tar</p> <p>J. Wolf — Tar Cancerogenic substances</p> |
|--|--|

WORLD NEWS

TECHNICAL FOREIGN PRESS REVIEW

GREAT BRITAIN

GERMANY

U. S. A.

U. S. S. R.

Notices

Statistics

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV

MAJ 1948 R.

Nr 5

Kluczowe znaczenie przemysłu koksochemicznego

Dr inż. Błażej Roga.

Znaczenie węgla dla naszej gospodarki narodowej zostało trafnie docenione od pierwszych chwil po oswojeniu kraju. Fakt, że Polska posiada na ziemiach dawnych i odzyskanych bogate złoża węgla, których brak odczuwa większość rynków zagranicznych, był przyczyną intensywnej odbudowy i rozbudowy górnictwa węglowego. Przemysł węglowy, otoczony od początku troskliwą opieką, nie zawiódł pokładanych w nim nadziei. Szybki i stały wzrost wydobycia węgla pozwala zaspokoić wewnętrzne potrzeby kraju i dostarcza poważnych ilości węgla na eksport. Nie ulega wątpliwości, że węgiel jest i pozostanie podstawą bogactwa Polski.

Fakt ten musi jednak pociągnąć za sobą dalszą, logiczną konsekwencję, jaką winna być rozbudowa przemysłu koksochemicznego. Celem tego przemysłu jest przerób węgla na produkty węglowodórne. Przemysł koksochemiczny w Polsce ma niemal nieograniczoną bazę surowcową i tym samym doskonałe warunki rozwoju. Z drugiej strony rozbudowa fabryk koksochemicznych zapewni górnictwu węglowemu regularny odbiór jego urobku i uniezależni je od koniunktury eksportowej na węgiel w swej pierwotnej postaci. Koniunktura ta wykazywała poprzednio i napewno nadal będzie wykazywać znaczne wahania. Natomiast produkty węglowodórne są niezbędne dla gospodarki krajowej, ich zapotrzebowanie w kraju stale rośnie, prócz tego węglowodórne są artykułami eksportowymi stale poszukiwanymi, a wartość ich jest wielokrotnie wyższa od wartości węgla użytego do koksovania.

Rozbudowa przemysłu koksochemicznego będzie dowodem, że gospodarka polska podąża za postępem techniki i przestawia się na wyższe formy rozwoju. Z punktu widzenia współczesnej techniki, jedynym uzasadnionym zastosowaniem węgla jest jego chemiczna przeróbka. Najlepszym tego dowodem, że uprzemysłowione kraje węglowe oddają na cele chemicznej przeróbki

w koksowniach, gazowniach itp. około 30% produkowanego węgla. Być może, że w dalszej przyszłości inne źródła energii usuną lub ograniczą zastosowanie węgla, jako źródła energii cieplnej. Natomiast węgiel, jako surowiec chemiczny, pozostanie niezastąpiony. Używanie lepszych gatunków węgla jako paliwa jest marnotrawstwem, które nie znajduje żadnego usprawiedliwienia. Można bez przesady twierdzić, że produkty węglowodórne znajdują obecnie tak powszechne zastosowanie, iż współczesne życie jest bez nich nie do pomyślenia. Produkty te zostają oczywiście bezpowrotnie stracone przy spalaniu węgla. Natomiast już w pierwszej fazie przeróbki chemicznej, tj. przy skoksowaniu węgla, wartość otrzymanych produktów przekracza 2 i 1/2 razy wartość użytego węgla. Produkty zaś smołowe i benzolowe gotowe znowu pomnażają wartość produkcji, przedstawiają one 3 razy większą wartość od użytej do przerobu smoły surowej i benzolu surowego. Co więcej, proces koksovania w niczym nie umniejsza pierwotnej wartości kalorycznej węgla, którą odnajdujemy w koksie, benzolu i gazie, w postaci znacznie wygodniejszej do zastosowania, niż w węglu.

Zamiast paliwa stałego, jakim jest węgiel, otrzymujemy w wyniku suchej destylacji węgla w koksowniach i gazowniach trzy postaci paliwa: uszlachetnione, bezdymne paliwo stałe (koks), paliwo płynne (benzol i oleje opałowe) i paliwo gazowe (gaz świetlny). Znaczenie tych paliw jest dostatecznie znaczne, nie zachodzi więc potrzeba omawiania tej sprawy. Wskazaniem jest jednak podkreślić niedostateczne wykorzystanie sprężonego gazu świetlnego, jako paliwa motorowego, np. do napędu autobusów i samochodów ciężarowych. Rozwój motoryzacji kraju i braki w dziedzinie zaopatrzenia w paliwo płynne wskazują na te mało wykorzystane możliwości.

Rola wymienionych wyżej trzech substancji węglowodórnych nie polega bynajmniej wyłącz-

nie na użyciu ich jako opał. Wręcz przeciwnie: każda z nich jest przede wszystkim surowcem dla dalszej przeróbki chemicznej. Koks w hutnictwie jest podstawowym i niezastąpionym materiałem przy redukcji rud na metal, a przemysł nawozów sztucznych zużywa wielkie ilości koksu do wyrobu karbidu. Dalsza przeróbka karbidu nie ogranicza się zresztą do produkcji azotniaku, lecz, jako źródło acetylenu, jest on podstawą wielkiej ilości syntez prowadzących do sztucznego kauczuku, mas plastycznych i żywic winylowych, smarów syntetycznych i szeregu innych artykułów. Liczne są również produkty otrzymywane na drodze syntezy z gazu wodnego metodą Fischera-Tropscha. Zaliczają się do nich paliwa płynne i oleje, smary, woski, związki parafinowe, alkoholowe, środki uplastyczniające, namiastki mydła i wiele innych. W rzeczywistości pochodzą one wszystkie z koksu, gdyż gaz wodny otrzymuje się przez działanie pary wodnej na koks. Pomocniczym źródłem gazu do syntezy może być również gaz koksowniczy nie tylko dzięki zawartości tlenu węgla, lecz i z powodu możliwości konwersji metanu i nienasyconych węglowodorów.

Benzen i jego homologi są punktem wyjścia dla większości produktów organicznych. O ich podstawowym znaczeniu świadczą chociażby pochodne benzenu, stosowane w przemyśle materiałów wybuchowych.

Z produktów, otrzymywanych bezpośrednio podczas suchej destylacji węgla, należy jeszcze wymienić amoniak (przerabiany najczęściej na siarczan amonu dla rolnictwa), przede wszystkim jednak smołę. Nie sposób jest wyliczyć choćby w przybliżeniu zastosowania smoły i produktów, dla których jest ona podstawą wyjściową. Już przy pierwszej przeróbce smoły surowej otrzymuje się pak do brykietowania węgla, smoły dachowe i do wyrobu papy dla przemysłu budowlanego, smoły drogowe, oleje impregnacyjne itp. Dalszy przerób smoły, podczas którego wartość otrzymywanych produktów wzrasta wielokrotnie prowadzi do najrozmaitszych substancji, bez których nie tylko rozwój, ale i samo istnienie przemysłu farmaceutycznego, farbiarskiego, tworzyw sztucznych itd. byłoby nie do pomyslenia.

Do zakresu przemysłu koksochemicznego należy również przerób olejów odpadkowych na sadze, które odgrywają tak dużą rolę w przemyśle gumowym, a tym samym w motoryzacji kraju. Ważne znaczenie mają również elektrody wę-

glowe, stosowane w piecach elektrotermicznych w hutach i karbidowniach oraz liczne inne wyroby z masy węglowej, nieodzowne dla silników elektrycznych i urządzeń teletechnicznych. Masa węglowa w połączeniu z syntetycznymi żywicami daje sztuczne tworzywo, którego zastosowanie dla budowy aparatury chemicznej rokuje najlepsze nadzieje.

Z powyższego wynika, że sucha destylacja węgla i dalszy przerób węglowodnych zwiększa wielokrotnie pierwotną wartość węgla dzięki racjonalnemu przerobieniu go na substancje szlachetniejsze. Przemysł koksochemiczny dostarcza z kolei podstawowych surowców dla szeregu innych przemysłów, których dalszy rozwój jest tym samym uzależniony od rozbudowy fabryk koksochemicznych.

Załączona tablica daje doskonały obraz wszechstronnego zastosowania produktów suchej destylacji węgla.

Jak już wspomniano poprzednio, przemysł koksochemiczny wymaga oparcia o zdrowe górnictwo węglowe i to jest właśnie warunkiem, gwarantującym jego pomyślny rozwój w Polsce. Należy również podkreślić, że przemysł koksochemiczny nie musi być związany terenowo z kopalniami węgla. Całkowicie uzasadnionym jest powstawanie koksowni i destylarni smoły, np. wzdłuż magistrali węglowych. Ponieważ koks jest również artykułem eksportowym, przeto istnieje możliwość odbudowy koksowni Stołczyn k. Szczecina oraz budowy koksowni np. w Gdańsku z równoczesną rozbudową tamtejszych destylarni smoły (Orunia w Gdańsku i Vedag w Szczecinie), co pociągnie za sobą powstanie innych fabryk przetwórczych i przyczyni się do ożywienia przemysłu na Wybrzeżu.

W pierwszym jednak rzędzie nasuwa się konieczność rozbudowy istniejących już koksowni, mających doskonałą bazę surowcową, jak Knurów, Ema i Dębieńsko. Równocześnie staje się pilną potrzeba budowy dużej koksowni, mającej za zadanie zaopatrzenie w koks i gaz nowo powstającej huty w okolicy Łabęd (Dzierżno). Wreszcie, ze względu na wielką wartość pozostałych jeszcze po demontażu budynków fabrycznych, urządzeń technicznych (piece Lurgi) i uzbrojenia terenu oraz na doskonałe położenie i dobre połączenie komunikacyjne lądowe i wodne Zakładów Chemicznych w Blachowni, nasuwa się konieczność jak najrychlejszego uruchomienia urządzeń do chemicznej przeróbki węgla na terenie Blachowni: przez odbudowę i uruchomie-

nie pieców Lurgi, budowę na terenie Blachowni nowoczesnej koksowni oraz dużej destylarni smoły i benzolu.

Planowana rozbudowa koksownictwa pociąga za sobą konieczność rozbudowy zakładów dla chemicznej przeróbki węgla.

W pierwszym rzędzie w programie mamy: modernizację Zakładów Chemicznych „Hajduki” oraz rozbudowę Zakładów Chemicznych „Carbochemia” i „Zaborze”. Z rozbudową koksownictwa łączy się również rozbudowa dalekosiężnej sieci gazu koksowniczego, mająca na celu zaopatrzenie w gaz okręgu przemysłowego Górnego Śląska, zwłaszcza przemysłu hutniczego i chemicznego oraz połączenie sieci gazowej dolnośląskiej z górnośląską i górnośląskiej z daleko siężną siecią gazu ziemnego.

Do przemysłu koksochemicznego należą również tak ważne produkty jak sadza i elektrody, których produkcja w dalszych planach powiększy się trzykrotnie w stosunku do produkcji roku 1948.

Rozbudowa przemysłu koksochemicznego zapewni przemysłowi krajowemu dostateczną ilość produktów, niezbędnych dla gospodarki narodowej, oraz umożliwi eksport artykułów chemicznych, przewyższających wartościowo wielokrotnie eksportowany obecnie węgiel kamienny.

SUMMARY:

The author states the extension of coke and coal derivative industry as the result of technical progress in our country. The distillation of coal and production of coal derivatives being a highly lucrative branch of industry, it is necessary to develop coal and coke industry in Poland.

Nowe metody przeróbki i zastosowania węgla kamiennego w U. S. A.

inż. Andrzej Grossman

Szereg instytucji poświęconych badaniom węgla i jego pochodnych ma swą siedzibę w Pittsburgu. Jest to zupełnie zrozumiałe ze względu na położenie tego miasta w sercu najbogatszego amerykańskiego zagłębia węglowego, w Pensylwanii. Poważny wpływ na kierunek tych badań ma Towarzystwo Badania Węgla Bitumicznego (Bituminous Coal Research, Inc.), które czerpie znaczne fundusze od właścicieli kopalń i użytkowników węgla (np. zarządów kolei) i rozprowadza je pomiędzy poszczególne instytuty i laboratoria na wykonanie określonych prac.

Duże znaczenie przypisuje się obecnie w Ameryce zastosowaniu i wykorzystaniu pyłu węglowego. Opracowuje się w skali półtechnicznej metodę koksowania tego pyłu, zwaną „fluidisation”, polegającą na ogrzewaniu pyłu węglowego w gazie obojętnym. Otrzymaną pozostałość stanowi koks względnie półkoks rozmaitego typu, zależnie od zastosowanej temperatury; może ona być z powodzeniem dodawana do węgla o dużej zawartości części lotnych celem poprawienia jakości koksu otrzymywanego w zwykły sposób.

Pył węglowy znalazł bezpośrednie zastosowanie do napędu turbin. Turbiny tego typu zostały

niedawno użyte tytułem próby w lokomotywach jednego z przodujących towarzystw kolejowych. Podobno ich wydajność i taniość eksploatacji pozwala przewidywać rozpowszechnienie tej metody napędu.

Wiąże się z tym nowa i pomysłowa metoda rozdrabniania węgla, t. zw. „atomizacja” węgla. Polega ona na tym, że drobny węgiel wraz z przegrzaną parą wodną przepuszcza się przez przewężoną rurę. Różnica ciśnień powoduje, że przy przejściu przez przewężenie — ziarno węgla zostaje dosłownie rozerwane przez parę, która poprzednio je przeniknęła. Zaletą urządzenia, opartego na tej zasadzie, jest jego prostota i brak zużywających się części mechanicznych, oraz fakt, że w czasie atomizacji następuje równocześnie suszenie węgla.

Nie ogłoszono dotychczas szczegółów prac prowadzonych w Urzędzie Górniczym (U. S. Bureau of Mines) nad odpopielaniem węgla. Wiadomo jednak, że otrzymano doskonałe wyniki stosując flotację, działanie kwasami i zapewne odsiewanie w silnym polu elektrostatycznym. Koks otrzymany z oczyszczonego węgla wytrzymał porównanie pod względem zawartości popiołu z koksem naftowym i mógł być używany do wyrobu elektrod węglowych, stosowanych w hutnic-

twie aluminium. Urząd Górniczy posiada w Pittsburgu i okolicy szereg stacji doświadczalnych, poświęconych badaniom nad uwodornieniem węgla, zarówno pod ciśnieniem, jak i metodą Fischera - Tropsha. Wydaje się jednak, że w tej dziedzinie technika niemiecka osiągnęła lepsze rezultaty i tym zapewne tłumaczy się zainteresowanie ekspertów amerykańskich fabrykami paliwa syntetycznego w okupowanych Niemczech.

Jedna z fabryk w Pittsburgu używa obecnie zwykłego węgla płomiennego o zawartości około 30% części lotnych i 5% popiołu do wyrobu węgla aktywnego. Proces odbywa się w dwóch etapach; węgiel sproszkowany, sprasowany i ponownie skruszony zostaje częściowo odgazowany w temperaturze poniżej 500°, poczym następuje aktywowanie parą wodną w temperaturze ok. 900°. Uzyskuje się rozmaite typy węgla aktywnego; odbarwiające, pochłaniające i wysokogatunkowe, jak np. używane do produkcji streptomycyny. Nie wydaje się jednak, aby ta metoda miała być interesującą w naszych warunkach ze względu na znacznie mniejszą skalę produkcji i dostępność klasycznego surowca, jakim jest węgiel drzewny.

Natomiast należy wyciągnąć właściwe wnioski z szybkiego rozwoju amerykańskiego przemysłu wyrobów z masy węglowej, jako, że przemysł ten ma i u nas mocne podstawy i pomyślne perspektywy na przyszłość. Można stwierdzić, że masa węglowa stała się obecnie tworzywem w pełnym tego słowa znaczeniu i o stale rosnącym zastosowaniu. Na podkreślenie zasługuje produkcja masy węglowej lub grafitowej, związanej syntetycznymi żywicami. Z otrzymanego w ten sposób materiału („Karbate” produkcji National Carbon Company) wyrabia się na szeroką skalę aparaturę chemiczną i jej części; pompy kwasoodporne, rurociągi, zawory, wymienniki ciepła, pierścienie Raschiga, a nawet całe wieże używane do absorpcji, kondensacji, destylacji, ekstrakcji, filtrowania i t. p. Tworzywo „Karbate” jest odporne na wszelkie normalnie spotykane działania korozyjne zasad, kwasów, rozpuszczalników i reduktorów. Jego wytrzymałość na ciepło jest stosunkowo niewielka (w granicach do 170°) lecz b. niski współczynnik rozszerzalności cieplnej pozwala na nagłe zmiany temperatury. Tworzywo to daje się do-

skonale obrabiać, jest łatwo zwilżalne i posiada własności samosmarujące. Drugim interesującym tworzywem węglowym jest „National”, będący porowatą masą węglową lub grafitową, używaną w filtrach, dyfuzorach i urządzeniach elektrolytycznych.

Jednym z przodujących amerykańskich zakładów badawczych w dziedzinie węgla jest niewątpliwie Laboratorium Węglowe Carnegie Institute of Technology w Pittsburgu. Nawiasem mówiąc, pod redakcją dyrektora tego laboratorium, dr H. H. Lowry, ukazało się w połowie 1946 r. bardzo źródłowe i wartościowe dzieło zbiorowe o chemii węgla z punktu widzenia koksownictwa i węgl pochodnych p. t. „The Chemistry of Coal Utilisation” (wyd. J. Wiley and Sons, New York). W dziele tym są między innymi również często cytowane i obszernie omówione prace polskich autorów (Świętosławski, Roga, Doliński, Choraży, Stefanowski, Starczewska i in.). Ogólne, wyżej wspomiane zainteresowanie pyłem węglowym znalazło i w tym laboratorium swój oddźwięk. Uznano, że dla poznania mechanizmu spalania nie wystarczy stwierdzenie zjawisk, jakie zachodzą w całej masie pyłu, lecz należy zbadać zachowanie się poszczególnych pyłków w czasie wzrostu temperatury i zbudowano bardzo pomysłową aparaturę, pozwalającą na tego rodzaju obserwacje. Stwierdzono, że pyłek węglowy, zanim rozpocznie się właściwe spalanie, ulega różnym przemianom. W temperaturze około 500° obserwuje się początek topienia się węgla, poczym pyłek pęcznieje i tworzy charakterystyczną bańkę, zwaną „cenosferą”. Wnętrze cenosfery jest jeszcze plastyczne, podczas gdy powierzchnia ulega już stwardnieniu. Gdy temperatura wzrośnie do ok. 750°, obserwuje się mikroskopijne płomyki palących się części lotnych, poczym dopiero następuje spalanie się ziarna pyłu. Okazało się, że zmiany, jakim ulega pyłek przed spaleniem, mają bardzo duży wpływ na jakość spalania. Powyższe badania laboratoryjne pozwoliły na wyciągnięcie praktycznych wniosków dotyczących budowy palenisk dla pyłu węglowego i pożądanego rozkładu temperatur.

Przed kilku laty opracowano w Laboratorium Węglowym metodę oznaczania wskaźnika reaktywności węgla i koksu. Należy zaznaczyć, że W. Świętosławski i B. Roga opracowali już w r.

1928 metodę i przyrząd do oznaczania punktu zapłnienia paliw stałych. Praca ta dała impuls do badań wykonanych w dziesięć lat później w Instytucie Gazowniczym w Karlsruhe oraz Laboratorium Węglowym Carnegie Institute of Technology w Pittsburgu.

W pobieżnym skrócie metoda oznaczania wskaźnika reaktywności polega na tym, że próbkę umieszcza się w piecu elektrycznym, którego temperaturę podnosi się w sposób powolny i ciągły, równocześnie przepuszczając przez próbkę strumień tlenu. Wskutek powinowactwa próbki do tlenu, temperatura jej rośnie szybciej niż temperatura pieca i przekracza ją po pewnym czasie. Z odczytywanej temperatury pieca, próbki badanej i próbki kontrolnej w atmosferze powietrza wylicza się reaktywność badanej substancji. Stosując tę metodę, przeprowadzono wielką ilość prób z różnymi amerykańskimi węglami i koksami. Wyniki tych prób wskazują, że istnieje związek między reaktywnością, a zawartością części lotnych. Reaktywność, najniższa dla kokсів, szybko wzrasta wraz zawartością części lotnych w węglach antracytowych, jest mniej więcej stała dla średnich węgli bitumicznych i znów wzrasta dla węgla o wysokiej zawartości części lotnych i lignitów.

Specjalnym zainteresowaniem cieszą się w Laboratorium Węglowym badania nad utlenianiem i uwodornianiem węgla. Obecnie prace nad utlenianiem nie zostały jeszcze zakończone, lecz odbywają się już w skali półtechnicznej i zapewne w niedługim czasie staną się podstawą dla przemysłowego rozpoczęcia nowej produkcji chemicznej. Nadzwyczajny rozwój amerykańskiego przemysłu mas plastycznych powoduje, że ani koksownictwo, ani przemysł naftowy nie są w stanie nadążyć z dostawą surowców. Nie przewiduje się zaś inwestowania nowych urządzeń produkcyjnych w koksownictwie wobec tego, że wzrost zapotrzebowania dotyczy tylko niektórych węglowodórnych, a nie koksu i gazu. Dąży się więc do uzyskania potrzebnych węglowodórnych bezpośrednio z węgla, bez równoczesnego produkowania koksu i gazu.

Sproszkowany węgiel w środowisku zasadowym poddaje się działaniu tlenu pod ciśnieniem około 60 atm. Początkowo podgrzewa się bombę reakcyjną parą, po tym reakcja staje się egzotermiczna, reguluje się ją jednak tak, by utrzymać stałą poziomą temperaturę. Odbywa się ona

samoczynnie, być może jednak, że użycie katalizatora byłoby wskazane. Po reakcji odfiltruje się popioły i ekstrahuje rozpuszczalnikiem, np. ketonem etylometrylowym. Po odpędzeniu rozpuszczalnika, wysuszeniu na walcach pod zmniejszonym ciśnieniem i sproszkowaniu, otrzymuje się mieszaninę kwasów aromatycznych, rozpuszczalnych w wodzie, w ilości dochodzącej wagowo do 60% użytego węgla. Nie stwierdzono obecności kwasów alifatycznych. Otrzymana mieszanina kwasów aromatycznych może służyć do produkcji estrów butylowych, stosowanych jako smary trudno zamarzające, lub płyny do hamulców hydraulicznych. Kwasy te dają również przez reakcję z gliceryną serię sztucznych żywic typu „glyptal”.

Skoro mowa o sztucznych tworzywach, warto nadmienić o pracach, mających na celu przeprowadzenie benzenu w cykloheksen i rozbicie tego ostatniego na butadien i etylen. Ponieważ zaś z etylenu i benzenu otrzymuje się w znany sposób styren, przeto oba składniki Bunsena mogłyby być wytwarzane z benzenu.

Badania nad uwodornieniem węgla mają charakter bardziej teoretyczny. Przeprowadza się uwodornienie pod wysokim ciśnieniem (120 — 140 atm.) w obecności rozmaitych katalizatorów w temperaturze 350 — 400°, a następnie bada otrzymane produkty, celem możliwie dokładnego ustalenia ich natury. (Do uwodornienia węgla stosuje się najczęściej katalizator Adkinsa: tlenek miedziowo-chromowy, często z dodatkiem wapnia, zaś do uwodorniania olejów używany jest również Raney'owski nikiel aktywny). Uwodornieniu poddaje się rozmaite typy węgla oraz frakcje ekstraktów i pozostałości ekstrakcyjnych otrzymanych przez działanie rozpuszczalników na węgiel. Wykonano serię badań przy pomocy adsorpcji chromatograficznej celem porównania produktów uwodornienia węgla z ekstraktami węgla i znanymi węglowodórmi.

Należy w ogóle zwrócić uwagę na rozpowszechnienie się w laboratoriach chemicznych metod badawczych, opartych na zjawiskach fizycznych. Prócz wspomnianej powyżej analizy chromatograficznej, robi się codzienny użytek z krioskopii i ebulliometrii. Duże zainteresowanie wzbudziły prace prof. W. Świętosła wskazujące o ebulliometrii i mikrokalorymetrii, wydane w czasie jego pobytu w Stanach Zjednoczo-

nych. W amerykańskich laboratoriach chemicznych, mikroskop elektronowy, spektrometr masowy, licznik Geigera, polarymetry i spektrometry optyczne sąsiadują obecnie na równych prawach z kolumną destylacyjną, biuretą i wagą analityczną. W spektrografii napotyka się bardzo ciekawe wyniki badań promieniami pozafioletowymi i podczerwonymi. Praktycznie biorąc, każda substancja organiczna odznacza się selektywną absorpcją określonych częstotliwości widma podczerwonego, a wykres widma absorbcyjnego jest równie charakterystyczny dla tej substancji jak jej temperatura wrzenia, współczynnik refrakcji, lub punkt topliwości. Metoda ta jest wygodna do pracy z małymi ilościami substancji, gdyż potrzebne próbki są niewielkie i nie ulegają żadnym zmianom w czasie badania. Przez porównanie otrzymanej krzywej absorbcji z wykresami wzorcowymi można zidentyfikować badaną substancję. Co więcej, przekonano się, że pewne pasma absorbcji są charakterystyczne dla niektórych wiązań i rodników. Można więc w ten sposób z grubsza określić budowę substancji nieznaną. Położenie pasma absorbcyjnego grupy karbonylowej określa np. czy mamy do czynienia z estrem, ketonem, aldehydem czy kwasem. Podobnie można rozróżnić CH_3 na końcu zwykłego łańcucha i w położeniu typu izopropylowego. Ponieważ zaś, poza nielicznymi wyjątkami, wartości absorbcyjne mieszanin równają się sumie wartości składników, można użyć spektrografii infraczerwonej również i do analizy ilościowej, o ile wiemy, z jakich składników składa się mieszanina. Ma to szczególne zastosowanie w wypadku ciał o zbliżonej temperaturze wrzenia, utrudniającej zwykłe rozfrakcjonowanie.

Posługiwanie się widmami absorbcyjnymi pozafioletowymi oparte jest na tych samych założeniach. Przekonano się, że obecność grup alicyklicznych nie wprowadza większych zniekształceń do wykresu podstawowego. Pozwoliło to zastosować tę metodę w Laboratorium Węglowym do ustalenia obecności związków aromatycznych 2 — 5 pierścieniowych w produktach otrzymanych przez uwodornienie węgla.

Wszystkie te metody nie są żadną nowością; były one znane przed wojną zarówno za granicą jak w Polsce. Najlepszym dowodem, że prace Marchlewskiego, Bednarczyka, Chałampowiczówny, Gizlera, Grinbauma, Kwiecińskiego, Ma-

kowieckiej, Moroza, Skarzyńskiego, Twarowskiej i innych są cytowane w literaturze i stanowią cenny przyczynek dla katalogów wykresów absorbcyjnych. Na podkreślenie zasługuje jednak rozpowszechnienie tych metod; przestały one być zagadnieniami naukowymi, a stały się narzędziem codziennych prac laboratoryjnych.

Na zakończenie warto wspomnieć o pewnych drobnych zmianach w technice pracy laboratoryjnej. Należą do nich: zarzucenie palników gazowych na rzecz grzejników elektrycznych, częste stosowanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, a przede wszystkim zupełne usunięcie korka i rurki gumowej z budowy aparatów laboratoryjnych. Stało się to możliwe dzięki normalizacji wylotów kolb, kolumn, płóczek i innych części aparatury i stworzeniu dostatecznej ilości typów członów połączeniowych ze szlifowanego szkła, zaopatrzonych w pośrednie człony zewężające, rozszerzające, lub zmieniające kierunek. Istnieją ponadto człony połączeniowe, oczywiście również z doszlifowanego szkła, zbudowane na zasadzie nasuwającej porównanie ze stawem barkowym, pozwalające na ustawianie pod dowolnym kątem w dość szerokich granicach. W rezultacie buduje się i demontuje aparaturę niezwykle szybko i sprawnie, a mimo to jest ona zawsze szczelna. Do uszczelnienia połączeń w miejscach ogrzewanych używa się specjalnych past organo-krzemowych odpornych na działanie temperatury.

Innym ułatwieniem jest pomysłowe urządzenie w wagach analitycznych, stosowane w Ameryce powszechnie zamiast konika. Polega ono na tym, że do jednego ramienia wagi umocowany jest łańcuszek, którego drugi koniec jest podwieszony w sposób pozwalający na pionowe przesuwanie go za pomocą gałki, znajdującej się na zewnątrz wagi. Od wysokości podwieszenia łańcuszka zależy stopień, w jakim obciąża on ramię wagi. W ten sposób łatwiej i wygodniej, niż przez przesuwanie konika, można odczytywać ułamki miligramu.

SUMMARY:

Review of new methods of manufacturing and application of blackcoal (fluidization, atomization, ash removing, determination of reactivity indicators) and analytical methods (ebulioscopy, microcalorimetry, selective absorption) generally used in USA.

Przemysł koksowniczy w Polsce

Dr B. Roga i inż. B. Kalinowski.

Jednym z najlepszych wskaźników rozwoju przemysłowego danego kraju jest ilość węgla, poddawanego chemicznej przeróbce w koksowniach, gazowniach, urządzeniach do półkoksowania, hydrogenizacji i innych. Dla przykładu wystarczy podać kilka cyfr, wskazujących procentowo ilość przerabianego chemicznie węgla.

Stany Zjednoczone Ameryki Północnej przetwarzają około 20% wyprodukowanego węgla, Francja i Belgia po 22%, Niemcy aż 31%, co w liczbach bezwzględnych wynosiło w samych Niemczech około 60 milionów ton węgla rocznie, czyli ok. 45 milionów ton koksu. W Ameryce zwłaszcza w czasie wojny, koksownictwo stanowiło tak ważny problem, że USA z roku na rok podnosiły produkcję koksu z 49 milionów ton w roku 1937 do 65 milionów ton koksu w roku 1942, co odpowiada przeszło 80 mil. ton przerobu węgla. Polska przerabia w koksowniach obecnie niecałe 9% produkowanego węgla.

Dla porównania podajemy cyfry produkcji koksu w poszczególnych państwach w roku 1937. W czasie wojny i po wojnie produkcja koksu w większości tych krajów bardzo wzrosła.

Produkcja koksu w roku 1937

(w 1000 ton).

Wielka Brytania	15.171
Holandia	3.365
Belgia	6.048
Niemcy	40.920
Francja	7.900
Włochy	1.693
Czechosłowacja	3.280
Polska	2.126
Z. S. R. R.	20.000
Inne kraje	1.008
Razem EUROPA	101.547
Azja	4.794
Afryka	165
Ameryka	49.499
Australia	986
Światowa produkcja koksu razem	156.991

Produkcja koksu w Polsce w roku 1947 wynosiła przeszło 4 mil. ton.

Produkcja koksowni w 1947 r.

(w tonach).

1) Wsad węgla (suchy)	4.904.944
2) Koks	4.110.207
3) Smoła	151.134
4) Benzol	46.948
5) S/amonu	39.147
6) Gaz w 1000 m ³	1.648.664

Perspektywy rozwojowe przemysłu koksowniczego w Polsce były przedmiotem głębokich studiów Komitetu Opiniodawczego Przemysłu Koksowniczego, w którego pracach, oprócz przedstawicieli CZPW. i CZPH., brali czynny udział również autorzy niniejszego, jako przedstawiciele Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego. Referat niniejszy oparty jest przeto na pracach Komitetu Opiniodawczego i Komisji Ankiетowej i stanowi streszczenie tych rzeczy, w których opracowaniu braliśmy bezpośredni udział.

Zakres przemysłu koksowniczego.

Z punktu widzenia technologii w zakres koksownictwa wchodzi urządzenia produkcyjne, w których węgiel kamienny odpowiedniej jakości (koksujący) poddaje się destylacji rozkładowej celem otrzymania koksu, smoły surowej, benzolu surowego, gazu surowego i siarczanu amonu. Proces ten jest procesem chemicznym. Podobne procesy zachodzą w gazowniach, prażalniach (wytlewniach) oraz w generatorach, przy czym destylacji rozkładowej może podlegać prócz węgla kamiennego również węgiel brunatny, torf, drzewo oraz łupki bitumiczne.

Obecny stan organizacji koksownictwa.

Polska posiada 21 koksowni, położonych w następujących ośrodkach kraju:

	Ziemie Dawne	Ziemie Odzyskane
Zagłębie Węglowe Górnośląskie	9	6
„ „ Dolnośląskie	—	4
Śląsk Opolski (poza Zagłębiem)	—	1
Pomorze (Szczecin)	—	1
	9	12

Koksownie te podlegają trzem Centralnym Zarządom Przemysłu: C. Z. P. W., C. Z. P. H. i C. Z. P. Chem. — razem 21 koksowni, w tym czynnych 17.

Z czterech koksowni, których urządzenia uległy zniszczeniu, trzy znajdują się w odbudowie (Zdzieszowice, Skalley i Jadwiga).

Komitet opiniodawczy.

Celem koordynacji działalności koksowni, przynależnych do trzech C. Z. P., został utworzony na zarządzenie Ministra Przemysłu (z dnia 5.I. 1946 r.) Komitet Opiniodawczy dla Przemysłu Koksowniczego.

Zarządzenie to ma następujące brzmienie:

„Celem skoordynowania wysiłków nad należyty funkcjonowaniem i rozbudową polskiego przemysłu koksowniczego powołuje się Komitet Opiniodawczy, złożony z przedstawicieli Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego, Centralnego Zarządu Przemysłu Hutniczego oraz Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

Zadania Komitetu Opiniodawczego są następujące:

- 1) Ustalenie wytycznych rozbudowy krajowego przemysłu koksowniczego oraz planowania produkcji z punktu widzenia potrzeb kraju i eksportu.
- 2) Ustalenie podziału posiadanych zapasów węgla koksującego między poszczególne zakłady, przeznaczone dla produkcji koksu odlewniczego, hutniczego, dla celów chemicznych oraz opałów.
- 3) Ustalenie wytycznych rozwoju gazowej sieci dalekosiężnej z punktu widzenia producentów gazu, jego konsumentów i przedsiębiorstw rozprowadzających gaz.
- 4) Przeprowadzanie wspólnej akcji u odpowiednich Władz Państwowych w zakresie ustalenia usprawiedliwionych cen na produkty koksownicze, regulowanie za pomocą odpowiednich umów dostaw surowych produktów węglopochodnych dla dalszej przeróbki, dostaw gazu oraz materiałów pomocniczych.
- 5) Skoordynowanie prac poszczególnych instytutów i laboratoriów badawczych w dziedzinie dotyczącej zagadnień koksowniczych.

Komitetowi Opiniodawczemu przysługuje prawo wglądu we wszystkie dane, dotyczące pro-

dukcyj i stanu poszczególnych koksowni, a to celem umożliwienia wydawania opinii o prawidłowym funkcjonowaniu zakładów.

W skład Komitetu Opiniodawczego wchodzi po dwóch przedstawicieli z Centralnego Zarządu Przem. Węglowego, Centralnego Zarządu Przemysłu Hutniczego, Centralnego Zarządu Przem. Chemicznego i Centralnego Zarządu Energetyki, przy czym przewodniczyć będzie przedstawiciel Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego; sekretariat i akta będą w ręku Zjednoczenia Przemysłu Koksochemicznego.

Komitet Opiniodawczy zbiera się co najmniej raz w miesiącu. Uchwały zapadają bezwzględną większością głosów, w razie równości głosów rozstrzyga głos przewodniczącego.

Ustalone przez Komitet opinie i wnioski przekazuje się Centralnym Zarządom Przemysłu Węglowego, Hutniczego, Chemicznego do wykonania.

W razie nadmiernych trudności wykonywania uchwał Komitetu może sprzeciwiający się Centralny Zarząd zwrócić o decyzję do Ministra Przemysłu”.

Dla wypełnienia swych zadań Komitet Opiniodawczy powołał 9 komisji, a mianowicie: I. Zapotrzebowania i rozdziału koksu (przewodniczący inż. J. Wojnar); II. Planowania produkcji i rozdziału surowców (przew. dr M. Chorąży); III. Węglopochodnych (przew. dr B. Rogą); IV. Gazowa (przew. inż. J. Kłosiński); V. Szkolnictwa Zawodowego (inż. W. Zechenter); VI. Techniczna i VII. Ogólna (przew. dr M. Chorąży); VIII. Kom. „Bukoksu” (przew. dr M. Chorąży); IX. Materiałów Ogniotrwałych (przew. inż. Z. Warczewski).

Przewodniczącym Komitetu Opiniodawczego jest inż. B. Krupiński.

Komitet Opiniodawczy okazał się w toku swej 2-letniej działalności instytucją nadzwyczaj sprawnie działającą i bardzo pożyteczną. Komitet opracował i rozwiązał cały szereg spraw i zagadnień, dotyczących przemysłu koksowniczego; z najważniejszych wymienić należy zbiorową pracę pt. „Dziesięcioletni plan przemysłu koksowniczego w Polsce”.

Obecny stan techniczny koksowni.

Aparat wytwórczy polskich koksowni jest poważnie zużyty, wzgl. wyniszczony. Na 21 istniejących obecnie koksowni (z czego 4 nieczynne), dysponujemy 63 grupami piecowymi o 2 506 ko-

morach i pierwotnym nominalnym wsadzie węgla suchego 24.800 ton na dobę. Z ilości tej 43 grupy o 1722 komorach i wsadzie 15.000 t/24 h stanowią zespoły czynne obecnie i w dużej mierze silnie zużyte, bądź przestarzałe. W załączonej tabeli zestawiono charakterystykę stanu czynnych grup piecowych (wg danych zebranych przez Komisję Techniczną.

Grupy piecowe				
Piece	Ilość	Wiek	Wsad. w. s. t/dobę	Udział w wsadzie
Nowoczesne	5	< 10	3050	20%
Średnio nowoczesne	28	10-20	6950	47%
Przestarzałe	10	> 20	5050	33%
	43		1500	100%

Osiągnięta obecnie cyfra wsadu węgla stanowi ok. 75% produkcji z lat szczytowych 1940 — 1944. Uwzględniając zakłady zdemontowane, oznacza to osiągnięcie pełnego stopnia wykorzystania.

Na pozostałą resztę zespołów piecowych składają się:

grupy nieczynne w ilości 15, posiadające 603 komory o szacowanym, pierwotnym wsadzie węgla suchego 6800 t/dobę. Jest w tym

6 zespołów (o wsadzie 4500 t węgla/24 h) koksowni zdemontowanych i wymagających przeprowadzenia kapitalnych remontów, nowego wyposażenia maszynowego i urządzeń dla produktów węglpochodnych. Należą tu dalej trzy zespoły piecowni o wsadzie węgla such. 1450 t/24 h, które wymagają całkowitej przebudowy, wreszcie 6 zespołów o wsadzie węgla such. 850 t/24 h — przestarzałych i zużytych, których odbudowa jest niecelowa. Resztę stanowią grupy nowe, będące w odbudowie, w ilości 5, posiadające 181 komór o szacowanym wsadzie węgla suchego 2800 t/24 h., których uruchomienie wiąże się z dostawami poważnych ilości materiałów inwestycyjnych i z daleko idącą rozbudową urządzeń dla węglpochodnych.

Przytoczony powyżej wsad dobowy węgla suchego 15.000 t stanowi obecnie maksymalne możliwości istniejących urządzeń dla kondensacji i wytwarzania węglpochodnych tak, iż dalsze uruchamianie zespołów obecnie nieczynnych będzie mogło nastąpić jedynie w oparciu o daleko idącą renowację, względnie rozbudowę młynów i mieszalni węgla, sortowni koksu, hali maszyn (ssaki) itp. Urządzenia te uległy wskutek rabunkowej gospodarki okupanta większemu zużyciu, niż piece koksowni.

Produkcja koksowni (1945 do 1947)

Rok	Suchy wsad ton	Koks ton	Smola sur. ton	Benzol sur. ton	Szarczan am. ton	Gaz sur. w 1000 m ³
1945	1.692.098	1.370.177	53.707	17.983	10.898	ca 500.000
1946	4.042.794	3.324.610	128.3f4	40.579	31.112	1.385.802
1947	4.904.944	4.110.207	151.134	46.948	39.147	1.648.664

Surowiec węglowy.

Własności produkowanego koksu i wydajność produktów węglpochodnych zależne są w wysokim stopniu od własności węgla. Przedwojenny przemysł koksowniczy zasilany był z konieczności mieszankami węgla gazowych o wysokiej zawartości części lotnych, co zmuszało do stosowania skomplikowanych metod produkcji koksu, przydatnego dla procesów wielkopiecowych. Tym tłumaczy się fakt, że, z wyjątkiem 2-ch — wszystkie nasze koksownie pracują na węglu ubijanym, w przeciwieństwie do koksowni innych krajów, pracujących w większej części na węglu zasypywanym.

Przez odzyskanie Ziemi Zachodnich źródła surowcowe koksowni uległy znacznemu rozszerzeniu.

Na Śląsku Górnym udostępniony został typowy węgiel warstw ostrawskich na kopalni Gliwice. Na Śląsku Dolnym uzyskaliśmy szeroką skalę węgla od gazowo-płomiennych do antracytowych, wśród których 40% przypada na tłuste węgle koksujące. Mimo to, nie da się zaprzeczyć, iż węgiel — jakim dysponujemy — nie jest w swej większości dobrym węglem koksującym. Na Śląsku Górnym, stanowiącym naszą główną podstawę surowcową, wydobyte obejmuje 73% węgla gazowo-płomiennych, 26% węgla gazowych

i 1% węgla pół-tłustych. Węgle Zagłębia Dolno-Sląskiego dzielą się w ten sposób: węgle gazowo-płomienne (45%), gazowe (8%), półtłuste (2%), tłuste (40%) i chude (5%).

Plan 10-letni przemysłu koksowniczego

Założenia planu 10-letniego, opracowanego przez Komitet Opiniodawczy są:

- Możliwie pełna przeróbka przewidywanego wydobycia węgla koksującego.
- Wzrost produkcji i zbytu koksu hutniczego, koksu dla przemysłu chemicznego i koksu opałowego oraz utrzymanie eksportu koksu.
- Zwiększone zapotrzebowanie na produkty smołowe, benzolowe i gaz koksowniczy.
- Konieczność wykorzystania rozpoczętych w latach poprzednich inwestycji.

Dążymy do tego, by ilość węgla chemicznie przerabianego w koksowniach w stosunku do ogólnego wydobycia węgla kamiennego osiągnęła wysokość ok. 15%, to jest ilość osiąganą i przekraczaną w państwach o zdrowej strukturze przemysłowej, a całkowicie realną, jeśli idzie o nasze zasoby surowcowe oraz przewidywane wydobycie węgla koksujących.

Przewidywany wzrost produkcji stali, rozwój szeregu gałęzi przemysłu chemicznego, budownictwa mieszkaniowego oraz korzystne warunki eksportu koksu, wywołane głodem towarowym w Europie, są dalszymi czynnikami, potwierdzającymi słuszność założeń planu 10-letniego. Produkcja węglopochodnych i gazu już obecnie z trudem wystarcza na pokrycie zapotrzebowań wewnętrznych. Utrzymanie w pełnym ruchu brykietowni, wzrost produkcji elektrod, zapotrzebowanie smół preparowanych, smół drogowych, olejów dla celów impregnacyjnych i innych produktów smołowych i benzolowych, silne tendencje wzrostu zapotrzebowania na gaz dla przemysłu hutniczego, metalowego, chemicznego i gazyfikacji osiedli wiążą się z koniecznością rozbudowy przemysłu koksowniczego i zapewniają nieograniczone i korzystne możliwości zbytu wszystkich jego produktów.

Możliwie szybkie ukończenie rozpoczętej budowy nowoczesnych grup piecowych jest konieczne, gdyż przedstawiają one wielomilionową wartość, a nieukończenie ich budowy zagraża zniszczeniem dotychczasowego wkładu materiałowego i finansowego.

Surowiec węglowy i materiały pomocnicze.

Węgiel, mogący mieć zastosowanie w koksownictwie, wydobywany jest obecnie na 29 kopalniach, przy czym pod względem przydatności do koksowania Komitet Opiniodawczy podzielił go na cztery grupy:

- Węgle bardzo dobrze koksujące i stosowane jako dodatki ulepszające. Węgle te stanowią 20% ogólnego wydobycia krajowego węgla koksującego.
- Węgle dające dobry koks górnośląski, względnie stosowane jako dodatek do węgla górnośląskich gorszych gatunków — (30%).
- Węgle służące jako podstawa surowcowa do mieszanek z dodatkiem węgla dobrze koksujących (40%).
- Węgle słabo koksujące, stosowane tylko jako dodatki i to w niewielkim procencie do węgla, tworzących podstawową część mieszanek (10%).

Z powyższego wynika, że podstawa surowcowa koksowni jest wystarczająca pod względem ilościowym i pozwoli na przerób w koksowniach ok. 15% ogólnego wydobycia węgla kamiennego, w którym to wydobyciu udział węgla, nadających się do koksowania, stanowi będzie ok. 20%.

Obecne zużycie koksowni stanowi ok. 45% ogólnego wydobycia węgla w zasadzie nadających się do koksowania, względnie 8,5% całkowitego wydobycia węgla kamiennego.

Podstawa surowcowa jest ograniczona pod względem jakościowym, ponieważ: a) udział węgla o najcenniejszych własnościach koksujących stanowi tylko ok. 20% wydobycia węgla, nadających się do koksowania. b) Stan istniejących urządzeń do wydzielenia i oczyszczenia węgla jest nieodpowiedni, względnie urządzeń tych na szeregu kopalń brak, przez co w chwili obecnej nie można wykorzystać stojących do dyspozycji źródeł surowcowych.

Z ważniejszych materiałów ruchomych koksowni wymienić należy kwas siarkowy 60° Bé, olej płuczkowy i wapno. O ile olej płuczkowy i wapno nie stanowią poważniejszego problemu, o tyle krajowe możliwości produkcji kwasu siarkowego będą przypuszczalnie stwarzały trudności przy realizacji 10-letniego planu przemy-

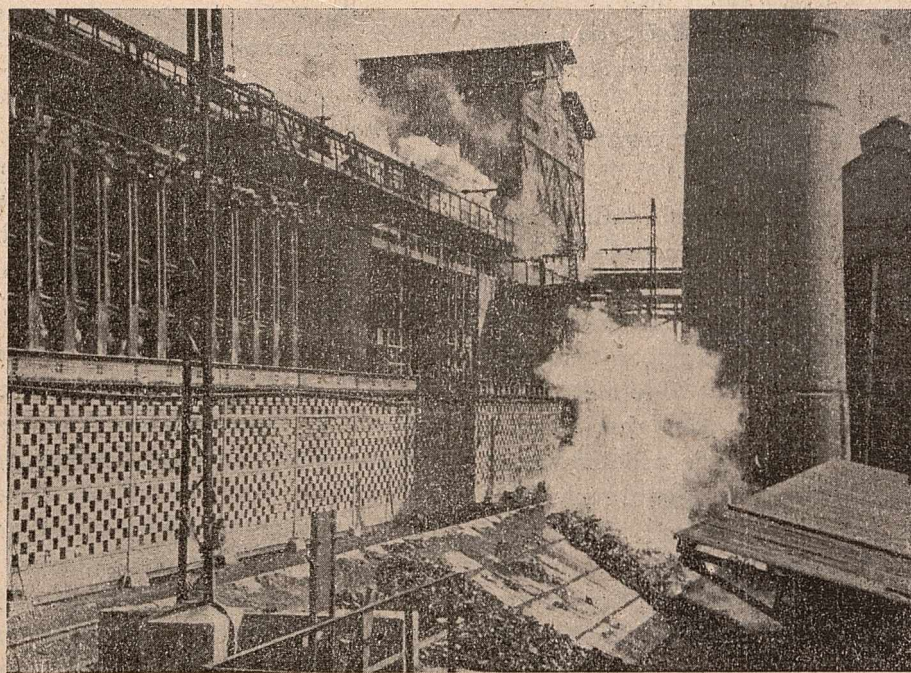
słu koksowniczego. Problem kwasu siarkowego winien zatem znaleźć w gospodarce polskiej należyte rozwiązanie.

Gospodarka gazowa w koksowniach winna ulec modernizacji na drodze częściowego zastąpienia gazu koksowniczego do podpału pieców gazem generatorowym względnie wielkopieczowym oraz przebudowy instalacji kotłowych na paliwo stałe odpadkowe, co łącznie z rozbudową dalekosiężnej sieci gazowej przyczyni się do powiększenia ok. 3-krotnie ilości gazu rozprowadzanego w stosunku do ilości gazu oddawanego obecnie do sieci gazowej.

Inwestycje i modernizacja przemysłu koksowniczego.

Dziesięcioletni plan inwestycyjny obejmuje następujące prace:

- a) Przeprowadzenie gruntownych remontów grup piecowych obecnie czynnych wzgl. odstawionych i silnie zużytych.



Rys. 1.

Piece koksownicze Zakładów Koksochemicznych w Knurowie.

- b) Ukończenie grup piecowych, zapoczątkowanych w budowie.
- c) Odbudowę zakładów zdemontowanych i budowę koksowni nowych.
- d) Rozbudowę urządzeń do produkcji węglowodnych.
- e) Rozbudowę urządzeń do oczyszczania i przetłaczania gazu do sieci dalekosiężnej.

W planie inwestycyjnym koksownie podzielono na 3 zasadnicze grupy;

A. Koksownie „rozwojowe“, posiadające warunki do zwiększenia potencjału wytwórczego przez wykończenie wzgl. budowę nowych zespołów wytwórczych i modernizację, lub rozbudowę urządzeń dla węglowodnych.

Tu należą koksownie: Knurów, Walenty, Gliwice, Makoszowy, Ema, Dębińsko, Kościuszko, Florian, Zdzieszowice, Bol. Chrobry, Viktoria, oraz nowe koksownie Blachownia i Dzierżno.

B. Koksownie „o stałej produkcji“ — są to zakłady, nieposiadające wyżej wymienionych warunków przynajmniej w bliskiej przyszłości, aczkolwiek ich obecny stan techniczny może nie ustępować, a nawet przewyższać obecny stan koksowni „rozwojowych“.

Tu należą koksownie: Zaborze, (d. Skalley), Jadwiga, Bobrek, Orzegów, Po-

kój, Mieszko, Biały Kamień i Stołczyn.

C. Koksownie „zużyte“ — są to zakłady wyczerpane i nie posiadające naturalnych przesłanek rozwojowych.

Tu należą koksownie; Zygmunt i Concordia.

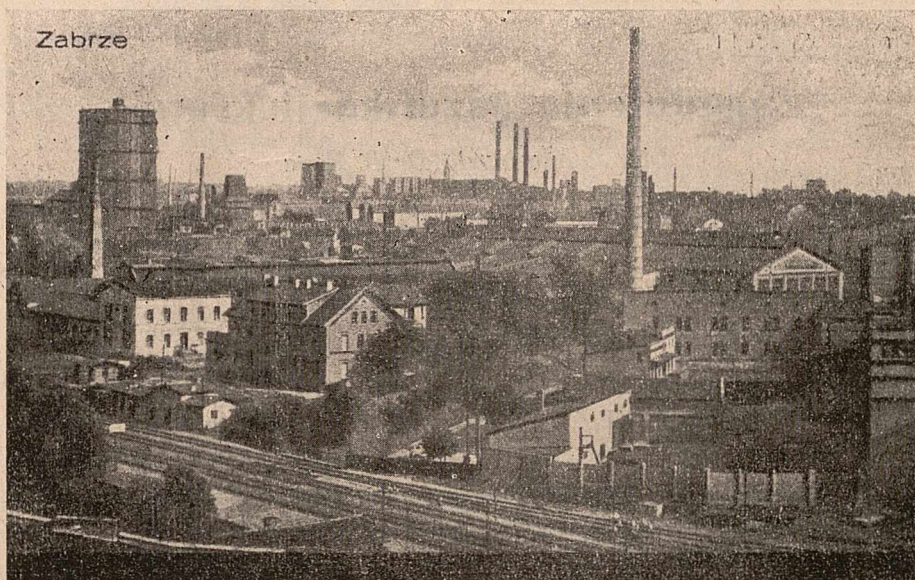
Umieszczenie nowych koksowni będzie opracowane z uwzględnieniem wskazań i zaleceń projektowania przestrzennego, oraz zgodnie z postulatami gospodarki planowej.

Wąskimi przekrojami rozbudowy przemysłu koksowniczego w Polsce są:

- a) Zbyt szczupła produkcja krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych.
- b) Niezpełny program produkcyjny krajowego przemysłu metalowo-przetwórczego.
- c) Długie terminy dostaw zagranicznych na urządzenia specjalne (lokomotywy elektryczne, ssaki, kompresory, urządzenia pomiarowe, itp.)
- d) Niedostateczne kadry konstruktorów, specjalistów w budowie pieców i urządzeń koksowniczych.

Zatrudnienie i akcja szkoleniowa.

Koksownie należą do tych dziedzin przemysłu, których jakość produkcji i wydajność są oparte przede wszystkim na sprawnej obsłudze aparatury, kierowanej przez człowieka. Decydującym więc czynnikiem nie jest liczba zatrudnionych, lecz ich kwalifikacje zawodowe; odnosi się to zarówno do załogi, jak i do dozoru technicznego. Mimo, że w okresie 10-letnim przewiduje się poważny wzrost produkcyjny, ilościowe zapotrzebowanie załóg na koksowniach nie ulegnie zasadniczemu wzrostowi, a cały efekt pracy i wykonanie planu produkcyjnego i inwestycyjnego zależne będą od kwalifikacji fachowych personelu technicznego i załóg fabrycznych.



Rys. 2.

Ogólny widok Koksowni „Zaborze“.

Polski Przemysł koksowniczy — poza zbudowaniem w ciągu ostatnich lat kilku bardziej nowoczesnych grup piecowych — stoi właściwie na poziomie koksownictwa światowego z okresu między wojennego. Modernizacja winna zatem obejmować wszelkie urządzenia, umożliwiające zmniejszenie zużycia energii, czy też zużycia materiałów pomocniczych, zwiększenia wydajności i poprawy jakości produktów węglowodnych, wreszcie otrzymywanie produktów nowych. Wszystko to w ostatecznym wyniku winno prowadzić do potania i ulepszenia produkcji polskiego przemysłu koksowniczego.

Celem pokrycia zapotrzebowania personelu fachowego oraz szkolenie załóg i dozoru technicznego dla koksowni należy:

- a) Zwiększyć fundusze na potrzeby szkolnictwa zawodowego w przemyśle koksowniczym.
- b) Poprawić warunki płacy w przemyśle koksowniczym, równocześnie podnosząc wymagania fachowe pracowników umysłowych i fizycznych, oraz uzależnić zeszerogowanie pracownika do odpowiedniej kategorii, od jego kwalifikacji fachowych.

- c) Zmniejszyć rozpiętość między zarobkami na koksowniach, a zarobkami w innych kluczowych przemysłach i zapobiec przechodzeniu pracowników z jednego przemysłu do drugiego.

Poza tym bardzo ważnym problemem jest sprawa budowy osiedli mieszkalnych dla pracowników przemysłu koksowniczego, które będą czynnikiem atrakcyjnym, wiążącym całe rodziny z przemysłem koksowniczym, przez co zapewni się koksownictwu posiadanie elementu pracowniczego stałego, o długoletniej tradycji zawodowej.

Wnioski.

Analiza założeń planu 10-letniego przemysłu koksowniczego pozwala na stwierdzenie, że dla zadośćuczynienia potrzebom kraju i eksportu jest rzeczą konieczną dźwignąć stopniowo w okresie 10-letnim ilość przerabianego na koksowniach

węgla do ok. 240% ilości obecnie przerabianej drogą odpowiedniej rozbudowy koksowni. Wzrost produkcji koksowni zapewni należyty rozwój innym przemysłom podstawowym.

By przemysł koksowniczy należycie mógł spełnić swe zadania, nieodzownym jest udzielenie mu niezbędnej pomocy i opieki i zapewnienie mu odpowiedniego miejsca w hierarchii innych dziedzin polskiego przemysłu.

SUMMARY.

The authors discuss coke industry in Poland, its present state, its organization and technical state of coking as well as crude coal, auxiliary materials and coking plants in operation in this country. Moreover the employment problem and professional schooling in coking plants is described.

Zagadnienia gazyfikacji kraju

Inż. J. Kłosiński i Dr B. Roga.

Gazyfikacja jest podobnie jak elektryfikacja jednym z ważniejszych czynników rozwoju przemysłowego kraju. Gazyfikacja Polski opiera się na równoległym rozwoju 3 ośrodków gazownictwa:

- rozbudowie gazowni opartych na przeróbce węgla kamiennego,
- rozprowadzenie gazu ziemnego przewodami dalekosiężnymi, połączone z intensywnymi pracami poszukiwawczymi za nowymi źródłami gazu ziemnego,
- jak najszerszemu wykorzystaniu gazu koksowniczego dla celów gazyfikacji kraju.

Uważamy za konieczną równoczesną rozbudowę wszystkich 3 wymienionych wyżej środków gazyfikacji. Celem ich jest bowiem wykorzystanie węgla jako cennego surowca chemicznego, równocześnie zaś chodzi o to, by gaz stosować przede wszystkim do tych celów, w których zalety gazu jako surowca chemicznego i jako paliwa mogłyby być najlepiej wykorzystane.

Sprawa gazyfikacji kraju była wielokrotnie omawiana na łamach czasopism fachowych oraz na zjazdach gazowniczych. Bliższe dane mogą Czytelnicy znaleźć w naszych pracach, publikowanych w zjazdowych numerach czasopisma „Gaz, Woda i Technika Sanitarna”. Celowym jednak jest poruszenie tych zagadnień również

w niniejszym zeszycie „Przemysłu Chemicznego”, poświęconego zagadnieniom przemysłu koksowniczego.

A. Gazownie wytwórcze.

Zdolność produkcyjna gazowni miejskich w Polsce wzrosła po wojnie bardzo poważnie. Posiadamy bowiem obecnie 261 gazowni (104 przed wojną), w tym 243 gazownie wytwórcze o zdolności produkcyjnej ok. 600 mil. m³ gazu rocznie. Do największych należą gazownie: Warszawska, Wrocławska, Poznańska, Gdańska i Krakowska.

Gazownie stanowią przeważnie własność samorządową, niektóre są państwowe. Z punktu widzenia statystyki oraz nadzoru technicznego podlegają C. Z. Energetyki.

Co się tyczy rozmieszczenia gazowni w terenie, skupienie gazowni w poszczególnych okręgach kraju jest różne. Największe zagęszczenie obserwujemy na Ziemiach Odzyskanych. Najbogatszy pod tym względem jest okręg Dolnośląski, mieszczący na swym terenie 48 gazowni, z których większe zasilają rurociągami wysokiego ciśnienia sąsiadujące osiedla i miasteczka. Okręg Górnośląski posiada 34 gazownie wytwórcze. Z dalszych okręgów wymienić należy: Poznański — 48 gazowni, Pomorski — 37, Mazurski — 31, Pomorze Zachodnie — 27. Po przejęciu gazowni

w roku 1945 rozpoczęła się praca nad odbudową i uruchomieniem gazowni, gdyż zakładów gazowych, które pracowały bez przerwy w czasie wojny i po wojnie było zaledwie 53. Wyrazem rozwoju produkcji i oddania gazu jest następujące zestawienie wyników za lata powojenne (w tys. m³):

	1945	1946	1947
Produkcja gazowni komunalnych	84.708	180.714	236.748
Ilość gazu ziemnego zakupionego	13.852	18.838	19.313

Pomimo wzrostu produkcji w latach 1945 — 1947 należy stwierdzić, że tempo odbudowy gazowni podległych Centr. Z. Energ. jest niedostateczne.

Ilość gazowni nieodbudowanych i nieuruchomionych — po 3-ach latach gospodarki na Ziemiach Odzyskanych — jest wysoka i mało uwagi poświęca się zagadnieniu odbudowy tego przemysłu na Ziemiach Odzyskanych.

Poza tym odbudowa zakładów gazowych zależy również od dalszego wzmożenia produkcji całego szeregu przemysłów, pracujących na rzecz gazownictwa.

Decydujące znaczenie posiada tu produkcja materiałów ogniotrwałych, rur żelaznych oraz produkcja wszelkiego rodzaju sprzętu gazowniczego i urządzeń pomiarowych. Ważnym również dla polskiego przemysłu gazowniczego jest problem wykształcenia kadr fachowych.

Jak widać z załączonej mapki, cały szereg miast w Polsce i to miast większych, jak: Włocławek, Płock, Radomsko, Częstochowa, Będzin, Sosnowiec, Kielce, Nowy Sącz i in., nie posiada dotychczas gazowni.

Niewątpliwie zagadnienie gazyfikacji miast posiada w każdym wypadku odrębne oblicze i wymaga dokładnego zapoznania się z miejscowymi warunkami. Tym nie mniej jednak, można uznać za zasadę, że budowa nowych gazowni w większych miastach jest rzeczą celową zarówno z punktu widzenia ogólnej gospodarki kraju, jak również z punktu widzenia odnośnych miast. Załączona mapka podaje rozmieszczenie zakładów gazowych oraz dalekosiężną sieć gazu ziemnego i gazu koksowniczego.

B. Gaz ziemny.

Gaz ziemny złączony jest ściśle z przemysłem naftowym toteż i obecnie podlega C. Z. P. N.

Gaz ziemny, otrzymywany z szybów gazowych, posiada naturalne ciśnienie, które dochodzi do

100 atm. przy zamkniętej głowicy oraz naturalne warunki do przetłaczania go na większe odległości. Polska posiada obecnie sieć gazu ziemnego długości ok. 880 km. Sieć ta zasilana jest gazem ziemnym ze złoża Jasielskiego i Krośnieńskiego oraz Cieszyńskiego. Duże zapotrzebowanie krajowe gazu ziemnego uzupełnione jest w dużej części przez tzw. gaz importowany, sprowadzony rurociągiem z Daszawy. Źródła bowiem gazu ziemnego, znajdujące się po tej stronie granicy są ubogie w porównaniu z zasobami gazu ziemnego na terenach wschodnich.

Produkcja gazu ziemnego wynosiła w r. 1945 — 137 mil. m³, w 1946 — 144 mil. m³; obecnie leży w granicach 150 — 160 mil. m³ rocznie. Ze względu na ważność zagadnienia prowadzone są intensywne prace nad odkryciem nowych terenów gazonośnych (Skoczów, Mielec).

C. Gaz koksowniczy.

Konieczność szerszego wykorzystania gazu koksowniczego dla gazyfikacji kraju poruszana była niejednokrotnie na łamach pism fachowych, m. in. w „Przeglądzie Chemicznym” w latach 1938 — 1939.

Sprawa ta po wojnie nie straciła na aktualności przede wszystkim z tego powodu, że obecnie posiadamy 21 koksowni, podczas gdy przed wojną posiadaliśmy 9 na Górnym Śląsku i 5 na Zaolziu. Toteż sprawa wykorzystania gazu koksowniczego jest przedmiotem stałej troski Zjednoczenia Przemysłu Koksochemicznego, któremu została oddana gospodarka produktami węglowodnymi (smołą i benzolem oraz gazem koksowniczym) — zarządzeniem Ministra Przemysłu z dnia 4.6. 1945. Zjednoczenie wykonało już w tym względzie cały szereg prac, zwłaszcza na Górnym Śląsku, obejmujących zarówno rurociągi gazowe jak i oczyszczanie gazu i urządzenia do tłoczenia gazu.

W planie 3-letnim przewidywana jest dalsza rozbudowa sieci dalekosiężnej.

Opracowany w ramach planu 10-letniego przemysłu koksowniczego plan rozbudowy sieci dalekosiężnej był omawiany w Komisji Gazowniczej Komitetu Opiniodawczego i został zaaprobowany zarówno przez C. Z. P. Chem. jak i przez Komitet Opiniodawczy Przemysłu Koksowniczego.

Rozbudowa dalekosiężnej sieci gazu koksowniczego pozwoli na zużytkowanie nadmiaru gazu

koksowniczego 4 koksowni dolnośląskich oraz koksowni gronośląskich: Bobrek, Gliwice, Makoszowy, Knurów, Walenty, Jadwiga, Ema, Zabrze, Dąbieńsko, Florian, Kościuszko oraz koksowni Zdzeszowice i Blachownia. Tym samym plan ten pozwoli również na zaopatrzenie w gaz przemysłu hutniczego, chemicznego, budowlanego, metalowego i in., zmniejszając inwestycje na cele energetyczne w poszczególnych zakładach przemysłowych.

Plan ten da również możliwość zaoszczędzenia dla eksportu odpowiednich ilości wysokogatunkowego węgla przez zastąpienie go paliwem gazowym. Plan sieci dalekosiężnej przewiduje w najbliższych latach budowę rurociągu: Ema — Rybnik, a następnie Rybnik — Dąbieńsko — Knurów, ukończenie gazociągu Siemianowice — Będzin — Sosnowiec — Mysłowice — Katowice; wykonanie rurociągu Gliwice — Zdzeszowice i Wrocław—Zdzeszowice celem połączenia sieci górnośląskiej z dolnośląską; renowację gazociągu Gliwice — Łabędy i wyjście z gazem koksowniczym w kierunku Będzin — Częstochowa — Piotrków — Łódź — Warszawa, o ile na to pozwoli ilość gazu.

Według planu 10-letniego produkcji koksowni — przewidywane są do oddania na sieć dalekosiężną gazu koksowniczego ilości wynoszące w roku 1950 — 929 mil. m³, w roku 1952 — 1185 mil. Nm³, w r. 1954 — 1716 mil. Nm³, a w r. 1958 ilość gazu koksowniczego do oddania wyniesie 1885 mil. Nm³.

Budowa poszczególnych odcinków rurociągów gazowych wymaga budowy odpowiedniej ilości stacji kompresorowych (Knurów, Dąbieńsko, Zdzeszowice, Gliwice) oraz budowę kilku zbiorników gazu m. in. w Knurowie i Będzinie o pojemności 60 tys. m³ każdy.

Sieć rurociągów gazu koksowniczego na Górnym i Dolnym Śląsku wynosi obecnie: około 762 km sieci wysokiego ciśnienia i ok. 650 km sieci niskiego ciśnienia.

Ilość gazu koksowniczego, rozprowadzonego dalekosiężnymi rurociągami gazowymi, wynosi ok. 250 mil. m³ rocznie.

D. Gaz ziemny i koksowniczy jako materiał pędny dla pojazdów mechanicznych.

Zagadnienie zaopatrzenia kraju w materiały pędne staje się coraz ostrzejsze w związku z rozwojem motoryzacji. Czynniki państwowe przy-

kładają coraz większą wagę do wykorzystania gazu ziemnego i koksowniczego jako materiału pędnego dla pojazdów mechanicznych. Pokrycie części Polski, zwłaszcza najbardziej uprzemysłowionej i najgęściej zaludnionej, dużą ilością gazowni miejskich oraz siecią rurociągów wysokiego ciśnienia dla gazu ziemnego w uzupełnieniu istniejącej już i dalej rozbudowywanej sieci gazu koksowniczego oraz wybudowanie stacji kompresorów w miejscach odbioru gazu dla samochodów (miejscowości o zagęszczonym ruchu samochodowym i towarowym, na głównych trasach przewozu), da możliwość oszczędzania znacznych ilości paliwa płynnego.

Zastosowanie gazu jako materiału pędnego jest całkowicie uzasadnione i podyktowane warunkami gospodarczymi. Do napędu samochodów stosowany być może zarówno gaz ziemny, jak gaz koksowniczy lub gaz węglowy (miejski). Gazy te mogą być używane jako gazy sprężone, przy czym sprężanie odbywa się w 4-ro lub 5-cio stopniowych sprężarkach, o wydajności od 60 do 360 m³ gazu na godz., do ciśnienia 350 atm.

W Polsce posiadamy obecnie stację zasilania gazem sprężonym (metan) w Knurowie z dwoma kompresorami o łącznej wydajności 360 m³/h, stację w Zabrze dla gazu koksowniczego o wydajności 120 m³/h., oraz mniejszą stację w Wałbrzychu, o wydajności 60 m³/h.

Dalsze 7 stacji i specjalna sieć gazowa do celów motoryzacyjnych dla gazu ziemnego i koksowniczego znajduje się w roku bieżącym w budowie. W roku następnym przewidywane jest powiększenie ilości stacji do komprimowania gazu dla celów motoryzacyjnych o dalsze 10 stacji z 20-ma kompresorami. W chwili obecnej z komprimowanego gazu dla napędu samochodów korzysta szereg zakładów przemysłowych Zjednoczenia Przemysłu Koksochemicznego, które posiadają zgazyfikowane samochody już od 3-ich lat, zbierając doświadczenie w tym zakresie. Praktycznie biorąc, jeden m³ gazu ziemnego odpowiada 1 kg benzyny, 1 m³ gazu pędnego produkcji koksowni w Knurowie 1,2 kg benzyny. Dla celów napędu pojazdów mechanicznych przewiduje się oddanie w następnych latach około 5 w późniejszym okresie do 17 mil. m³ gazu pędnego z koksowni Knurów oraz około 80 mil. m³ gazu ziemnego. W tym okresie czasu zgazyfikowanych samochodów ciężarowych będzie do 5000, co odpowiada zużyciu w ilości około 40.000 ton benzyny rocznie.

Jak widzimy, również z punktu widzenia rozwiązania problemu paliw płynnych należy dążyć do jak największej rozbudowy przemysłu gazowniczego i przemysłu koksowniczego w Polsce.

Na tle powyższych danych zarysowuje się następujący ogólny plan gazyfikacji Polski:

- a) Odbudowa gazowni dotychczas nieczynnych oraz budowa nowych gazowni w większych miastach, nie posiadających dotychczas gazowni. Przy odbudowie i budowie nowych gazowni należy położyć nacisk na rozbudowę gazowni okręgowych.
- b) Jak najintensywniejsze prowadzenie prac poszukiwawczych za gazem ziemnym celem wykorzystania istniejącej sieci daleko-siężnej.
- c) Jak najintensywniejsza rozbudowa sieci dalekosiężnej gazu koksowniczego oraz
- d) wykorzystanie gazu ziemnego i koksowniczego jak materiału pędnego dla pojazdów mechanicznych.

Gazyfikacja taka pozwoli na celowe wykorzystanie wszystkich rodzajów paliwa gazowego, na należyte zaopatrzenie przemysłu chemicznego w ten cenny surowiec oraz da możliwość dostarczenia paliwa gazowego dla miast i osiedli, ważniejszych ośrodków przemysłowych i przemysłu ciężkiego.

SUMMARY:

The authors emphasize the fact that the gas distribution system in our country is dependant on parallel development of the following three factors:

1. Extention of gas works based on black-coal.
2. Distribution of natural gas by distant pipe lines and an intensive research of its new sources.
3. Best utilisation of coke gas by means fo extention of distant pipe lines.

At last the authors discuss the application of natural gas and coke gas as motor fuel.

Półkoksowanie węgla kamiennego oraz jego znaczenie dla gospodarki krajowej

Dr Jan Kowalski i inż. Tadeusz Niewiadomski.

Półkoksowaniem, lub prażeniem w znaczeniu technicznym nazywamy suchą destylację paliw stałych w niskich temperaturach, około 500°. W temperaturze tej wydziela się ze stałych paliw naturalnych, smoła i większa część gazu. Pozostałość ma charakter paliwa stałego, nie zmieniającego się podczas magazynowania.

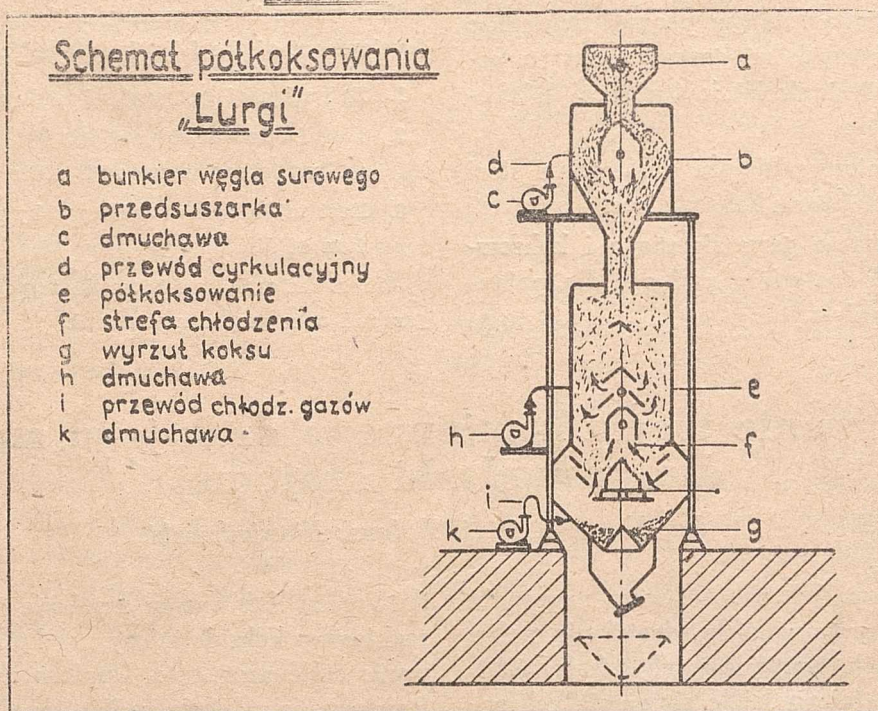
Suchą destylację w niskich temperaturach zalicza się do najstarszych procesów technicznych, była ona pierwotnie stosowana do przeróbki drewna. Później zaczęto poddawać destylacji torf, łupek i węgiel brunatny. Suchą destylację węgla kamiennego w niskich temperaturach na skalę techniczną zaczęto stosować na krótko przed drugą wojną światową (początki tego przemysłu na małą skalę istniały w Anglii). Powodem tego, że węgiel kamienny użyto najpóźniej do tego rodzaju przeróbki, było zastosowanie węgla wyłącznie do dwóch celów technicznych, wymagających daleko idącego odgazowania węgla, a więc w wysokich temperaturach, do otrzymywania gazu świetlnego i koksu hutniczego. W jednym i drugim wypadku musiano węgiel poddawać wysokim temperaturom, ażeby otrzymać możliwie

dużo gazu, lub znowu możliwie twardy i mało reaktywny koks hutniczy, na który zapotrzebowanie stale wzrastało. Dopiero olbrzymie zapotrzebowanie na oleje pędne i opałowe, jakie wytworzyło się po pierwszej wojnie światowej, zwróciło uwagę wszystkich państw, nie mających pod dostatkiem źródeł olejów naturalnych, w kierunku wykorzystania węgla kamiennego do suchej destylacji w niskich temperaturach. Proces ten gwarantował otrzymanie możliwie najwyższego procentu prasmoły, jako surowca do produkcji oleju. Rosnący wzrost motoryzacji po pierwszej wojnie światowej, zmuszał jeszcze bardziej umysły ludzkie do szukania nowych źródeł surowcowych dla przerobu na materiały pędne. Ilość badań i projektów technicznych, rozwiązujących ten problem, była tak znaczna, że ani poszczególnych prac, ani przebiegu tych badań nie możnaby zmieścić w ramach tego artykułu.

Suchą destylację węgla kamiennego w niskiej temperaturze, czy też półkoksowanie, jak to się krócej nazywa, na skalę przemysłową zaczęto stosować na parę lat przed ostatnią wojną. Przemysł ten powstał głównie w Niemczech. Z ca-

tego szeregu projektów technicznych przyjęły się zasadniczo na wielką skalę dwa, a mianowicie system Lurgi i Krupp-Lurgi. Półkoksowanie miało głównie w pierwszym rzędzie zaspokoić zapotrzebowanie fabryk benzyny syntetycznej w smołę do uwodarniania i półkoks dla generatorów do wytwarzania wodoru. Na Górnym Śląsku mamy dwa duże zakłady przemysłu syntetycznego, obecnie jeszcze nie czynne, w których stoją baterie pieców Lurgi, dwie baterie w Blachowni i jedna w Dworach k. Oświęcimia. Poza tym istnieje jeden pojedynczy piec przy kopalni

dować znacznie szersze, oszczędza się wtedy wydatnie na materiale ogniotrwałym, a koks otrzymuje się w większych kawałkach, natomiast dla ogrzania węgla musi się przetłaczać olbrzymie ilości gazu, co zużywa znowu dużo energii elektrycznej. Półkoksować można metodą ciągłą, lub periodyczną. Metoda ciągła jest tylko tam możliwa, gdzie albo ma się do dyspozycji węgiel nie spiekający, albo używa się takiej aparatury, gdzie węgiel poddawany półkoksowaniu znajduje się na ruchomym ruszcie, lub innym podobnym urządzeniu, z którego zostaje po sko-



Rys. 1.

„Centrum” w Bytomiu, obecnie czynny i przerabiający około 8000 ton węgla miesięcznie. Ponadto są jeszcze trzy instalacje o charakterze doświadczalnym na Górnym Śląsku.

Ogrzewanie węgla przy półkoksowaniu przeprowadza się pośrednio lub bezpośrednio, t. zn. tak, jak przy ogrzewaniu pieców koksowniczych, gdzie ciepło przenosi się przez ogrzanie ścian, lub też ogrzewa się węgiel bezpośrednio przenosiem ciepła w postaci gazu, lub płynu. Ze względu na to, że temperatura 500° nie powinna być przekroczona, dysponuje się w przeciwieństwie do pieców koksowniczych, bardzo nieznacznym spadkiem ciepła, co zmusza przy pośrednim ogrzewaniu do budowy bardzo wąskich komór piecowych. Ma to swoją złą stronę, gdyż otrzymuje się bardzo drobny koks. Przy ogrzewaniu bezpośrednim komory piecowe można bu-

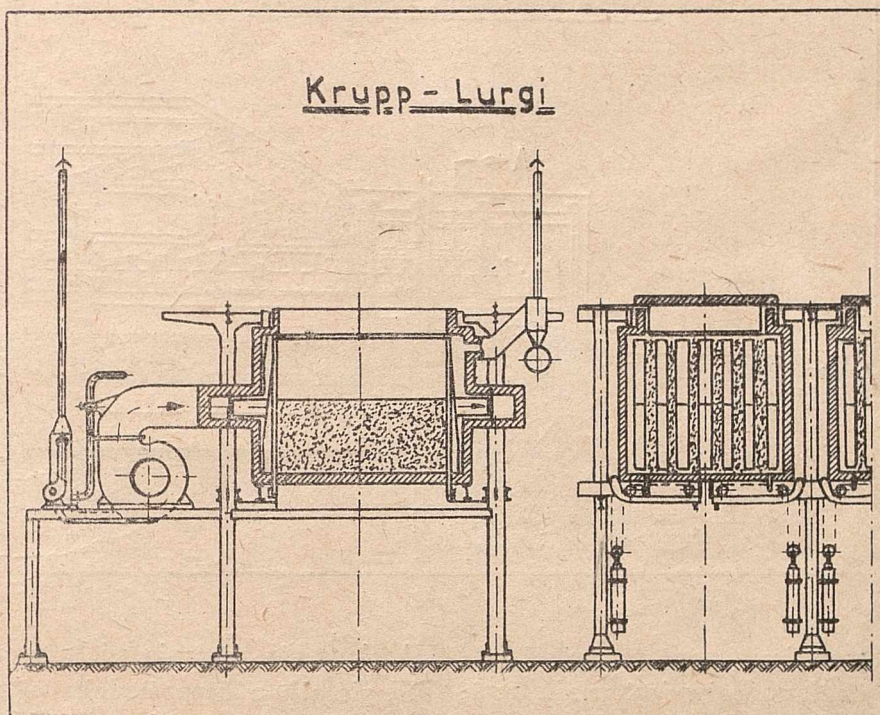
ksowaniu usunięty. Węgiel spiekający daje stopioną masę, która przy procesie ciągłym utrudnia ciągłość ruchu. Toteż przy węglu spiekającym stosuje się piece tunelowe, lub z ruchomymi rusztami. Naturalnie, że są możliwe różne kombinacje wspomnianych metod. Schematy poniżej podane przedstawiają:

Rys. 1 piec Lurgi, metoda ciągła z bezpośrednim ogrzewaniem. Rys. 2 piec Krupp-Lurgi, metoda periodyczna z ogrzewaniem pośrednim. Rys. 3 piec tunelowy typu Gröndel — Zeidler, jaki stosuje się do suchej destylacji łupku bitumicznego w Sillamae w Estonii, metodą periodyczną z ogrzewaniem bezpośrednim gazami; przy czym razem z gazami jest również przetłaczana smoła i benzyna. Półkoksowanie węgla kamiennego na tej instalacji przeprowadzano tylko eksperymentalnie. W porównaniu z po-

przednimi, piec ten ma tę zaletę, że można w nim półkoksować węgiel spiekający się.

Głównym produktem suchej destylacji węgla kamiennego w niskiej temperaturze jest koks podobnie, jak przy koksowaniu. Wskutek niskiej temperatury, otrzymany półkoks zawiera jeszcze ok. 7 — 12% części lotnych. Wydajność jego jest zatem o ok. 10% wyższa, jak przy koksowaniu. Wydajność absolutna zależy oczywiście od węgla wyjściowego i zależnie od niego waha

nych itd. Właściwym czynnikiem wpływającym na zachowanie się półkoksów jest tak samo, jak przy koksie, stopień zwęglenia danego gatunku węgla użytego do koksowania. Ze wzrastającym stopniem zwęglenia, począwszy od węgla płomiennego poprzez węgiel koksujący do antracytu, spada reaktywność koksów. Półkoks ma zawsze większą reaktywność od koksów otrzymanego z tego samego węgla. Oczywiście, jak z powyższego wynika, istnieje możliwość otrzymywania koksów, którego reaktywność będzie większa od



Rys. 2.

się ona w dość znacznych granicach. Reaktywność takiego półkoksów jest znacznie większa, niż koksów normalnych, gdyż wskutek niskiej temperatury półkoksowania, nie następuje, praktycznie biorąc, grafityzacja węgla, a zawartość części lotnych jest znacznie większa. Punkt zapłonu półkoksów leży pomiędzy 350 — 400°. Reaktywność półkoksów zależy poza tym od tego, czy węgiel przy prażeniu daje stopiony półkoks, czy też nie. W wypadku pierwszym ukształtowanie powierzchni i porowatość jest podobna, jak przy normalnym koksie, a w drugim półkoks przypomina swym wyglądem węgiel wyjściowy o większej porowatości na skutek odgazowania części lotnych. Poza tym, podobnie jak przy koksie normalnym reaktywność zależy od bardzo wielu takich czynników, jak: powierzchni, objętości por, wielkości ziarn, składu popiołu, części lot-

półkoksów (z innego węgla) np. półkoks i koks z tej samej mieszanki węglowej dawał następujące wyniki w generatorze obrotowym systemu „Demag” (o średnicy 3,6 m) dla produkcji gazu do syntezy:

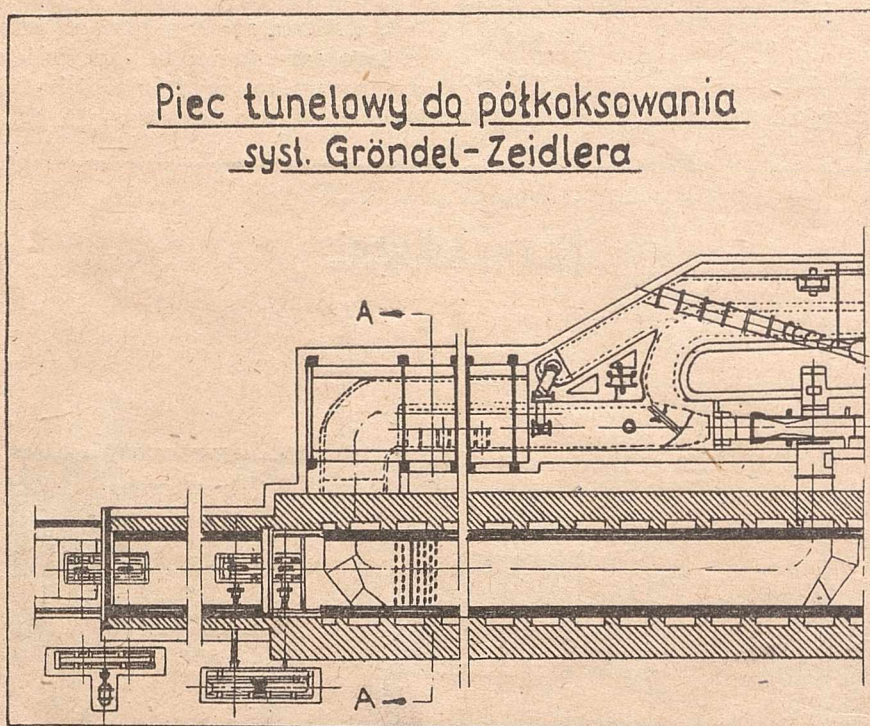
	Półkoks	Koks normalny
Zużycie suchego koksów na jeden normalny m ³ gazu wodnego	0,535	0,555
Wydajność gazu wodnego w norm. m ³ kg koksów	1,87	1,08
Wydajność gazu wodnego na godz. w norm. m ³	6,320	6,600
Stosunek CO do H ₂ w gazie do syntezy	1:1,45—1,65	1:1,25
Nieczyste składniki gazu do syntezy	14,80%	16,50%

Równocześnie stwierdzono doświadczalnie, że koks z Koksowni „Zdzieszowice”, otrzymany z mieszaniny 80% węgla tłustego i 20% węgla płomiennego z kopalni „Szombierki”, wykazywał w tym samym urządzeniu większą reaktywność,

aniżeli wyżej podany półkoks. Oba te doświadczenia przeprowadzano w Zdieszowicach.

Wskutek niskiej temperatury odgazowania, wydajność gazu jest znacznie niższa, niż przy normalnym koksowaniu. Wynosi ona 70—120 m³ z tony węgla. Gaz ten nie jest tak dalece skra-

ogrzewaniu, w których węgiel ogrzewa się gazami, otrzymana smoła zawiera bardzo dużo węglowodorów w tej samej postaci, w jakiej znajdują się w węglu. Rozkład węglowodorów następuje tylko w nieznacznym stopniu, gdy natomiast w piecach o pośrednim ogrzewaniu ulega



Rys. 3.

kowany, jak koksowniczy, toteż zawartość metanu i ciężkich węglowodorów jest w nim wyższa. Gaz ten posiada mniej więcej skład następujący:

CO ₂	3%
Węglowodory ciężkie	3%
CO	3%
Metan i butan	50—60%
H ₂	25—30%
N ₂	5—8%

Górna jego wartość opałowa wynosi ok. 8000 kal. Charakterystyczną cechą tego gazu jest to, że nie zawiera on zupełnie amoniaku, gdyż, jak wiadomo, amoniak powstaje powyżej 700° ze związków azotowych, zawartych w węglu kamiennym.

Natomiast znacznie wyższa jest wydajność prasmoły przy półkoksowaniu w stosunku do smoły przy koksowaniu, zależy jednak w znacznym stopniu od rodzaju węgla i systemu półkoksowania. Wynosi ona od 8 do 12%. Skład smoły zależy od stopnia zwęglenia użytego węgla i od systemu pieca, w którym przeprowadzono półkoksowanie. W piecach o bezpośrednim

skrakowaniu znacznie większa część tej smoły. W piecach o bezpośrednim ogrzewaniu otrzymuje się zatem większą wydajność prasmoły, a wskutek tego, iż cząsteczki węglowodorów są większe, zawartość parafin jest większa, a wiskoza smoły jest wyższą od wiskozy prasmoły otrzymanej z pieców o pośrednim ogrzewaniu. Podczas ogrzewania prasmoły, w szczególności z pieców o bezpośrednim ogrzewaniu, ulega znacznym zmianom. Toteż przy destylacji powstaje na skutek rozkładu dodatkowo pewna ilość paku. Destylację prasmoły należy zatem prowadzić bardzo ostrożnie, stosując próżnię, mieszanie lub ogrzewanie w systemie rurowym. Niezłe wyniki otrzymuje się, jeżeli oddestylowuje się najpierw oleje bez kolumny, gdyż w ten sposób skraca się czas ogrzewania smoły. Wskutek znacznej zawartości fenoli i na skutek procesów rozkładu, korozja urządzeń destylacyjnych jest znacznie większa, niż przy destylacji smoły koksowniczej. Należy przypuszczać, że przyszłość przerobu prasmoły będzie polegała na selektywnym jej rozkładzie, lub ekstrakcji przy pomocy selektywnych rozpuszczalników.

Analiza prasmoły (przez destylację).

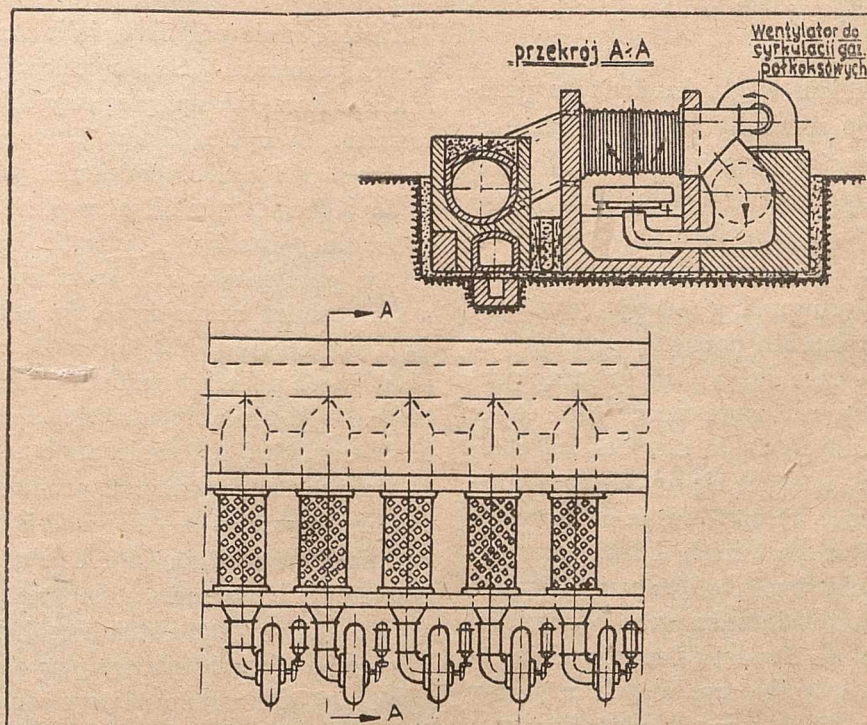
	Lurgi, węgiel plomienisty z kop. Szombierki	Koller węgiel plomienisty z kop. Rozbark	Krupp-Lurgi, węgiel koks- jący	Lurgi, węgiel plomienisty, kop. Szombierki (pak wytrącony pro- panem)
Benzyna do 180°	1,4 %	1,02 %	5,00 %	1,40 %
Olej dieslowy 180—270° (wolny od fenoli i zasad)	12,35 %	12,64 %	14,73 %	12,35 %
Żywica kumaron	—	—	—	—
Fenol	0,67 %	0,72 %	0,35 %	0,67 %
Krezole	2,50 %	3,82 %	1,80 %	2,50 %
Ksylenole	5,88 %	0,56 %	0,30 %	8,30 %
Naftalen	—	—	—	—
Olej opałowy	28,35 %	30,33 %	41,90 %	31,40 %
Parafina	1,40 %	0,51 %	0,40 %	3,50 %
Pak p. m. 70°	43,98 %	39,78 %	33,00 %	37,88 %
Woda	1,28 %	8,82 %	1,50 %	1,30 %
Straty	1,95 %	1,62 %	1,02 %	0,70 %

Cechą charakterystyczną prasmoły jest to, że nie posiada ona zupełnie naftalenu, antracenu,

jest dobrej jakości, o cięż. wł. 0,74 — 0,79, posiada liczbę oktanową 65 i 85. Olej destylujący do 250° można używać do napędu silników Diesla. Różnice między poszczególnymi smołami podaje załączona tabela (patrz zestawienie).

Jeżeli chodzi o rentowność instalacji do półkoksowania oraz kosztów budowy takiej instalacji, to trzeba podkreślić, że na ogół podawane cyfry są stanowczo za niskie. Najlepiej porównać je z kosztami budowy normalnej koksowni o tym samym wsadzie węgla. W tym celu należy obie metody porównać ze sobą.

Przy metodzie o ogrzewaniu pośrednim, ze względu na wąskie komory piecowe, koszt budowy pieców jest większy, niż przy piecach koksowniczych. Odpada natomiast instalacja fabryki amoniaku. Ze względu na małą ilość gazów, kondensacja i płuczki benzynowe są mniejsze, niż w koksowni, zużycie energii elektrycznej jest zatem też mniejsze. Reszta urządzeń pozostaje



Rys. 4.

kumaronu i indenu. Składniki wrzące do 200° składają się przeważnie z węglowodorów parafinowych, a zatem benzyny, względnie węglowodorów naftenowych, lub nawet benzolu z długimi łańcuchami bocznymi. Zawartość fenolu jest niezbyt duża, natomiast znajduje się sporo krezolu, a szczególnie m-krezolu. Poza tym zawartość ksylenoli jest dość znaczna. Z punktu widzenia motoryzacyjnego benzyna zawarta w prasmo-

taka sama, jak w normalnych koksowniach. Ceny produktów można przyjąć w przybliżeniu takie same, jak w koksowni. W Zagłębiu Ruhry, przed wojną, cena półkoku była o 2,50 RM wyższa na tonie od ceny koku normalnego, a mimo to półkok był znacznie chętniej nabywany do użytku domowego. Smołę sprzedawano w stanie surowym bez destylacji jako olej opałowy i uzyskiwano wówczas cenę

wyniki otrzymywano również w generatorach dla gazu do syntezy. Należy tylko zwrócić uwagę, że normalny koks zdieszowicki wykazywał większą reaktywność, niż półkoksa z firmy Krupp, toteż koks górnośląski dawał gorsze wyniki w normalnych generatorach dla gazu do syntezy. Musiano zatem przy górnośląskim półkoksie zwiększać szybkość powietrza, albo stosować zgazowanie tlenowe systemem I. G. Farben-Hartmann.

Bardzo korzystne może być zastosowanie półkoku w koksownictwie. Wiadomo, że Górny Śląsk posiada niestety mało węgla dobrze spiekającego, poza tym wytrzymałość koksu jest stosunkowo mała, gdyż węgiel ten wykazuje odgazowanie wtórne, przy czym powstający koks ulega częściowemu skurczeniu. Dla poprawienia własności takiego węgla, próbowano stosować odpowiednie mieszanki (np. dodatek węgla płomiennego, lub miazgi koksowego). Nie daje to jednak zadawalających wyników, ponieważ kurczenie się koksu zależy nie tylko od odgazowania, ale też od cech fizycznych i zachowania się powstającego koksu. Stwierdzono, że dodatek półkoku poprawia znacznie koks. Zagadnienie to zostało w 1929 r. przez Dr B. Rogę i Dr Chorążego rozwiązane i zastosowane w skali technicznej na koksowni „Walenty”. Stwierdzono bowiem, że dodatek półkoku z węgla nie spiekającego się do węgla czyni wydatnie uboższą mieszanekę wsadową. Przez dodatek półkoku nie wprowadza się ciała obcego, gdyż ma on jeszcze charakter węgla. Dla poprawienia jakości koksu wystarczy dodatek 2 — 5% półkoku. Przemiał półkoku nie nastęrcza żadnych trudności, a używanie przemiału od 0 — 6 mm daje możność zużycia odpadkowego miazgi. Tego rodzaju zastosowanie półkoku ma dużą przyszłość szczególnie w koksownictwie górnośląskim.

Aby odpowiedzieć na pytanie, czy należy węgiel półkoksować, nie wystarczy zbadać możliwości użytkowania produktów tego procesu, ale trzeba również zastanowić się nad problemami ogólnowęglowymi. Węgiel kamienny jest zasadniczo używany do dwóch celów: do otrzymywania energii oraz jako surowiec w przemyśle chemicznym. Z całkowitej energii na świecie około 60 — 70% jest wytwarzane z węgla kamiennego. Zapasy węgla są jeszcze na razie dość znaczne. Przyjmując wydobywanie węgla do 1000 m głębokości obliczyć możemy, że zapasy jego wy-

starczą w poszczególnych zagłębiach na 50 — 250 lat. W niektórych zagłębiach, a do tych należy nasze zagłębie górnośląskie, złoża te wystarczą na przeszło 500 lat. Wobec stale wzrastającego uprzemysłowienia, mimo wykorzystania innych źródeł energii jak woda, wiatr, różnica temperatur i inne, węgiel będzie jeszcze służył przez całe stulecia, jako źródło energii.

Absolutne zużycie węgla stale wzrasta i będzie się powiększało. Węgiel jako surowiec stosuje się w przemyśle chemicznym i zużycie jego stale wzrasta. Na węglu opiera się dotychczas w głównej mierze chemia organiczna — aromatyczna. Przy obecnym rozwoju syntezy Fischer-Tropscha i szczegółowym opracowaniu metod dalszej przeróbki produktów syntezy, otwierają się ponadto nowe źródła surowcowe w oparciu o węgiel dla związków alifatycznych, dla których dotychczas były stosowane surowce pochodzenia roślinnego, lub zwierzęcego. W produktach syntezy mamy nowe źródła pozwalające na wytwarzanie nieograniczonej ilości związków organicznych, niezależnie od surowców naturalnych. Między tymi związkami spotykamy cząsteczki rzędu takiej wielkości, jakich zupełnie nie znamy w naturze. Z parafin tych można, z wyjątkiem związków pochodzących z przemysłu celulozowego, otrzymać każdy dowolny związek i to lepszej jakości, niż dotychczas z surowców pochodzenia naturalnego. Prawdziwego zużycia węgla do tych celów trudno obecnie przewidzieć. W każdym razie należy się też liczyć z bardzo poważnym zużyciem węgla w przyszłości.

Jak z powyższego wynika, zapotrzebowanie węgla będzie stale wzrastało, przy czym należałoby w wypadku stosowania jako źródła energii wykorzystywać go również częściowo, jako surowiec do celów chemicznych. Półkoksowanie nadaje się do tego doskonale, gdyż daje możliwie dużą ilość smoły i bardzo reaktywny półkoksa, który może doskonale zastąpić węgiel, jako paliwo dla otrzymania energii. Wreszcie można ten półkoksa użyć również jako surowiec w niektórych gałęziach przemysłu chemicznego.

Już obecnie można przewidzieć, że wyczerpanie się ropy naftowej nastąpi wcześniej od wyczerpania się zapasów węgla, a coraz bardziej rosnące zapotrzebowanie na materiały pędne, będzie musiało być w większej części również pokryte węglą. W chwili obecnej, ze względu na to, że nie stoimy jeszcze na tak wysokim stop-

niu rozwoju motoryzacji, jak niektóre państwa europejskie, nie mówiąc już o Ameryce, zagadnienie materiałów pędnych nie jest jeszcze tak jaskrawe. Jeżeli przyjąć stan z 1938 r., to w St. Zjednoczonych przypadał jeden samochód na 4,4 mieszkańców, w Europie przeciętnie na 62 mieszkańców, a u nas na 768 mieszkańców. Ponieważ komunikacja przechodzi stopniowo coraz bardziej na samochód i samolot, należy się liczyć z tym, że przy dalszym rozwoju przemysłu zużycie materiałów pędnych będzie u nas wzrastać i przekroczy średnią przedwojenną państw przemysłowych, tj. 70 — 100 kg na jednego mieszkańca. Wobec tego, biorąc pod uwagę obecny stan zaludnienia, można będzie przyjąć zużycie nasze minimum 1,5 do 2 milionów ton materiałów pędnych rocznie. Ilości tej nie będą mogły pokryć nowe wiercenia ropy naftowej. Węgiel pokrywa już obecnie częściowo zapotrzebowanie materiałów pędnych w postaci benzolu motorowego w ilości przeszło 20.000 ton rocznie, ale pozostaje jeszcze niewykorzystana na razie droga przez syntezę i uwodornianie smoły i węgla. Koszty inwestycyjne dla tych instalacji są jednak bardzo wysokie, dlatego należy przy rozwiązywaniu zagadnień materiałów pędnych, wykorzystać wszystkie możliwe środki zastępcze, a więc poza uwodornianiem i syntezą należałoby możliwie często stosować półkoks, prasmołę, gaz koksowniczy, gaz z półkoksowania oraz gaz ziemny. Półkoksowanie, jako jedna z najtańszych instalacji, przedstawia bardzo korzystne widoki dla tego celu. Jak już wspomniano nawet półkoks może służyć jako materiał pędny w generatorach samochodowych (1 t oleju Dieslowego = 2,5 t półkoku), prasmoła natomiast służyła bez przeróbki podczas wojny w Niemczech jako materiał opałowy w marynarce, a za tym w całości jako materiał pędny.

Ponadto trzeba jeszcze raz podkreślić, że — wskutek małej ilości węgla dobrze koksującego, sytuacja u nas jest w stosunku do innych zagłębi specjalnie niekorzystna. Mimo, że już w 1796 r. został uruchomiony pierwszy, wielki piec na koksie z węgla kamiennego w Gliwicach, inicjatywa przemysłu wielkopiecowego przeszła do innych zagłębi. Na skutek małej wytrzymałości koku, u nas mogliśmy stosować wielkie piece, dające około 250 ton surówki, natomiast w innych zagłębiach można było budować piece o wydajności do 1000 t surówki dziennie. Z tego względu najkorzystniej byłoby produkować koks hutniczy tylko z najlepszego węgla koksującego, natomiast

resztę węgla poddawać półkoksowaniu. Ponieważ koksownie nasze będą w niedługim czasie wymagały całkowitej odbudowy z powodu ich zużycia, możnaby w ramach nowych inwestycji, wykorzystać część kredytu na przestawienie się na półkoksownie.

Wreszcie, od rodzaju węgla i metod wydobywania zależy ilość mialu węglowego, który dochodzi przy najostrożniejszym wydobywaniu do 25%. Miał ten stwarza duże trudności i poza spalaniem na specjalnie przystosowanych paleniskach musi być brykietowany dla dalszego użytku. Olbrzymie ilości paku, które zużywa się do brykietowania, są bezużytecznie spalane, zamiast służyć do uwodorniania, do którego pak nadaje się doskonale (zużycie wodoru przy uwodornianiu węgla wynosi około 2,500 m³/ton benzyny, przy uwodornianiu paku 1000 m³/tonę, a przy prasmole tylko 700 m³ na tonę benzyny, przy czym wydajność wzrasta 2,5 do czterokrotnie). I tu półkoksowanie może dać pewne odciążenie, gdyż pozwala zużyć gorsze gatunki węgla, na co dotychczas jeszcze nie zwrócono uwagi w dostatecznej mierze.

Na koniec należy jeszcze podkreślić jedną zaletę półkoku. Rosnące coraz bardziej uprzemysłowienie zmusza do rozwiązywania ciągle nowych problemów. Jednym z tych problemów jest zagadnienie usuwania sadzy i pyłu, które zatrzymują nasze płuca, niszczą mieszkania, ogrody i parki. Wiemy, jak na skalę przemysłową zmniejszać ilość pyłu i sadzy w powietrzu, jak również wiemy, ile to kosztuje. Usuwanie sadzy w mieszkaniach sposobami przemysłowymi niestety jest niewykonalne. Gdyby jednak można zliczyć, ile kosztuje usuwanie tej sadzy w naszych mieszkaniach z okien, ubrań, mebli itd, ile kosztuje mydło oraz inne środki do prania, to otrzymałoby się pokaźne sumy. Można tego uniknąć przez stosowanie (poza elektrycznością) gazu albo półkoku, jako materiału opałowego w gospodarstwie domowym.

Reasumując, można śmiało stwierdzić, że półkoksowanie węgla kamiennego, łącznie z wykorzystaniem produktów, względnie przeróbką tych produktów zostało rozwiązane pod względem technicznym i gospodarczym. Półkoks jako główny produkt jest doskonałym paliwem i daje bezsporne korzyści w szeregu gałęzi przemysłowych, gdzie jest stosowany zamiast normalnego koku.

Półkoksowanie ma więc szczególne znaczenie dla racjonalnego i oszczędnego wykorzystania naszych zasobów węglowych dla zaopatrzenia w materiały pędne oraz rozwiązuje problem węgla koksującego.

SUMMARY:

The industry of carbonization of coal in low temperature (brown coal is not taken into account) is descri-

bed. Moreover the properties of low carbonization products and their use are discussed, especially experiments and possibilities for using low temperature coke in the production of gas for the Fischer-Tropsch synthesis in gas-generators, for driving purposes and in the production of carbide, zinc and ferrous silicium and also for getting normal-temperature coke. The importance of low temperature carbonization industry for saving stocks of coal, providing our country with fuel and solving the problem of fuel supply with coking coals is underlined.

Techniczny przerób smoły

Dr Stateczny Walenty.

Wszystkie produkowane w Polsce smoły znajdują się w rękach Zjednoczenia Przemysłu Kokschemicznego. Zjednoczenie zna bolączki poszczególnych zakładów przerobczych, wie, gdzie powinny nastąpić ulepszenia i modernizacja, ażeby nie tylko ilościowo, ale przede wszystkim jakościowo sprostać wymaganiom powojennym.

Głównymi operacjami przy przerobie smół surowych są: 1) destylacja, 2) chłodzenie i krystalizacja, 3) przeróbka chemiczna.

Już przy przewozie smół surowych do zakładów przetwórczych nasuwa się pierwsze zadanie: należy dążyć do tego, ażeby ciepło, znajdujące się w smole, przy załadowaniu zostało utrzymane, tzn., żeby smoła nadeszła do zakładów przetwórczych w stanie ciepłym. Do tego potrzebne są dobrze izolowane przewody smołowe i cysterny, zaopatrzone poza tym w węzownice ogrzewcze. Jeżeli smoła z chwilą nadejścia do zakładu będzie posiadała temperaturę 50 — 80° C, wtedy opróżnianie cystern do zbiorników izolowanych zajmie bardzo mało czasu, zaoszczędzi dużo robotniko-godzin i pary, nie tylko przy magazynowaniu, ale także przy odwadnianiu, tak, że koszt izolacji cystern i zbiorników zwróci się szybko.

Przesyłanie paku odbywa się już częściowo od dłuższego czasu w cysternach izolowanych.

Owadnianie smoły za pomocą pary (destylacja) jest nieekonomiczne, należy przerobić takie urządzenia na urządzenia węglowe, względnie gazowe. A przede wszystkim należy dążyć do usunięcia wody ze smoły przez odstawanie się. Wiadomo bowiem, że większość smół wydziela wodę w temperaturze 60 — 70° C. W ten sposób smoła zawierałaby 2%, najwyżej 3% wody.

Prawie wszystkie zakłady destylują smołę sposobem periodycznym. Ma to tę wadę, że mimo

pracy pod zmniejszonym ciśnieniem, smoła pozostaje dłuższy czas w temperaturze stosunkowo wysokiej, co ujemnie wpływa na jakość paku. Należy dążyć do zainstalowania aparatury do ciągłej destylacji smoły, która posiada następujące zalety: 1) smoła znajduje się bardzo krótko pod wysoką temperaturą, tak że pak wychodzi nieskrakowany, o wysokiej sile wiążącej i małej zawartości wolnego węgla, poza tym wydajność olejów jest o kilka procent wyższa, niż przy destylacji periodycznej. 2) Otrzymuje się frakcje o bardzo wąskich granicach wrzenia, co ułatwia dalszy przerób tych frakcji. 3) Do predestylowania 1 t. smoły zużywa periodyczna destylacja 65 m³ gazu, ciągła zaś ok. 30 m³, oszczędności są zatem bardzo znaczne.

Na kontynencie używane są zasadniczo trzy systemy destylacji ciągłej: 1) Koppers, pracujący przy ciśnieniu atmosferycznym, 2) Proabd, używający gazu neutralnego (para przegrzana), 3) Teerverwertung, pracujący w wysokiej próżni.

Wg. systemu Koppersa pracuje w Polsce jedna instalacja od niespełna 2 lat; jej koszt przerobczy, są znacznie niższe niż w instalacjach periodycznych, nie daje jednak tak ścisłych frakcji jak przewidziano. Proabd pracuje ku zupełnemu zadowoleniu we Francji i Belgii, dając 6 ścisłych frakcji olejowych; zużycie pary wynosi 15% w stosunku do przerobionej smoły i 25 m³ gazu na 1 t. smoły. System trzeci, próżniowy, zużywa 3% pary, 30 m³ gazu, a daje 4 wąskie frakcje.

Który z tych trzech systemów w naszych warunkach będzie najodpowiedniejszy, pokaże nam niedaleka przyszłość.

Przy doświadczeniach destylacji powinna nastąpić ścisła współpraca chemików z inżynierami-konstruktorami.

Dalsze zadania na przyszłość obejmują kwestię krystalizacji antracenu i naftalenu.

Zostały już opracowane sposoby półciągłej krystalizacji w mieszalnikach chłodzonych i wirowanie antracenu i naftalenu, które pozwolą uniknąć długotrwałej krystalizacji i tym samym długiego magazynowania tych produktów. Antracenen otrzymuje się od razu o wyższej czystości, niż przy sposobie dotychczasowym, naftalen zaś o temperaturze krzepnięcia $77,5^{\circ}$, a przez wirowanie specjalne o tej samej czystości co naftalen prasowany. Należałoby jeszcze stwierdzić, czy nie możnaby, tak samo jak benzen, otrzymać naftalen czysty przez kombinowane manipulacje destylacji oleju naftalenowego, rafinacji i ponownej destylacji; usuwamy bowiem homologi i zanieczyszczenia benzenu, których jest więcej niż przy naftalenie, wyłącznie przez destylację, rafinację i ponowną destylację.

Ważnym zadaniem na przyszłość byłoby, po wydzieleniu antracenu i karbazolu, otrzymać olej antracenyowy o tak niskiej temperaturze krystalizacji, żeby do dalszego wydzielania kryształów nie doszło.

Selektywne traktowanie oleju antracenyowego butanem w celu otrzymania olejów smarnych, które zastosowano we Francji, powinno i nas zainteresować, tym więcej, że produkcja olejów smarnych (maszynowych itd.) w Polsce jest niewystarczająca.

Przeróbce smoły surowej na zimno też należy poświęcić uwagę. Wprawdzie selektywne traktowanie smoły rozpuszczalnikami nie dało na razie wyników zadowalających, ale i tę kwestię powinni nasi chemicy starać się rozwiązać.

Należy liczyć się z tym, że brykietownie narazcie zrezygnują z paku jako lepiszcza. Wtedy pak o temp. mięknięcia $120 - 150^{\circ}$ będzie odgrywał ważną rolę w przemyśle. Destylarnie amerykańskie produkują prawie wyłącznie pak twardy. Produkt taki wyrabia już jedna z naszych destylarni do wyrobu elektrod. Budownictwo dróg dąży do stosowania smół drogowych o wysokiej wiskozie, będzie więc też chciało korzystać z paku twardego, tak samo hutnictwo i budownictwo pod- i nadziemne.

Kwestia uwodorniania jest u nas wprawdzie w zaczątkach, nie mniej jednak należy przewidywać także możliwości uwodorniania olejów smołowcowych i paku.

Transport paku, o ile chodzi o pak brykietowy, odbywa się po większej części w cysternach

izolowanych, tak, że pak przybywa do brykietowni jeszcze w stanie płynnym.

Należałoby dążyć do przesyłek wszystkich produktów masowych, które w temperaturze dziennej twardnieją lub krystalizują, w cysternach izolowanych i zaopatrzonych w silne węzownice do podgrzewania.

Celem uniknięcia kosztownych i dla pracowników fizycznie ciężkich i niebezpiecznych prac ładowania paku łamanego, należy przewidzieć w destylarniach urządzenia do wyrobu paku granulowanego, co umożliwiłoby także szybsze topienie paku, np. w fabrykach papy.

Przy fabrykacji zasad pirydynowych proponuje się wytrącanie siarczanu pirydynowego zamiast amoniakiem, wapnem gaszonym, co obniżyłoby koszt wyrobu; musiano by wtedy jednak zrezygnować z siarczanu amonowego, który otrzymuje się przy obecnym sposobie.

Benzol motorowy można otrzymać o dostatecznie dobrej jakości, o ile zamiast rafinacji kwasem siarkowym, oddzieli się na bardzo wysokiej kolumnie z benzolu surowego przedgon, zawierający organiczne związki siarkowe i doda inhibitor, zapobiegający żywiczeniu związków nienasyconych.

Metody otrzymywania żywic kumaronowych twardych (pow. 100° C) i jasnych już są opracowane. Jedną z fabryk takie gatunki już produkuje; należy jeszcze metody te udoskonalić, co obecnie jest w toku.

Fabryki kwasu karbolowego należy przestać całkowicie na ruch ciągły, począwszy od ługowania aż do otrzymania frakcji bogatych w fenol. W ten sposób przeprowadzałoby się tylko końcowe destylacje na fenol czysty i krezole sposobem periodycznym.

Jedyny produkt odpadkowy przy produkcji kwasów karbolowych należałoby, jak to zresztą robiły „Hajduki” przed wojną, przerobić na kredę szlamowaną, albo opracować metodę do suszenia i palenia, otrzymując znowu wapno palone.

Naukowe badania smoły surowej są rzeczą konieczną. Celowy i racjonalny przerób surowca dopiero wtedy da się przeprowadzić, jeżeli zna się jego skład. A smoła surowa jest b. skomplikowaną mieszaniną indywidualów chemicznych, których jest kilka tysięcy; znamy z nich dopiero około 200. Może w obecnej chwili nie jest bardzo ważną dokładną wiadomością, z jakich związków chemicznych składa się np. olej opałowy, lub

płuczkowy, albo pak brykietowy. Ale to nie zostanie tak. Im głębsze i ściślejsze wiadomości posiadać będziemy o smołe, tym lepiej udadzą nam się wszelkie sposoby oczyszczania i uszlachetniania jej składników.

Znaczenie chemicznie czystych produktów, wyodrębnianych ze smoły surowej, rośnie z roku na rok. Dlatego też przemysł chemiczny domaga się co raz to nowych indywiduów chemicznych ze smoły. Zrozumiałym wnioskiem z tego jest, żeby destylarnie smoły w większej niż dotychczas mierze zajęły się tymi zagadnieniami, żeby przygotowały metody i aparaturę do izolowania tych produktów na skalę techniczną. Destylarnia powinna w krótkim czasie zamienić się w fabrykę preparatów chemicznych, która byłaby w stanie rozdzielić smołę na składniki.

Racjonalna rozbudowa fabryk przerobu smoły, zdolnych do wyodrębniania z niej jak największej ilości czystych związków chemicznych wy-

maża jednak odpowiedniego surowca, tj. smoły. Koksownie i gazownie winny prowadzić swój przerób tak, żeby oprócz dobrego koksu i gazu mogły dostarczać destylarniom dobrą smołę i dobry benzol. Czaśy, które uformowały zdanie, że koksownia jest dla produkcji koksu, gazownia dla produkcji gazu, reszta to balast, minęły bezpowrotnie. Zbrodnią byłoby traktowanie smoły w koksowniach i gazowniach jako odpad.

Wspólnymi zaś wysiłkami chemików i fachowców koksowniczych dojdziemy do polepszenia produktów węglpochodnych.

SUMMARY.

The author describes the improvements which should be introduced into the coke and coal derivatives industry for the exploitation of pitch and coal tar, it being the source of many valuable chemical compounds.

Sposoby oczyszczania antracenu surowego

Inż. J. Bojanowski, inż. St. Seniów i techn. H. Jędrzyk

Skład antracenu surowego, otrzymanego po wymrożeniu oleju antracenenowego surowego, przedstawia się średnio w sposób następujący:

Zawartość antracenu	— ok.	30,0%
„ karbazolu	— „	5,5%
„ oleju antracenenow.	— „	30,0%
„ fenantrenu	— „	15,0%

Zawartość reszty produktów, jak:

fluoren, acenaften, chryzen, akrydynal itp.

Razem: 100,0%

Ponieważ, jak widać z zestawienia, produkt surowy zawiera tylko średnio około 30,0% antracenu, przeto celem podwyższenia jego jakości zaczęto stosować różne sposoby oczyszczania. Początkowo stosowano do tego celu olej ze smoły wysokotemperaturowej o charakterze związków aromatycznych.

Ponieważ jednak rozpuszczalność antracenu w rozpuszczalnikach o charakterze aromatycznym jest dosyć zbliżona do rozpuszczalności produktów, towarzyszących antraceniowi surowemu, przeto w ten sposób otrzymano antraceni około 45%-owy.

Celem otrzymania antracenu wysokoprocentowego można zastosować różne metody: zarówno

metodę katalitycznego oczyszczenia antracenu*) jak również różne rozpuszczalniki**).

Z takich rozpuszczalników, które zostały przez nas opracowane i praktycznie zastosowane, można wymienić olej ze smoły pierwotnej — frakcja do 240° C i zasady pirydynowe wysokowrzące w granicach 160° — 210° C. ***).

Z antracenu surowego po jednorazowym przygotowaniu w oleju ze smoły pierwotnej, odwirowaniu i przemyciu otrzymuje się antraceni powyżej 60%.

Jeżeli natomiast do oczyszczania antracenu zastosujemy zasady pirydynowe wysokowrzące, to po trzykrotnym gotowaniu z produktu surowego względnie po dwukrotnym gotowaniu z produktu powyżej 60%-owego otrzymamy antraceni około 85% do 90%-wy.

Dotychczas do otrzymania produktu 60%-go sposobem fabrycznym stosujemy jeszcze frakcje ze smoły wylewnej, przy zastosowaniu zaś zasad pirydynowych wysokowrzących otrzymy-

*) pat. ang. 296071; 291419; 300968; P. A. 1693712. 1685635; pat. austr. 10303.

**) pat. niem. 42053; 78861; 377476.

***) Przemysł Chemiczny Nr 21, 1924 inż. Rabek i inż. Bojanowski o czyszczeniu antracenu.

procentowego. Szkice aparatury do tego sposobu są gotowe.

Lecz ta — przez nas już przed wojną opracowana — metoda otrzymywania antracenu wysokoprocentowego nic nie wspomina o oddzieleniu innych produktów, towarzyszących antraceniowi w surowym antracenie, jak o wydzieleniu karbazolu, fenantrenu i innych. Zwłaszcza karbazol jest artykułem poszukiwanym obecnie, gdyż służy do otrzymywania całego szeregu barwników, jak barwniki siarkowe (niebieskie, ciemnoniebieskie, brunatne itp.), barwnik żółty (żółcień karbazolowa), barwnik grupy indantrenowej itp.

Wprawdzie, jak widać z powyżej podanej analizy, antraceni surowy zawiera tylko około 5% karbazolu, to jednak, ze względu na brak tego artykułu, każda metoda prowadząca do jego otrzymania będzie się opłacać, a zwłaszcza taka metoda, która będzie przystosowana do naszych możliwości wydzielenia karbazolu.

Przystępując więc do rozwiązania tego zagadnienia, opracowaliśmy zasadniczo dwie metody antracenu surowego, a mianowicie:

- 1) metoda oczyszczania antracenu surowego przy zastosowaniu ługu potasowego do wydzielenia karbazolu i
- 2) metoda oczyszczania antracenu surowego za pomocą doboru odpowiednich rozpuszczalników bez stosowania ługu potasowego.

Metoda pierwsza, czyli tak zwana klasyczna, stosowana przed wojną na zachodzie, jest przez nas szczegółowo rozpracowana i dostosowana do naszego surowca. Jak widać z załączonego schematu, po oddzieleniu karbazolu za pomocą ługu potasowego, nie następuje ona większych trudności do otrzymywania antracenu wysokoprocentowego przy zastosowaniu wg naszego sposobu zasad wysokowrzących do krystalizacji produktów.

Otrzymuje się tym sposobem antraceni powyżej 90%-owy, karbazol powyżej 80% i z pozostałości fenantren wysokoprocentowy. Jakkolwiek jednak tą metodą można osiągnąć stosunkowo dobre wydajności antracenu i karbazolu w stosunku do ich zawartości w surowym antracenie, to jednak ten sposób ma również pewne ujemne strony, jeżeli chodzi o niezbędne surowce. Mianowicie chodzi o ług potasowy, który jest tu konieczny, a który jest trudny w naszych obecnych warunkach do osiągnięcia. Regeneracja jego jakkolwiek jest już opracowana, to jednak nie jest zbyt prosta.

Ażeby więc uniezależnić się w tej chwili od dostaw ługu potasowego u nas jeszcze nie wyrobianego, opracowaliśmy, jak było już wspomniane, inną, nową metodę oczyszczania antracenu za pomocą doboru takich rozpuszczalników, które u nas się wyrabia, a których regeneracja przy przeróbce antracenu nie napotyka na żadne trudności (schemat przeróbki). Jeżeli zbuduje się odpowiednią aparaturę do oczyszczania antracenu surowego tym sposobem, to i straty w rozpuszczalnikach będą niewielkie.

Ze względu na dobrą wydajność antracenu i karbazolu za pomocą tej nowej metody, pozwolimy ją sobie pokrótce opisać nieco bliżej, a następnie porównać ją ze sposobem dotychczasowego przerobu antracenu surowego na antraceni 60%-owy.

Skład antracenu surowego podaliśmy już na początku naszego artykułu. Jeżeli chodzi o samą rafinację tego produktu, to naszą metodę oczyszczania antracenu surowego możemy podzielić na następujące czynności:

- 1) Mycie antracenu surowego na gorąco za pomocą solwentnafty w stosunku ok. 1:0,5.

Przez odsączenie, względnie odwirowanie wydzielonego produktu w 150° C otrzymamy ze 100 cz. antracenu surowego:

Antracenu	około	—	30,0 cz. czyli ok.	44 ⁰ / ₀
Karbazolu	„	—	5,5 cz. „ „	8 ⁰ / ₀
Fenantren i				
Reszty produktów	„	—	32,0 cz. „ „	48 ⁰ / ₀
Razem:			67,5 cz. czyli ok.	100 ⁰ / ₀

Mycie to uskutecznia się w tym celu, ażeby usunąć olej antraceniowy surowy, przy czym do roztworu przechodzi wraz z olejem około 2,5 cz. składników stałych. Stosunek surowca do rozpuszczalnika został ustalony po przeprowadzeniu całego szeregu pomiarów.

- 2) Wydzielone poprzednio 67,5 cz. produktu gotuje się w toluolu nasyconym w 150° C antraceni surowym w stosunku 1:1.

Toluol jest tu najodpowiedniejszy, bo karbazol jest stosunkowo w nim mniej rozpuszczalny niż w innych rozpuszczalnikach. Sączy się wydzielony produkt podwójnie w temperaturze 30° C i w 150° C.

Skład produktu otrzymanego po przesączeniu w 30° C.		Skład produktu otrzymanego po przesączeniu rozpuszczalnika w 150° C.	
Zawartość antracenu ok.	28,0 cz. czyli ok. 60,0 ⁰ / ₀	2,0 cz. czyli ok.	10,0 ⁰ / ₀
„ karbazolu „	5,3 cz. „ „ 11,0 ⁰ / ₀	0,2 cz. „ „	1,5 ⁰ / ₀
„ reszty „	15,7 cz. „ „ 29,0 ⁰ / ₀	16,3 cz. „ „	88,5 ⁰ / ₀
Razem: 49,0 cz. czyli ok. 100,0 ⁰ / ₀		18,5 cz. czyli ok. 100,0 ⁰ / ₀	

3) Wydzielone poprzednio 49,0 cz. produktu, czyli antracenu około 60,0%-owy, po trzykrotnym gotowaniu w zasadach wysokowrzących i krystalizacji w ok. 15° C daje jako produkt ostateczny ok. 27 cz. i w przesączu po oddestylowaniu rozpuszczalnika ok. 22 cz.

Skład produktu stałego %-owo	Skład %-owo wydzielonego z przesączu osadu po przemyciu kwasem siarkowym względnie H ² O
Antracenu — ok. 96,0%	— ok. 10,0%
Karbazolu — „ 1,0%	— „ 22,0%
Inne zanieczyszczenia — „ 3,0%	— „ 68,0%
Razem: 100,0%	— ok. 100,0%

4) Otrzymane z przesączu około 22 cz., czyli około 22,0% karbazolu gotuje się w benzolu ciężkim w stosunku 1:2. Po przesączeniu w temp. 15° C otrzymuje się 9 cz. osadu o następującym składzie:

Zawartość antracenu	— ok. 24,0%
„ karbazolu	— „ 55,0%
„ innych produktów	— „ 21,0%
Razem:	100,0%

Z przesączu po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymamy resztę około 13 cz. produktu o zawartości powyżej 85% fenantrenu.

5) Wydzielony produkt (9 cz.) o zawartości około 55% karbazolu należy poddać podwójnej krystalizacji w zasadach pirydynowych niskowrzących w stosunku 1:2. Otrzymamy po krystalizacji osad w ilości około 3 cz. o zawartości około 65% antracenu, wydzielony z przesączu po oddestylowaniu osad około 6 cz. ma następujący skład:

Zawartość antracenu	— ok. 15,0%
„ karbazolu	— „ 88,0%
„ innych zanieczyszczeń	— „ 5,0%
Razem:	100,0%

Otrzymuje się więc tutaj karbazol powyżej 80%-owy. Jeżeli do wyżej wymienionego produktu o zawartości powyżej 80% karbazolu zastosujemy jako rozpuszczalnik czterochlorek węgla CCl₄, możemy otrzymać karbazol powyżej 95%-owy.*).

Po przerobieniu więc antracenu surowego za pomocą przemycania, gotowania i krystalizacji

w solwentnacji, toluolu, zasadach pirydynowych wysokowrzących i niskowrzących otrzymuje się produkty o następującej czystości i wydajności, przeliczając na ich zawartość w surowym produkcie:

Antracenu ok. pow. 95%-owy	— wydajność od 93% do 95%
Karbazolu „ „ 80%-owy	— „ „ 90% „ 92%
Fenantren „ „ 85%-owy	— „ do 80%

Do ustalenia ilości wspomnianych rozpuszczalników został przeprowadzony cały szereg prób, a wydzielone produkty poddano szczegółowej analizie. Jeżeli natomiast chodzi o wydzielenie karbazolu wysokoprocentowego, to nad ustaleniem odpowiedniej metody za pomocą krystalizacji, pracuje się również i w innych państwach, ale, o ile nam wiadomo, dotychczas nie osiągnięto dodatnich wyników.

Nasza wyżej pokrótce opisana metoda może się na pierwszy rzut oka wydać skomplikowana. Jeżeli jednak zważymy, że za pomocą naszej metody otrzymuje się produkty wysokoprocentowe z dobrą wydajnością, licząc na zawartość ich w surowcu, to ta metoda jest opłacalna tym bardziej, że daje również oprócz antracenu czystego i karbazol wysokoprocentowy.

Dla porównania naszej nowej metody z obecnie stosowanym sposobem produkcji antracenu 60%-owego, (nawet gdybyśmy go przerobili dalej na antracenu 95%, licząc na 100 kg produktu surowego), podajemy:

Otrzymany produkt	Nowa metoda	Obecny przerób
Antracenu 95%-owy	ok. 24,5 kg	14,0 kg
Karbazolu 80%-owy	„ 5,5 kg	—
Fenantren 80%-owy	„ 15,0 kg	—
Odpadki antracenu	„ 25,0 kg	56,0 kg
olej impregacyjny	„ 30,0 kg	30,0 kg
Razem:	100,0 kg	100,0 kg

Z tego zestawienia widać, że gdybyśmy otrzymywany obecnie antracenu 60% przerobili na wysokoprocentowy, to pomimo tego powstają duże straty na antracenie, a karbazol rozdrabnia się w poszczególnych stadiach i prawie cały przechodzi do pozostałości, z których odzyskanie jego napotykałoby na duże trudności.

Metoda więc nasza daje lepsze wyniki, gdy się ją zastosuje do przeróbki antracenu surowego.

*) A. P. 1672630 z 1928 roku.

Streszczenie

Antraceniowi surowemu o zawartości średnio ok. 30% produktu towarzyszą jako domieszki — karbazol, fenantren, acenaften, fluoren itp. Do tychczas przerabia się ten surowiec na produkt o zawartości powyżej 60% antracenu.

Ponieważ wymagania na antraceni przez fabryki chemiczne barwników stale wzrastają, jak również karbazol jest poszukiwanym artykułem, przeto opracowaliśmy nowe metody wydzielenia tych związków dostosowując ich wykonanie do naszych możliwości surowcowych.

Za pomocą naszych metod, możemy osiągnąć z antracenu surowego:

Antraceni ok. 95% ₀ -wy	—	wydajność	od 92 do 95% ₀
Karbazol „ 80% ₀ -wy	—	„	pow. 90% ₀
Fenantren „ 85% ₀ -wy	—	„	„ 80% ₀

Wydajność tych produktów jest przeliczona na ich zawartość w produkcie surowym.

SUMMARY:

Crude anthracene about 30% pure contains carbazol, phenantrene, acenaphthene, fluorene etc. By purifying we get anthracene above 60% pure. The dyestuff — industries need anthracene above 90% pure, and carbazol. Therefore the authors worked out a new method of purifying crude anthracene with the following results:

Anthracene 95% ₀ pure, output	92-95% ₀	of the contents in
Carbazol 80% ₀ „ „	„	90% ₀ crude anthracene
Phenanthrene 85% ₀ „ „	„	80% ₀

Oleje smołowe w zastosowaniu przemysłowym

Inż. Kazimierz Wiszniowski

Przez destylację smoły surowej otrzymujemy oleje: lekki, średni, ciężki i antraceniowy. Oleje te ulegają dalszej przeróbce polegającej na wydzieleniu głównie benzolu, składników kwaśnych, naftalenu i antracenu.

Dopiero uwolnione od tych składników oleje preparuje się drogą destylacji i mieszania na produkty o ściśle określonych własnościach.

Oleje smołowe, stanowiące masowy artykuł w niektórych gałęziach przemysłu, są następujące: olej płuczkowy do benzolu i do naftalenu, olej impregnacyjny, olej opałowy, olej napędowy, olej flotacyjny, olej tłuszczowy, karboli-neum i olej antraceniowy.

Olej płuczkowy do benzolu otrzymuje się z oleju średniego i ciężkiego przez częściowe usunięcie składników kwaśnych i naftalenu. Olej ten posiada nast. warunki techniczne:

C. wł. w 20°:	1.02 —1.08
Początek wrzenia: powyżej	200°
do 300°: conajmniej	80%
Zawartość wody: nie więcej niż	1%
„ naftalenu: nie więcej niż	10%
„ składników kwaśnych	
nie więcej niż	12%

Olej płuczkowy służy do wymywania benzolu z gazu koksowniczego i świetlnego. W praktyce

odbywa się to w wieżach wypełnionych pierścieniami Raschiga, lub rusztowaniem drewnianym, gdzie gaz w przeciwnym kierunku styka się z olejem płuczkowym. Następnie oddestylowuje się zaabsorbowany benzol i olej wraca z powrotem do obiegu. Jednak po pewnym czasie zawartość naftalenu i części zesmolonych wzrasta w nim do tego stopnia, że musi on być wycofany. Poza tym od czasu do czasu część oleju wychładza się w skrzyniach, usuwając w ten sposób naftalen, a olej odciekowy, powstały przy tym, wraca z powrotem do absorpcji. Straty produkcyjne oleju muszą być co pewien czas uzupełnione świeżym produktem. Przeciętnie na 1 tonę wyprodukowanego benzolu surowego potrzeba ok. 150 kg oleju płuczkowego.

W USA stosuje się olej płuczkowy z ropy naftowej, którego ciężar właściwy wynosi ok. 0.85.

W Polsce stosowano przez pewien czas dodatek 20% oleju gazowego do oleju płuczkowego. Mieszanina taka wykazała w pracy dobre rezultaty, dając dokładne wymycie benzolu z gazu, jednak — z uwagi na wysoką cenę oleju gazowego — przestano ją stosować.

Równocześnie należy wymienić tzw. olej płuczkowy do naftalenu. Jest to wysokowrząca frakcja antraceniowa służąca do rozpuszczania (usuwanie) naftalenu w przewodach i innych częściach aparatury.

Olej ten odpowiada następującym warunkom:

C. wł. w 20°:	ok. 1.10
Destylacja do 200°: poniżej	2%
„ do 270°: nie więcej niż	10%
Zawartość naftalenu:	0%

Olej impregnacyjny, zwany kreozotowym jest wysokowrzącą frakcją oleju średniego i ciężkiego z dodatkiem oleju antracenowego. Olej ten służy do uodpornienia drewna użytkowego przeciwko różnym grzybom drzewnym oraz szkodliwym działaniom atmosfery.

Na działanie szkodliwych czynników narażone jest drewno wystawione na bezpośredni wpływ powietrza, a więc słupy telefoniczne, podkłady kolejowe, nie ochronione konstrukcje drzewne i inne.

Nie wszystkie gatunki drzew nadają się do impregnacji. U nas w rachubę wchodzi głównie dąb i sosna.

Do podkładów kolejowych stosuje się zwykle sosnę, gdyż drewno dębowe jest za drogie do tego celu.

Drewno przeznaczone dla impregnacji musi być wolne od grzybów drzewnych, należycie wyschnięte i całkowicie obrobione. Sam proces polega na nasyceniu drewna w szczelnie zamkniętych zbiornikach.

Początkowo stosuje się próżnię, by usunąć powietrze i wodę z drewna, a następnie ciśnienie, by impregnat wszedł głęboko w tkankę drzewną.

W normalnych warunkach zużycie oleju impregnacyjnego wynosi ok. 63 kg na 1 m³ drewna sosnowego.

W Polsce poddaje się impregnacji ok. 350 tys. m³ drewna rocznie. Z tej ilości ok. 80% zużywa P.K.P. Impregnację tę stosuje się u nas od 1925 roku.

Korzyści z impregnacji są bardzo duże, jeśli weźmiemy pod uwagę, że np. normalny podkład kolejowy sosnowy nie impregnowany wytrzyma je 5 lat, zaś po impregnacji 20 — 25 lat.

Normy oleju impregnacyjnego są różne w różnych państwach; Ministerstwo Komunikacji stawia nast. wymagania:

C. wł. $\frac{38^{\circ}}{4^{\circ}}$: 1.025 — 1.15

Destylacja do 200°: (z wodą) nie więcej niż 6%.

Destylacja do 235°: (z wodą) nie więcej niż 25%.

Zawartość wody:	poniżej	1%
Zawartość składników kwaśnych:	powyżej	6%
Początek krystalizacji:	poniżej	38°
Zawartość składników nierozpuszczalnych w benzenie:	poniżej	0.5%

Próba na bibule: ślady zanieczyszczeń.

Olej opałowy stanowi wysokowrzącą frakcję oleju ciężkiego z dodatkiem oleju antracenowego, filtrowanego. Służy on do ogrzewania pieców do hartowania, wyżarzania i kowalskich, stosuje się go również w przemyśle szklanym i do pieców kalcynacyjnych w przemyśle chemicznym.

Spalanie oleju odbywa się przez rozpylenie za pomocą pary wodnej lub sprężonego powietrza w palnikach rozmaitej konstrukcji. Do tego celu mogłyby służyć różne oleje smołowe, jednak chodzi o możliwie niski punkt krystalizacji, by olej przechodząc przez dysze nie zatykał ich.

Olej ten winien odpowiadać nast. normom:

C. wł. w 20°:	1.02 — 1.10
Początek krystalizacji:	poniżej 8° przez 3 godziny

Zawartość wody:	poniżej 1%
Temperatura zapłonu:	powyżej 65°
Wartość opałowa dolna:	ok. 9000 kal.
Pozostałość po skoksowaniu:	poniżej 3%.

Olej opałowy jest również stosowany do celów napędowych w silnikach spalinowych. Niemcy stosowali go już przed pierwszą wojną światową oraz w czasie wojny dla marynarki.

Obecnie — wobec braku materiałów pędnych z ropy naftowej — zagadnienie produkcji oleju opałowego ze smoły stało się aktualne.

W 1946 r. opracowano warunki techniczne dla oleju opałowego oraz przeprowadzono praktyczne próby na traktorach. Otrzymane rezultaty pozwalają stwierdzić, że pow. olej daje dobre wyniki w silnikach spalinowych.

Szerszemu zastosowaniu stoi na przeszkodzie olbrzymie zapotrzebowanie na inne produkty węglpochodne, których produkcja wymaga tych samych surowców, co omawiany olej.

Olej napędowy posiada warunki techniczne podobne do oleju opałowego z wyjątkiem początku krystalizacji, który w tym wypadku wynosi 0°.

Olej flotacyjny otrzymuje się z wysokowrzącej frakcji oleju średniego i ciężkiego, pozbawionej częściowo naftalenu. Jest on stosowany w kopalniach do wzbogacenia węgla. Olej

ten winien zawierać dużo składników kwaśnych, które składają się zwykle z ksylenoli. Prócz tego winien wykazywać duże napięcie powierzchniowe i pienienie przy doprowadzeniu powietrza.

Skład oleju flotacyjnego bywa różny, zależy od gatunku węgla, do jakiego ma być stosowany.

Przeciętny skład wynosi:

Początek wrzenia:	powyżej 200° do 300°:	„ 80%
Oleje kwaśne:	„	6%
Zawartość wody:	„	poniżej 1%

Olej tłuszczowy stanowi frakcję oleju antracenenowego. Otrzymuje się go z oleju antracenenowego filtrowanego przez oddestylowanie frakcji wrzącej do 300°; posiada on wysoką wiskozę. Poza tym jest on wymrożony celem uwolnienia go od stałych, krystalizujących składników..

Służy on do smarowania części maszyn, łożysk i osi wagonów kolejowych. Został on wprowadzony do przemysłu przez Niemcy w pierwszej wojnie światowej, jako środek zastępczy olejów mineralnych dla celów smarniczych.

Początkowo stosowano olej antracenenowy surowy, jako smar lub dodawano go do stałych smarów (tłuszczów).

Niemcy rozróżniają 5 gatunków olejów tłuszczowych (Teerfett — 81):

	Temp. zapłonu	Wiskoza E ₅₀	Styg- ność	Temp. kryst.	Zachowanie się wobec olei miner.
Sur. olej tłuszcz. I	—	1.2—1.6 ⁰	—	8 ⁰	rozpuszcz.
„ „ „ II	powyżej 110 ⁰	1.8—2.2 ⁰	poniżej — 10 ⁰	8 ⁰	„
„ „ „ dla Kolei	powyżej 110 ⁰	pow. 2 ⁰	poniżej — 10 ⁰	0 ⁰	„
„ „ „ III	powyżej 120 ⁰	2.75—3.25	poniżej — 5 ⁰	0 ⁰	„
„ „ „ IV	powyżej 130 ⁰	pow. 4 ⁰	—	8 ⁰	„

Karbolineum produkuje się z oleju antracenenowego surowego, który poddaje się wychłodzeniu i filtracji. Stosuje się je do ochrony drewna

na przed niszczącym działaniem grzybów drzewnych oraz do wyrobu karbolineum sadowniczego. Jest to ciecz oleista wysoko wrząca, barwy żółtozielonej, przechodzącej na powietrzu i na świetle w brunatną; flouryzuje żółto-zielono w promieniach ultrafioletowych.

Drewno zanurza się do gorącego roztworu karbolineum wzgl. smaruje się je celem impregnacji, a następnie poddaje się malowaniu. Powyższy sposób stosuje się przy produkcji wagonów kolejowych.

Prócz tego karbolineum, zmieszane z pewnymi emulgatorami, daje ciecz emulgującą z wodą, stosowaną do opryskiwania drzew celem ochrony ich przed działaniem rozmaitych szkodników.

Karbolineum posiada nast. własności:

C. wł. w 20°:	1.08 — 1.12
Destylacja do 250°: nie więcej	10%
„ „ 300°: „	50%
Zawartość składników kwaśnych: nie więcej	8%
„ wody: „ „	0.5%
Początek krystalizacji:	poniżej 15°
Temperatura zapłonu:	powyżej 95°

Zawartość ciał rozp. w benzenie: poniżej 0.5°

Olej antracenenowy w stanie surowym t. j. otrzymany przez rozdestylowanie smoły, posiada bezpośrednie zastosowanie — bez dalszej preparacji — do produkcji sadzy aktywnej.

W Polsce posiadamy jedną fabrykę sadzy, pracującą na oleju antracenenowym, jako podstawowym surowcem.

Olej do tego celu winien odpowiadać nast. warunkom:

C. wł. w 20°:	1.09 — 1.11
Początek dest. do 360°:	powyżej 200° „ 85%

Olej antracenenowy do produkcji sadzy jest spalany w specjalnych palnikach skierowanych na płaszczyznę chłodzącą.

Na wyprodukowanie 1 kg sadzy potrzeba ok. 3 kg oleju antracenenowego.

SUMMARY:

The authors enumerates oils produced by distillation of raw coal tar, their properties and application.

Z zagadnień benzolowych

Inż. Wnek Mieczysław.

W r. 1938 koksownie polskie wyprodukowały 36.420 t benzolu surowego, z czego otrzymano 27.900 t benzoli oczyszczonych; wyeksportowano 10.430 t benzolu surowego i 8.570 t benzoli oczyszczonych. W roku 1947 koksownie wy-

produkowały 46.900 t benzolu surowego, z czego otrzymano 39.707 t benzoli oczyszczonych.

Plan na rok 1948 przewiduje produkcję 53.160 t. Ponieważ nie przewiduje się eksportu benzolu surowego, jest to wzrost niemal o 100%,

jeżeli chodzi o zadania, jakie stoją przed zakładami, zajmującymi się przerobem benzolu, w porównaniu do stosunków przedwojennych.

Zdolność przerobowa wynosi w chwili obecnej około 60.000 t, a z końcem roku wynosić będzie około 72.000 t benzolu surowego rocznie. Rozbudowa koksowni postępuje naprzód i liczone się z tym, że już w tym roku zdolność produkcyjna benzolu surowego przekroczy 60.000 t w stosunku rocznym; rezerwa konieczna jest zarówno ze względu na potrzeby, związane z utrzymaniem ruchu, jak remonty itp., jako też ze względu na produkcję gatunków czystych, zajmującą trzy — czterokrotnie więcej czasu i miejsca w aparaturze.

W planie 3-letnim przewiduje się dalszą rozbudowę do zdolności przerobowej ponad 100.000 t rocznie. W planie długofalowym zdolność przerobowa ma wzrosnąć do 140.000 t, osiągając czwarte, względnie piąte miejsce w świecie.

Z czynnych w Polsce zakładów, dwa zajmują się wyłącznie produkcją benzolu motorowego, jeden wyrobem produktów czystych, jeden zaś jest uniwersalny.

Przed rokiem 1939 program produkcyjny fabryki benzolu obejmował benzol motorowy, benzole czyste i rozpuszczalniki. W czasie okupacji zwiększyła się baza surowcowa, gdyż fabryki przerabiały również pewne produkty syntetyczne, na przerób których nie było miejsca w nekanych nalotami niemieckich zakładach macierzystych. W związku z potrzebami wojennymi zwiększono ilość gatunków produkowanych benzoli. Położono nacisk na możliwie dokładne wydobycie frakcji toluenowych, podjęto produkcję ciemnych żywic podestylacyjnych.

Po odzyskaniu niepodległości dostosowaliśmy się do zapotrzebowania. Wzamian za wysokogatunkowe benzyny eksportujemy lekki benzol oczyszczony, resztę przerabiamy na normalny benzol motorowy, produkujemy czysty benzen i toluen przy możliwie jak najlepszym wykorzystaniu aparatury. Ksyleny znajdują mniejszy zbyt niż przed wojną, natomiast powodzeniem cieszy się ksylol oczyszczony, solwentnafta i olej neutralny, znajdując zastosowanie przede wszystkim jako rozpuszczalniki. Wprowadziliśmy produkcję jasnych gatunków żywicy kumaronowej normalnej i wysokotopliwej z odpowied-

nich frakcji benzolowych; żywice podestylacyjne sprzedajemy pod nazwą paku kumaronowego.

Niemal wszystkie istniejące zakłady są w toku całkowitej modernizacji. Idzie ona w dwu kierunkach, wprowadzając zarówno w rafinacji jak i w destylacji metody ciągłe. Dotychczas w Europie dominowała rafinacja benzolu kwasem siarkowym. Połączona ona jest z pokaźnymi stratami, lecz znana od dawna i całkowicie opanowana, pozwala na rozmaite modyfikacje, w wyniku których otrzymujemy z łatwością pożądane gatunki benzoli. Znane nam rozwiązania niemieckie jeszcze z końcem roku 1944 przewidywały kwasową rafinację periodyczną. W związku z rozwojem stosunków handlowych ze Szwecją, idąc za przykładem przemysłu naftowego, zakupiliśmy tam ciągłe urządzenie do kwasowej rafinacji benzolu, stosujące zamiast mieszalników wieże reakcyjne i wirówki. Urządzenia takie, stosowane od szeregu lat do rafinacji benzyn i olejów pochodzenia naftowego znalazły od niedawna zastosowanie do rafinacji benzolu. Znajdujące się w budowie urządzenie ma być — jak twierdzą dostawcy aparatury — pi rwsze w Europie Środkowej. Ma ono ruszyć w połowie bieżącego roku. Natomiast urządzenia do ciągłej destylacji na niektórych zakładach są już w ruchu, na innych będą uruchomione w roku bieżącym.

Produkcja benzenu, toluenu i ksylenów odbywać się będzie jak dotychczas na urządzeniach periodycznych.

Wzmiankowane wyżej projekty niemieckie nowej instalacji dla jednego z zakładów w połowie 1944 r. przewidywały rafinację kwasową, uwzględniając ewentualność budowy kolumny przedgonowej właśnie w celu zmniejszenia trudności rafinowania frakcji benzenowych. Światowy przemysł benzolowy poszedł dalej i dziś rafinacja benzolu kwasem siarkowym dla produkcji benzolu motorowego jest zdaniem niektórych fachowców amerykańskich *a n a c h r o n i z m e m*.

Jak wiadomo, benzol surowy zawiera 70 — 75% benzenu (80,1^o), 12—20% toluenu (110,6^o) i 2 — 4% ksylenów (orto, meta, para: 144,5^o, 139,1^o, 138,4^o) i na tych trzech głównych składnikach opiera się zarówno produkcja benzolu motorowego, jak i produktów czystych po rozfrakcjonowaniu. Benzol surowy zawiera poza tym liczne domieszki ich homologów, połączeń

alkilowych itp., połączeń nienasyconych, siarkowych, tlenowych, azotowych itd. Niektóre z nich mają punkt wrzenia niższy od benzenu, inne znów wyższy od ortoksylenu. Wśród nich przy magazynowaniu benzolu motorowego względnie mieszanki benzolowo-benzynowej ważne są te, które ulegają żywieniu i wytrącają osady niepożądane w paliwie motorowym. Składniki te przeważnie reagują z kwasem siarkowym i stąd powszechne dotychczas stosowanie tegoż kwasu celem ich usunięcia. Bliższa analiza zagadnienia wykazała, że podobnie jak składniki wysokowrzące, łatwo ulegające polimeryzacji: kumaron (175°) i inden (182°), tak i niskowrzące związki nienasycone, przede wszystkim cyklopeutadien (41 — 42°), amyleny (21,1 — 38,6°) i inne, jak i niskowrzące związki siarkowe: dwusiarczek węgla (+ 46,2), siarczki i merkaptany można oddzielić przez destylację. Niedostateczny rozwój przemysłu chemicznego w Polsce przed rokiem 1939 sprawiał, że zapotrzebowanie na rozpuszczalniki typu solwentnafty było stosunkowo małe i opłacało się dodawać ją do benzolu motorowego, opracowano nawet specjalne normy, dopuszczające ten dodatek. Z zastosowaniem ciągłej destylacji benzolu i wzrostem zapotrzebowania czystych produktów, przede wszystkim toluenu, zyskały na znaczeniu frakcje. Jako główne tworzywo benzolu motorowego pozostała frakcja benzenowa. Frakcja ta zawiera składniki utrudniające proces rafinacyjny. Celem usunięcia ich zastosowano wstępne kolumny przedgonowe i okazało się, że po usunięciu przedgonu można frakcji tej użyć bezpośrednio — bez rafinacji — do przygotowania mieszanek.

Dodatek inhibitorów, jak niektóre fenole i ich pochodne, zwiększa odporność benzolu na żywienie. Obecne rozwiązania przemysłowe przewidują wydzielanie przedgonu na kolumnie wstępnej i następnie rozfrakcjonowanie, przy czym otrzymane frakcje przerabiamy na czyste produkty względnie zestawiamy z nich przy użyciu inhibitorów benzol motorowy. Podobne urządzenie czynne już jest w pobliskiej fabryce czechosłowackiej.

Zastosowanie nowej metody eliminuje straty mycia wynoszące ponad 5%, podczas gdy zawartość przedgonu rzadko przekracza 2%. Poza tym osiągamy ceną oszczędność surowców pomocniczych rafinacji, jak kwas siarkowy i alkalia. Szczególnie ważne jest wyeliminowanie, względnie zmniejszenie zużycia kwasu siarkowego.

Zastosowania kolumny przedgonowej znane były już przed rokiem 1939, lecz w połączeniu z następnym myciem kwasem.

Dotychczas nie znamy dostatecznie rentownego zastosowania otrzymywanych frakcji przedgonowych. W Stanach Zjednoczonych na przykład syntetyczny dwusiarczek węgla jest wciąż tańszy niż wydobywany z przedgonu. Również inne składniki nie znalazły większego zastosowania i przedgon przeważnie bywa spalany.

Przy dużej zawartości tiofenu, lub związków dających niepożądane zabarwienie, preparowanie przy pomocy inhibitora bywa połączone z łagodnym myciem kwasem siarkowym. Z drugiej strony dla niektórych benzoli wydestylowanych z węgla, zawierającego szczególnie mało siarki, można zaniechać wydzielania przedgonu, zużytkowując całą frakcję bezpośrednio w benzolu motorowym.

Doświadczenia, przeprowadzone w fabryce hajduckiej na normalnych kolumnach ruchomych dowiodły, że np. z knurowskiego benzolu surowego, zawierającego wyjątkowo dużo przedgonu, można otrzymać z około 55%-ową wydajnością produkt lepszy, niż wymagają tego normy benzolu motorowego. Dalsze doświadczenia są w toku. Zaniechanie mycia benzoli kwasem siarkowym jest szczególnie ważne w Polsce wobec wąskiej bazy surowcowej dla produkcji kwasu. To też dalszy rozwój przemysłu benzolowego winien iść w kierunku budowy urządzeń stabilizacyjnych.

Otrzymywany z koksowni benzol surowy zawiera w porównaniu z poprzednio produkowanym zbyt wiele składników wysokowrzących, a pochodzących z oleju płuczkowego, służącego do mycia benzolu. Problem oleju płuczkowego, niezwykle drażliwy w pierwszych latach powojennych, został dzięki współpracy Centralnych Zarządów administrujących koksowniami pomyślnie rozwiązany w miarę zwiększania przerobu smoły. Niemniej oddawanie przez niektóre koksownie znacznych ilości oleju płuczkowego w benzolu, wysyłanym do rafinerii, jest niepotrzebnym obciążeniem, zwiększającym zużycie oleju płuczkowego i powiększającym straty przerobowe benzolu na rafineriach.

Poniższa tabelka pozwala zorientować się w składzie benzolu motorowego w roku 1937 i obecnie:

Zestawienie analiz benzolu surowego za lata
1937, 1946 i 1947.

Nazwa produktu	1937	1946	1947
Zawartość benzolu do 180 ^o	92,7	88,9	89,3
Zawartość oleju neutralnego do 200 ^o	2,0	2,0	1,8
Pozostałość	3,0	6,8	6,4
Straty analityczne	2,3	2,3	2,5
	100,0	100,0	100,0

O tym, że ilości składników wysokowrzących są pokaźne, świadczy również obecność w wysokich frakcjach benzolowych znacznych ilości benzonitrylu (+ 190,7), tak że zaszła potrzeba dodatkowego zmydlenia tej frakcji celem wydobycia kwasu benzoowego — wynik zresztą dyskusji na jednej z porad wytwórczych fabryki hajduckiej. Dotychczas kwas benzoowy wydobywany był wyłącznie z oleju karbolowego.

Istniejące urządzenia produkcyjne—o ile mają być dalej używane — wymagają szeregu poprawek, dotyczących sposobu deflegmowania, chłodzenia, transportu i magazynowania. Zostały one zaprojektowane i są w toku realizacji, w wyniku

której spodziewamy się poprawienia wydajności benzolu.

W okresie przed rokiem 1939 ogłaszano wiele modyfikacji procesu rafinacyjnego benzolu, stosując ziemie odbarwiające, siarczan żelaza, żel krzemionkowy, rozmaite chlorki, kwas fluorowodorowy, ołowin sodowy, rafinację w fazie parowej itp.

Metody te nie znalazły szerszego zastosowania i utrzymało się powszechne użycie kwasu siarkowego, toczące dziś nierówny bój z metodą inhibitorową.

Niektóre z tych metod mają na celu wyodrębnianie pewnych związków nienasyconych względnie siarki i znaczenia nabierają dopiero przy odpowiednio dużych ilościach surowca.

W miarę rozbudowy koksowni w planie długofalowym, ilości benzolu będą już wystarczające, by przystąpić do rozpracowania tych zagadnień.

SUMMARY:

The author examines the question of refining crude benzoles and describes the tendency to modernising the methods used in Poland.

Otrzymanie fenolu z wody pogazowej

Inż. J. Kłosiński i Dr J. Kowalski.

W związku z coraz to większym zapotrzebowaniem fenolu i krezolu w przemyśle chemiczno-farmaceutycznym oraz w przemyśle mas plastycznych, przede wszystkim jednak w związku z dużym zapotrzebowaniem fenolu w przemyśle włókienniczym do wyrobu włókien sztucznych (jak nylon) gamid, perlon, sylon itp.), wyłoniła się konieczność zwiększenia produkcji, a tym samym i wykorzystania wszelkich możliwości produkcji fenolu w Polsce.

Produkcja fenolu oparta jest w zasadzie na trzech metodach, a mianowicie:

- 1) otrzymywanie fenolu i krezolu ze smoły koksowniczej i gazowniczej, w której znajduje się około 0,2 do 0,4% fenolu i 0,6 do 0,8% krezolu. Produkcja ta jest niewielka i np. w 1947 r. wyniosła 262 ton fenolu i 300 ton krezolu. Łącznie około 562 ton fenolu i krezolu.
- 2) otrzymywanie fenolu syntetycznego z benzeny przez poddanie go chlorowaniu, a na-

stępnie zmydleniu otrzymanego chlorobenzenu. Nad tym zagadnieniem pracuje chemiczny przemysł organiczny. Metoda ta jednak wymaga drogiej aparatury, nie wyrabianej w kraju. Kosztowna jest zwłaszcza aparatura do produkcji chloru. U uruchomienie produkcji syntetycznego fenolu nie da się skutecznie w krótkim czasie.

- 3) otrzymywanie fenolu i krezolu z wody amoniakalnej oraz wód odpadkowych, otrzymywanych w koksownictwie i gazownictwie.

Odfenolowanie wody pogazowej oraz wód odpadkowych koksowniczych.

Otrzymywana w gazowniach i koksowniach woda pogazowa (woda amoniakalna) oraz wody odpadkowe zawierają znaczne ilości fenolu, ponadto orto, meta i parakrezol, oraz wyższe fenole. Składniki te powodowały szkody w gos-

podarstwie rybnym. Pierwsze prace przy odfenolowaniu wód amoniakalnych i odpadkowych w koksowniach miały na celu wyłącznie zniszczenie fenolu w wodach odpadkowych. Stosowano do tego celu metodę bakteriologiczną, względnie niszczone fenol w wodzie metodą chemiczną, przez utlenianie tlenem z powietrza.

Z czasem przekonano się, że woda pogazowa oraz wody odpadkowe w koksowniach mogą być cennym źródłem otrzymywania wysokowartościowych produktów. W wodzie amoniakalnej i odpadkowej, których ilość wynosi w stosunku do wsadu węgla od 14—17% znajduje się około 3—6 g fenolu na litr. Przy ujęciu i przerobie całej wody amoniakalnej z większych koksowni i gazowni, można osiągnąć tą drogą około 1.000 ton fenolu rocznie. Przed wojną Anglia odfenolowywała 20%, Stany Zjednoczone 16%, Niemcy 50% swoich wód amoniakalnych.

Istnieje kilka metod otrzymywania fenoli z wód amoniakalnych, a mianowicie:

- 1) metoda ekstrakcji fenolu z wody pogazowej przy pomocy benzolu,
- 2) wymywanie fenoli przy pomocy fosforanu trójkrezyłu,
- 3) wymywanie fenoli przy pomocy innych rozpuszczalników,
- 4) otrzymywanie fenoli przez przepuszczanie przez wodę amoniakalną w specjalnej aparaturze strumienia para-powietrze (w przeciwnym kierunku, przy temp. wrzenia).
- 5) otrzymywanie fenoli z wody pogazowej przy pomocy węgla aktywnego.

Ze wszystkich w/w metod najbardziej praktycznymi okazały się ekstrakcje za pomocą rozpuszczalnika. Praktycznie zaprojektowano tu prawie wszystkie rozpuszczalniki. Zastosowanie w większej skali znalazły tylko benzol, fosforan trójkrezyłu (Triakresylphosphat), i fenosolvan. Dobry rozpuszczalnik musi odpowiadać następującym warunkom: niska cena, możliwie mała rozpuszczalność w wodzie, niska prężność pary, mała skłonność do tworzenia emulsyj, możliwie wielka różnica ciężaru właściwego w stosunku do wody, odporność na zmiany temperatury oraz odporność na działanie ługów.

a) Metoda z fosforanem trójkrezyłu ma zastosowanie głównie w takich zakładach, które nie mają do dyspozycji własnego benzolu. Należy zaznaczyć, że wprawdzie fosforan trójkrezyłu jest bardzo drogi, jednakże jego zdolność absorb-

cyjna w stosunku do fenolu jest prawie 30 razy wyższa, niż zdolność absorbcyjna benzolu.

b) W najnowszych czasach rozpowszechnił się nowy sposób odfenolowania za pomocą fenosolwanu. Zaletą jego jest duża rozpuszczalność fenoli oraz mała rozpuszczalność rozpuszczalnika w wodzie. Metoda ekstrakcji przy pomocy benzolu nie wymaga zbyt kosztownej aparatury, a wobec tego, że mamy do dyspozycji dostateczne ilości benzolu do ekstrakcji, w naszych warunkach wydaje fenol zawarty w benzolu usuwa się z tego rozpuszczalnika albo metodą destylacji, albo też przez wyługowanie.

Ponieważ wymycie fenolu z benzolu przy pomocy ługu jest prostsze w wykonaniu i daje produkty czystsze, należy uznać metodę wyługowania za bardziej wskazaną.

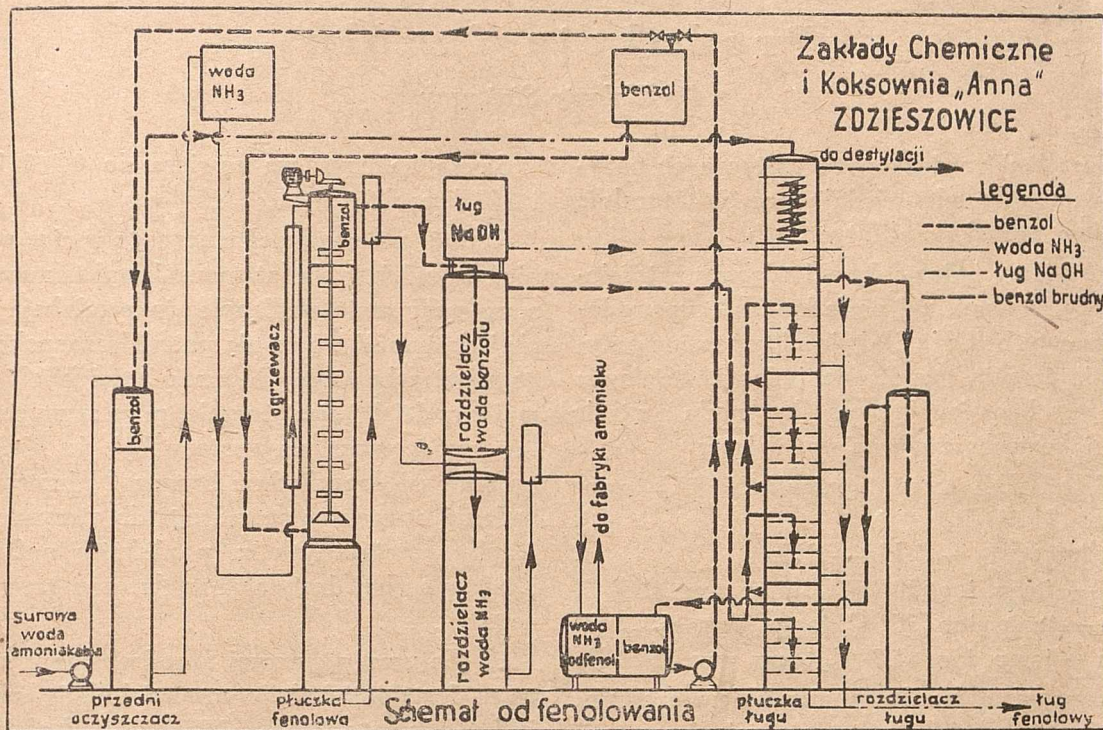
c Ekstrakcja fenolu metodą benzolową

Jeśli mamy do czynienia z roztworem fenolu w czystej wodzie, to przy użyciu 25% benzolu w stosunku do wody otrzymujemy 60% fenolu, przy 50%, 80% i dopiero przy 90% otrzymujemy 90% fenolu zawartego w wodzie. Liczby te zmieniają się znacznie pod wpływem innych składników wody amoniakalnej. Szczególniej pirydyna znacznie zwiększa efekt ekstrakcji. W praktyce dochodzi się przy 40° — 45° i 40 — 60% obiegu benzolu do 90 — 95% wymycia fenolu. Rysunek przedstawia urządzenie (metoda Stilla), które pracowało na koksowni w Zdzieszowicach od r. 1932 — 1944 r z dobrymi wynikami.

Woda amoniakalna przepływa najpierw przez oczyszczacz, w którym cienka warstwa benzolu usuwa resztki smoły z wody pogazowej. Po oczyszczeniu i podgrzaniu do 40° wprowadza się wodę amoniakalną do płuczki, gdzie miesza się ją z benzolem w stosunku 40 — 60%. Benzol, nasycony fenolem, wprowadza się do dalszej aparatury, gdzie następuje ekstrakcja fenolu przy pomocy ługu sodowego. Benzol pozbawiony fenolu wraca z powrotem do procesu. Na ług fenolowy działa się w normalny sposób dwutlenkiem węgla w celu strącenia fenoli, a wytworzony roztwór węglanu sodu regeneruje się za pomocą wapna. Całe to urządzenie włącza się przed fabryką amoniaku. Unikamy w tym wypadku strat na benzolu, gdyż rozpuszczalny benzol zostaje oddestylowany i wraz z gazem z syntniku amoniakalnym odtransportowany do płuczki benzolowej. Jako środek ekstrakcyjny może

być użyty benzol surowy o dowolnych granicach wrzenia. Najlepszym ługiem sodowym jest 20 — 28%, choć można pracować z ługiem o mocy 12—40%. Przy regeneracji sody na ług, występują straty od 20 — 25%. Proponowano regenerację ługu sodowego przez elektrolizę (metoda Zdzieszowice — Kowalski), lub wyciąganie fe-

chuje się fenole, które następnie przepuszcza się przez płuczki z ługiem sodowym. Wadą tej metody jest, że przy usuwaniu wolnego amoniaku część fenoli ulatnia się również. Ponadto musimy się zadowolić wydajnością jedynie 75%, gdyż ta ilość zostaje szybko odpędzona, a dla usunięcia pozostałości potrzebne są wielkie ilości



noli z ługu fenolowego przez rozpuszczalniki (metoda Zdzieszowice — Kowalski).

Powyższa metoda wymaga obsługi 1 robotnika na jedną zmianę. Koszt budowy urządzeń do odfenolowania wody amoniakalnej wynosił przed wojną wraz z budynkiem ok. 500.000 zł, przy przerobieniu ok. 1000 — 1500 ton węgla dziennie. Jeżeli chodzi o rentowność tego procesu, należy stwierdzić, że przy zawartości fenolu w wodzie amoniakalnej powyżej 2 g na litr odfenolowanie wód jest zupełnie opłacalne.

d) Otrzymywanie fenolu przez przepuszczanie przez wodę amoniakalną w specjalnej aparaturze strumienia parapowietrze.

Metoda ta znalazła zastosowanie tylko w Ameryce. Wodę, uwolnioną od amoniaku, dwutlenku węgla, siarkowodoru itp., pompuje się do specjalnej wieży, gdzie w temperaturze ok. 100° przy pomocy pary i powietrza wydmu-

i stale powtarzająca się cyrkulacja gazów. Zaletą tej metody jest możliwość równoczesnego otrzymywania pirydyny.

e) Metodę odfenolowania za pomocą węgla aktywnego powinno się stosować wtedy, gdy jest konieczność całkowitego oczyszczenia wody pogazowej z fenolu, gdyż otrzymuje się wydajność 99%. Wadą jej jest konieczność wydobycia fenoli z węgla aktywnego oraz zużywanie się samego węgla.

W chwili obecnej czynną jest jedna aparatura do odfenolowywania wód pogazowych w koksowni huty Bobrek, uruchomiona w czerwcu 1947 r. Należy wspomnieć, że Koksochemia przystąpiła do odbudowy aparatury do odfenolowania wód w koksowni Anna w Zdzieszowicach, która będzie uruchomiona wraz z koksownią w r. 1949.

Poza tym Warsztaty Budowy Aparatury Koksochemicznej „Wabak” Zjedn. Przem. Kokso-

chemicznego — w Gliwicach, posiadają w budowie aparatury do odfenolowania wód dla koksowni „Makoszowy“, „Knurów“ i „Zaborze“. W ten sposób będą wyzyskane wody pogazowe na tych koksowniach, przez co produkcja cennego surowca, jakim jest fenol i krezol, znacznie się powiększy.

SUMMARY:

The authors describe the methods of dephenolization of ammoniacal liquors by means of solvents extraction, especially the method of benzol extraction used in Poland.

At present only one dephenolization plant is active in Poland, the building of several ones is being planned.

Produkcja fenolu

Dr Walenty Stateczny.

Wodorotlenki związków aromatycznych nazywamy fenolami; odpowiadają one strukturalnie alkoholom związków alifatycznych.

Rozróżniamy jedno-, dwu- i więcej wartościowe fenole, zależnie od posiadanych grup wodorotlenowych (OH). Najwięcej w naszym przypadku interesują nas fenole jednowartościowe: fenol i jego homologi krezole i ksylenole, a z tych znowu jako technicznie najważniejsze:

fenol C_6H_5OH , temp. topnienia $40,90^\circ C$, temp. wrzenia $181,30^\circ C$);

i krezole $CH_3 - C_6H_4 - OH$:

orto — temp. top. $30,75^\circ C$, temp. wrz. $188^\circ C$,

para — temp. top. $36^\circ C$, temp. wrz. $199,5^\circ C$,

meta — temp. top. $11,8^\circ C$, temp. wrz. $200^\circ C$).

W przyrodzie fenole są zjawiskiem częstym, powstają przy fizjologicznej przemianie materii oraz przy rozkładach pirogenetycznych związków organicznych.

Niska zawartość fenoli w produktach fizjologicznej przemiany materii nie pozwoliła na racjonalne ich wyodrębnienie, pozostało zatem jedynie do niedawna źródło dla fenoli: pochodne pirogenetycznego rozkładu związków organicznych, w naszym wypadku sucha destylacja węgla. Smoły koksownicze, pogazowe, generatorowe i wyltewne oraz wody odpadkowe z koksowni, gazowni i generatorów zawierają znaczne ilości fenoli, które ekstrahowane racjonalnymi metodami, dają nam fenol i krezole do dalszej przeróbki chemicznej.

Zawartość fenoli w smołach zależna jest od rodzaju węgla, poddanego suchej destylacji i od temperatury, w której destylacja ta się odbywa. Im wyższa temperatura stosowana jest przy koksowaniu, tym mniejsze ilości fenoli zawiera smoła. Otrzymujemy np. 8 — 10% smoły wyltewnej przy temperaturze koksowania około $650^\circ C$, z zawartością 25 — 35% fenoli, fenolu czystego zaś do 1%, krezoli 1 — 2%.

Smoła koksownicza zawiera do 0,4% fenolu i 1% krezoli.

Rozwój przemysłu chemicznego w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat spowodował tak poważne zapotrzebowanie na fenole, że produkcja z suchej destylacji węgla nie potrafiła zaspokoić tego zapotrzebowania. Ogromne ilości fenoli otrzymujemy dzisiaj syntetycznie, przy czym produktem wyjściowym do syntezy był do niedawna produkt węglpochodny: benzen. Najnowsze zaś badania otworzyły nam drogę do otrzymywania fenoli syntetycznych z produktów naftowych i gazów suchej destylacji węgla oraz gazu ziemnego.

1. Ze smoły surowej wyodrębniamy za pomocą destylacji frakcjonowanej frakcję tzw. oleju karbolowego ($170 - 210^\circ 90\%$). Z oleju tego ekstrahujemy (ługuujemy) rozcieńczonym ługiem sodowym fenole, które, wiążąc się z ługiem, dają fenolany (np. $C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$) rozpuszczalne w wodzie. Fenolany zawierają zanieczyszczenia w postaci olejów neutralnych, zasad pirydynowych itp., które oddzielamy przez wygotowywanie (tzw. klarowanie) parą wodną w próżni w aparatach specjalnych (warzelnikach). Po wyklarowaniu poddajemy fenolany działaniu (saturacja) dwutlenku węgla (CO_2), który otrzymujemy przy wypalaniu wapna z kamienia wapiennego w piecach wapiennych ($CaCO_3 + C + O_2 = CaO + 2CO_2$).

Produktami tej reakcji są fenole i roztwór sody (np. $2C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O = 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$). Ponieważ do ługowania dalszych ilości oleju karbolowego potrzebny jest ług sodowy, zamieniamy otrzymany przy saturacji roztwór sody, gotując go z mlekiem wapiennym (kaustyfikacja) na ług sodowy i węglan wapnia ($Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH$).

Mleko wapienne otrzymujemy przy gaszeniu wodą wapna z pieca wapiennego ($CaO + H_2O =$

= $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Surowe fenole z saturacji poddajemy destylacji frakcjonującej, której wynikiem są: fenol, tzw. kwas karbolowy krystaliczny o temp. krzepnięcia $40,5^\circ \text{C}$, orto-krezol o temp. krzepn. $29 - 31^\circ \text{C}$, meta-krezol o zawartości 60% meta oraz mieszanina wszystkich trzech krezoli, tzw. trójkrezol.

2. Węgiel wsadowy w gazowniach i koksowniach zawiera ok. 10% wody, która przy suchej destylacji uchodzi z gazami, skrapla się razem ze smołą w aparaturze kondensacyjnej i zostaje wydzielona ze smoły. Poza tym powstają małe ilości wody przy rozkładzie węgla w czasie suchej destylacji. Woda rozpuszcza znaczne ilości fenoli (2 — 3 g/l, przeważnie fenolu i krezoli).

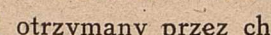
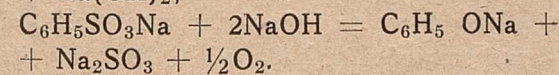
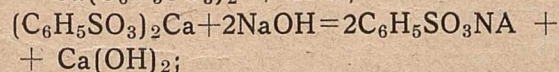
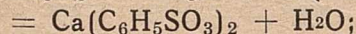
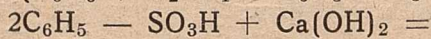
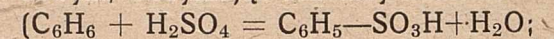
Na 1000 t węgla wsadowego otrzymuje się 80 — 120 m³ wody odpadkowej.

Fenole wymywamy z wody odpadkowej benzolem, z benzolu zaś wydzielamy je ługiem sodowym, otrzymując fenolany sodowe, z którymi postępujemy jak pod 1.

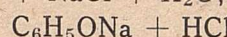
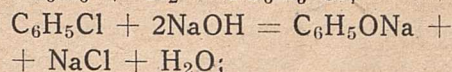
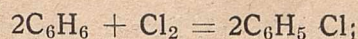
Wg. innej metody unika się wymywania fenoli z wody benzolem, a oddestylowuje wprost z wody i rozpuszcza w ługu sodowym. Jednak tak olbrzymie ilości wody wymagają wielkich ilości ciepła, tak że metoda pierwsza wydaje się racjonalniejszą.

3. Wielkiego zapotrzebowania na fenole w przemyśle chemicznym nie udało się zaspokoić wydobyciem ze smół i wód odpadkowych. Zaczęto wytwarzać fenole syntetyczne. Nie wszystkie metody syntezy fenoli, których jest bardzo dużo, nadają się do produkcji na skalę fabryczną. Prawie wszystkie jednak używają benzenu i toluenu jako produktów wyjściowych:

a) benzen wzgl. toluen poddaje się sulfonowaniu, sulfokwasy stapia stałym ługiem sodowym, otrzymując fenolany sodowe.



b) otrzymany przez chlorowanie benzenu gazem chlorowym chlorobenzen zmydlamy rozcieńczonym ługiem sodowym na fenolan. Przez zobojętnienie fenolanu sodowego chlorowodorem otrzymujemy fenol, który oczyścimy za pomocą destylacji.



c) Ostatnio wyłoniła się praktyczna metoda otrzymania fenolu z chlorobenzenu przez kataliczną hydrolizę parą wodną, do której jako katalizatory nadają się tlenki glinu, toru, tytanu, cyrkonu, wolframu, tak samo jak silicagel (hydroliza wykonywana jest sposobem ciągłym w temp. 350°C pod ciśnieniem 280 atm.)



d) Benzen i toluen służą nie tylko do produkcji fenoli; cały szereg innych gałęzi przemysłowych używa ich, jako surowców podstawowych. Nie wystarczają zatem ilości, otrzymywane z węglpochodnych. Poddawano więc pirolitycznemu (cracking) działaniu wysokowrzące składniki ropy naftowej. Zapotrzebowanie na związki aromatyczne wzrastało z roku na rok, tak, że zaczęto szukać nowych źródeł. Rozwijano więc znane syntezy, odnajdywano nowe drogi, opracowano nowe metody syntetyczne, dające się zastosować na wielką skalę. Przewodniczyli na tych drogach badacze: Fischer, Stanley, Nash i inni. Ich prace pozwoliły na rozwinięcie syntezy związków aromatycznych z metanu i jego homologów, etylenu i innych, a przede wszystkim z acetylenu. Gaz węglowy, gaz ziemny oraz karbid zaopatrują nas w produkty wyjściowe do powyższej syntezy w dostatecznej ilości.

Fenole potrzebne są do fabrykacji całego szeregu środków dezynfekcyjnych (acidum carbolicum liquefactum, creoline, lyzol itd.). Przemysł farmaceutyczny opiera się w dużej mierze na kwasach karbolowych (kwas salicylowy i pochodne, jodokrezole). Kwasy karbolowe służą do wyrobu syntetycznych pachnideł, materiałów wybuchowych (kwas pikrynowy, krezylit), barwników i garbników. Największe jednak znaczenie posiadają kwasy karbolowe w przemyśle mas plastycznych, bakelitów, które ze względu na swoje właściwości izolacyjne (złe przewodniki ciepła i prądu elektrycznego) są wprost idealnym surowcem w przemyśle elektrotechnicznym, a ze względu na piękny wygląd służą do wyrobu galanterii oraz szlachetnych lakierów. Bakelity otrzymuje się przez kondensację fenoli z formaliną za pomocą katalizatorów.

Przemysł chemiczny w Polsce, zaspakajał przed wojną swoje zapotrzebowanie na fenole wyłącznie ze smoły węglowej. Poniżej podaje się zestawienie produkcji fenoli w Polsce przed wojną, podczas okupacji, po wojnie oraz wg planu 10-letniego:

	1938	1939	1943	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1958
Ze smoły	1092	1131	1107	100	356	420	455	620	690	1460
Z wód koksown.						14	32	32	96	350
Razem:	1092	1131	1107	100	356	434	487	652	786	1810

Z powodu rabunkowej gospodarki w przemyśle koksowniczym w czasie okupacji, objęliśmy po wojnie koksownie silnie zużyte, kilka koksowni zostało zdemontowanych, tak że produkcja smoły w stosunku do roku 1944 (73.000 t) spadła bardzo znacznie (w roku 1945—34.000 t). Gwałtowne zapotrzebowanie koksu w hutnictwie zmusiło koksownie do forsownego koksowania, co spowodowało znaczne zmniejszenie się zawartości fenoli w smole surowej.

Zacząto wprowadzić po wojnie naprawiać wyrażone w czasie okupacji i działań wojennych szkody, mimo to upływie jeszcze kilka lat, nim osiągniemy przedwojenną produkcję fenoli. Nawet przewidziana w planie dziesięcioletnim rozbudowa przemysłu koksowniczego i gazowniczego nie pokryje zapotrzebowania przemysłu organicznego na fenole, bo już w 1950 r. zapotrzebowanie na sam fenol krystaliczny przewidziane jest na 2000 t.

Rzecz prosta, że Polska już dzisiaj przygotowuje na wielką skalę produkcję fenoli drogą syntetyczną. Które zaś metody syntezy wybiorą poszczególne zakłady chemiczne, pokaże nam najbliższa przyszłość.

SUMMARY:

Methods of phenols production and their application are described as well as the origin of raw material used. Short history of phenols production and their output is mentioned.

Elektrody Węglowe

Inż. Nowak Karol

Wszelkiego typu elektrody węglowe należą do grupy sztucznych węgli, to jest substancji otrzymanych z bezpostaciowego, lub grafitowego węgla związanego przy pomocy odpowiednich materiałów, uformowanego, a następnie poddanego działaniu wyższych temperatur w środowisku wolnym od tlenu (powietrza).

Do grupy sztucznych węgli zaliczamy:

- a) Elektrody do celów elektrotermicznych i elektrochemicznych
- b) Węgłe do ogniw galwanicznych
- c) Węgłe do lamp łukowych
- d) Szczotki węglowe, kontakty stykowe i szlifujące
- e) Węgłe mikrofonowe
- f) Pręty i płyty do elektrycznego spawania
- g) Pierścienie uszczelniające do turbin parowych i wirówek
- h) Materiały samosmarne, jak również trące
- i) Sztuczne kamienie węglowe, budowlane
- j) Sztuczne kamienie węglowe, kwaso- i -ługo odporne

- k) Tygłe do topienia
- l) Węgłe sączące (filtry)
- ł) Kity
- m) Inne

Zastosowanie sztucznych węgli jest bardzo szerokie z uwagi na ich specjalne własności jak: a) wielka odporność na czynniki chemiczne, b) duże przewodnictwo elektryczne, c) wytrzymałość na wysokie temperatury w atmosferze bez-tlenowej.

Własności te w zależności od wymagań możemy zmieniać w większym lub mniejszym stopniu, jak również nadawać im z góry żądane dodatkowe cechy.

Z uwagi na duże znaczenie przemysłu elektrod węglowych w życiu gospodarczym państwa warto wspomnieć słów kilka o ich historycznym rozwoju.

Początkiem jest rok 1810, wtedy to bowiem Davy wytworzył łuk elektryczny pomiędzy dwoma węglami drzewnymi. W roku 1844 Foucault zastosował do tego celu pręty wycięte z koksu retortowego.

W roku 1842 Bunsen skonstruował pierwsze ogniwo elektryczne z elektrodą węglową. Dr. Albert Lessing założył w roku 1872 pierwszą fabrykę elektrod węglowych w Norymberdze, Największą fabryką elektrod w Europie były Zakłady „Plania“ w Raciborzu.

Girard i Street w roku 1893, zaś Acheson w roku 1895 przeprowadzili przemiany węgla bezpostaciowego w grafit przez ogrzanie w piecu elektrycznym. Pierwsze piece o łuku elektrycznym miały elektrody wyłącznie z węgla bezpostaciowego, jednak dalszy rozwój pieców łukowych i połączone z tym ciągle ich powiększanie doprowadziło do przemysłowego zastosowania elektrod grafitowych.

Te dwa rodzaje elektrod mają głównie zastosowanie do wytapiania stali.

Elektrody ciągłe Soederberga utrzymały się z małymi wyjątkami tylko w krajach północnych w przemyśle stalowym, dzisiaj są używane przede wszystkim w przemyśle metalurgicznym i chemicznym.

Po tym krótkim wstępie, omówimy poszczególne rodzaje elektrod z punktu widzenia ich produkcji, wytrzymałości, jakości itp.

Bezpostaciowe elektrody węglowe

Materiałem zasadniczym do wyrobu bezpostaciowych elektrod węglowych jest antracyt i wysoko wartościowy koks. Te surowce najpierw rozdrabnia się, żarzy w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza, a następnie miele się na ziarna odpowiedniej wielkości.

Przez wyżarzanie usuwa się wilgoć i lotne składniki. Zmieloną masę miesza się odpowiednio ze specjalnymi smołami preparowanymi, które służą jako środek łączący (sklejający), po czym tak przygotowanej masie nadaje się odpowiednie kształty przy pomocy wysokiego ciśnienia w prasach hydraulicznych, albo przez ubijanie.

W ten sposób wykonane, tak zwane elektrody zielone wypala się w piecach bez dostępu powietrza, co trwa 3 tygodnie, przy czym materiały wiążące częściowo się spiekają (koksują), częściowo zaś ulatniają. Wypalone elektrody wyrównuje się następnie na powierzchni i wytacza na końcach odpowiednie gwinty lub inne urządzenia do połączenia pojedynczych elektrod. Najodpowiedniejsze są gwinty stożkowe,

wykonane w ten sposób, że na jednym końcu elektrody jest gwint czopowy, a na drugim końcu odpowiednio dopasowany gwint kielichowy, przez co uzyskuje się dokładnie dopasowane połączenia. Jediną wadą tego połączenia jest zmniejszanie przekroju elektrody w tym miejscu — co powoduje łamanie się i nieużyteczność elektrod.

Elektrody grafitowe

Do wyrobu elektrod grafitowych używa się grafitu wytworzonego sztucznie na drodze elektrycznej, posiada on mały opór i mało popiołu, wskutek czego jest lepszy niż grafit naturalny.

Najlepszym materiałem do wyrobu elektrod grafitowych okazały się wysoko wartościowe koksy, których wyrób dostosowano do tego celu.

Koksy te, odpowiednio rozdrobnione, miesza się dokładnie z właściwymi środkami wiążącymi i tlenkami metali w mieszalnikach i gniotownikach, podobnie jak przy elektrodach węglowych, poczym nadaje im się żądany kształt pod wysokim ciśnieniem w prasach hydraulicznych. Elektrody te wypala się ostatecznie w elektrycznych piecach oporowych, bez dostępu powietrza, do temperatury około 2500⁰, przy czym bezpostaciowy węgiel pod wpływem tlenków metali, działających jako katalizator, zamienia się na grafit elektryczny. Grafitowanie jest zatem przemianą bezpostaciowego węgla na drobnokrystaliczny, czyli skoordynowaniem nieregularnie uszeregowanych atomów węgla w silny zespół kryształów grafitu.

W grafitowej elektrodzie zostają wszystkie czynniki wiążące przemienione w grafit, przez co osiąga się jednolity grafitowy zespół.

Po wykonaniu grafitowania, obrabia się elektrody grafitowe, nacinając odpowiednie gwinty dla połączenia pojedynczych części.

Chemiczne i fizyczne właściwości elektrod węglowych i grafitowych

Jasnym jest, że całkowite zgrafitowanie, jak również własności fizyczne i chemiczne elektrod czy to węglowych czy grafitowych zależą od użycia nierównowartościowych surowców, bo gdy zawartość popiołu w elektrodach węglowych jest 2,5 do 11%, to w elektrodach grafitowych dochodzi zaledwie do 1,5%. Popiół ten składa się z tlenków Si, Fe, Al, Ca i Mg. Elektrody gra-

fitowe zawierają oprócz tego około 2% SiC. powstałego w procesie grafityzacji.

Zawartość S w elektrodach węglowych wynosi 1,2%, a w elektrodach grafitowych najwyżej 0,2%. Wartości fizyczne uwidocznione są na tablicy I.

	Elektrody węglowe	Elektrody grafitowe
Rzeczywisty cięż. gat.	1,80 2,05 g/cm ³	2,21—2,23 g/cm ³
Pozorny „ „	1,45—1,60 g/cm ³	1,55—1,70 g/cm ³
Wytrzymałość na ciągnięcie w kierunku długości w kg/cm ²	70—100	60—75
Popiół	2,5—11%	0,5 1,5%
Opór właściwy w Ohm mm ² /m	40—100	8—20
Ciepło właściwe przy 100° . . .	0,20	0,30
Współczynnik wydłużenia	0,000004	0,000003
Zużycie w kg na 1000 KWh w piecu stalowym	10—30	7—8
Początek utleniania na powietrzu	400°	ponyżej 500°
Twardość w skali Mohs'a	3—5	1
cena przedwojenna za 100 kg w markach niemieckich .	33	170 200

Z zestawionych liczb tabl. I. wynika, że najważniejszą różnicą pomiędzy elektrodami węglowymi i grafitowymi jest opór właściwy przewodzenia, wynoszący w elektrodach grafitowych zaledwie $\frac{1}{5}$ oporu elektrod węglowych przy tym samym przekroju, wskutek czego mniejszy jest też u nich opór w ohm'ach i straty w joule'ach, a przy równym obciążeniu w amperach na przekrój występują o wiele wyższe straty w Joule'ach przy węglu, aniżeli przy graficie.

Ponieważ także wysokość temperatury na początku utleniania tak przy elektrodach węglowych, jak i grafitowych jest różna i wywiera wpływ, więc jako obciążenie w amperach można przyjąć wg Kriza

4 — 8 Amp/cm² dla węgla
15—30 „ dla grafitu

według Bliemeistera

5 — 10 Amp/cm² dla węgla
15—25 „ dla grafitu

Prąd nie przepływa równomiernie przez cały przekrój przewodnika, lecz gęstość jego jest większa na obwodzie przewodnika, co w elektrotechnice nazywa się zjawiskiem naskórkowym. Przy wzrastającym przekroju elektrody obwód będzie stosunkowo więcej obciążony, dlatego też powinno się przy obliczaniu całego przekroju elektrody brać mniejsze obciążenie, ażeby unikać przeciążenia części obwodowej. Wartości oporowe dla elektrod węglowych i grafitowych przy różnych temperaturach są

także nierównomierne; okazuje się, że w graficie jest początkowo opór mały, najmniejszy między 600—800°, po czym zaczyna się podnosić, powodując dalsze straty w joule'ach i jako dalsze następstwo, podwyższenie temperatury. Ponieważ jednak przewodnictwo w elektrodach grafitowych jest bardzo wysokie, więc nie należy się obawiać zbytniego podniesienia temperatury, chyba wówczas, gdy jej przekrój jest przeciążony. Jednak łatwość przewodzenia w elektrodach grafitowych ma także i złą stronę; elektrody grafitowe mają większe straty cieplne w tych częściach, które wystają ponad pokrywę pieca.

Inaczej ma się sprawa przy elektrodach węglowych, w których opór w ohmach jest mniejszy, przy wzrastającej temperaturze, w którym to przypadku prąd płynie silniej w cieplej, wewnętrznej części elektrody, a nie zimnym jej obwozem. Różnica temperatury powstaje z powodu nierównomiernego przewodzenia prądu w części zewnętrznej w porównaniu z częścią wewnętrzną elektrody, przy czym lepsze przewodnictwo prądu w środkowej części elektrody węglowej pozwala pominąć zjawiska naskórkowe. Nierównomierne przewodzenie prądu w zewnętrznej i wewnętrznej części elektrody węglowej powoduje zatem rozgrzewanie i zwiększenie objętości wewnętrznej elektrody i w następstwie pęknięcie części zewnętrznej, a nawet urywanie elektrod, które wskutek tego stają się nieużyteczne. Z tego też powodu należy przyjmować przy obliczaniu mniejszą ilość prądu na 1 cm² przy zwiększającym się przekroju elektrody, bo przy przeciążeniu elektroda rozgrzewa się nawet do czerwoności, wywołując za wielkie zużycie prądu, a może się nawet spalić przy silniejszym utlenianiu. Niebezpieczne są zwłaszcza miejsca połączenia elektrod, gdzie wskutek nie szczelności w jednej części przekroju następuje większe natężenie prądu na 1 cm² w innych częściach, co powoduje miejscowe wytwarzanie łuku świetlnego i przepalanie miejsca połączenia. Zdarza się to częściej przy elektrodach węglowych, które mają materiał chropowaty, nie dający się tak gładko obrobić na połączeniach, jak elektrody grafitowe; chcąc być pewnym dobrego i szczelnego połączenia, używa się kitu grafitowego.

Zużycie elektrod węglowych i grafitowych

Zużycie elektrod można obliczyć albo na tonę wytopionej stali, albo też na 1000 KWh zużytego prądu. Dokładniejsze jest obliczanie na zużycie

prądu, ponieważ różnice w zużyciu elektrod, wywołane przez różne sposoby pracy, mogą być dosyć wielkie. Zużycie elektrod węglowych przy wsadzie stałym wynosi 10 — 30 kg/t, a przy wsadzie płynnym średnio 6 kg/t. Biorąc za podstawę zużycie prądu, można przyjąć, że średnie zużycie elektrod grafitowych wynosi około połowy zużycia elektrod węglowych.

Porównanie elektrod węglowych z grafitowymi.

Przy porównywaniu cen elektrod okazuje się, że elektrody grafitowe są pięć razy droższe od węglowych. Jeśli jednak wziąć pod uwagę, że zużycie elektrod grafitowych na 1/t stali jest dwa razy mniejsze niż węglowych, to okaże się że różnica cen jest tylko dwa razy wyższa. Elektrody grafitowe coraz więcej są używane, zwłaszcza w przemyśle stali elektrycznej, gdzie dla potrzeby większych wsadów, dochodzących do 20 t i wyżej, buduje się coraz większe piece. Doprowadzenie prądu do tych pieców jest tak wielkie, że przekrój elektrod węglowych musiałby być także odpowiednio wielki. Producenci elektrod węglowych, chcąc dostosować się do tych wymogów, produkują już elektrody o \varnothing 2000 mm i wyżej, elektrody te jednak tak ze względów gospodarczych jak i ruchowych mają swoje wady: utrudniony przewóz z powodu większego ciężaru, a przede wszystkim manipulacja przy zakładaniu uchwytów do pieców i łączeniu, co wymaga specjalnych urządzeń. W przeciwieństwie do tego elektrody grafitowe mają przekrój o wiele mniejszy, są zatem lżejsze i łatwiejsze w użyciu. Zalety te, mimo wyższej ceny, wprowadzają ją w użycie przy wielkich piecach, gdzie cena elektrod odgrywa mniej ważną rolę, a także chętnie zastosowuje się ją do mniejszych pieców nawet niżej 1000 kg wsadu z powodu łatwości manipulacji i pewności szczelnego połączenia poszczególnych kawałków.

Z porównania tego wynika, że tanich elektrod węglowych używa się chętniej dla pieców o średniej pojemności, a elektrod grafitowych, przeważnie dla pieców o wielkiej pojemności.

Łączenie elektrod.

Elektrody dla pieców stali elektrycznej wyrabia się w długościach 1,5 — 2 m; muszą one posiadać dla ciągłości w używaniu urządzenia do łączenia. Urządzenia takie mogą być różnie wykonane i przy okrągłym przekroju elektrody ma-

ją zasadniczo kształt cylindryczny albo stożkowy. Początkowo używano tylko przekroju cylindrycznego. W tym celu wytaczano na obydwóch końcach elektrody, cylindryczne gwinty kielichowe i wkręcano w nie cylindryczny „nipel”, w ten sposób łączono pojedyncze elektrody w dłuższy przewód.

Połączenie musi być zrobione bardzo starannie, bo to jest miejsce, gdzie może najłatwiej nastąpić złamanie, poza tym bardzo dokładnie dopasowane, by przez luźne dopasowanie nie stworzyć możliwości wytworzenia się łuku świetlnego i przepalania przewodu elektrod w najslabszym miejscu. Dla uzyskania jak najdokładniejszego połączenia elektrod używa się kitu elektrodowego. Przy elektrodach o większym przekroju używa się połączenia stożkowego, które wykonane jest w ten sposób, że na jednym końcu elektrody wytacza się gwint na stożkowym kielichu, podczas gdy na drugim końcu wytacza się odpowiedni gwint na stożkowym czopie, które to połączenie jest o wiele silniejsze i daje rękojme dokładnego i szczelnego dopasowania.

Łączenie elektrod przeprowadza się w ten sposób, że przy pomocy windy wyciąga się z pieca krótszy kawałek elektrody, umocowuje się odpowiednio, względnie wstawia w odpowiedni otwór w ziemi, gwint na czopie jak i w kielichu, czyści się prądem ściśniętego powietrza, po czym jeden i drugi gwint smaruje się dokładnie specjalnym kitem. Trzymając jedną część w ścisłkach, wkręca się drugą część ostrożnie, by nie uszkodzić gwintu, tak długo aż nastąpi dokładne połączenie i szczelinami wyjdzie zbyteczna część kitu.

Po skręceniu elektrod należy poczekać jakiś czas, żeby kit wysechł i był na tyle twardy, żeby przy dalszej pracy nie nastąpiło rozluźnienie. Przy przewożeniu i łączeniu elektrod używa się także żelaznych, z odpowiednim gwintem wykonanych nipli kielichowych i czopowych, a przy bardzo grubych elektrodach także odpowiednich opasek.

Elektrody Soederberga.

Elektrody te nie nadają się nadzwyczajnie do produkcji stali na drodze elektrycznej, jednak tu i ówdzie są używane. Zaletą ich, w stosunku do elektrod w kawałkach jest to, że tworzą ciągłość i nie mając połączeń niplowych, nie są narażone na złamanie. Różnica tej elektrody od zwykłych wypalanych polega na tym, że elektro-

cia Soederberga w miarę spalania się w piecu jest przedłużana świeżym materiałem ubijanym i wypalonym nad piecem elektrycznym. Często jednak, gdy nie można tego przedłużenia wykonać nad piecem, robi się przedłużanie na innym miejscu z takiego samego materiału, jak elektrody węglowe w cylindrze blaszanym. Masę elektrodową układa się w cylindrze z blachy żelaznej o grub. 2 mm, który jest na swojej wewnętrznej powierzchni usztywniony podłużnymi pasami, symetrycznie przyspawanymi. Te pasy blaszane są od strony wewnętrznej cylindra ponacinane i powyginane, co daje możliwość lepszego wymieszania i wiązania się masy. W ten sposób wykonana elektroda zostaje wypalona przez przepływ prądu elektrycznego i ciepłotę pieca, przy czym materiał, wiążący elektrody w części wystającej do środka pieca, koksuje się, a pary smoły ulatniają się i uchodzą przez podziurkowaną osłonę blaszaną. Przy dalszym ubijaniu elektrody krótki płaszcz blaszany musi być przedłużony przez przyspawanie nowego kawałka cylindra. Zużycie tych elektrod jest mniej więcej takie samo, jak elektrod wypalanych. Chociaż koszty na 1 t. wyprodukowanej stali są nieco mniejsze, jak przy elektrodach z kawałków, tych ostatnich używa się chętniej przy produkcji stali elektrycznej.

Elektrody w kawałkach z płaszczem blaszanym

Do połączenia pojedynczych kawałków elektrod nadają się także dobrze przylegające płaszcze blaszane, których koszt pokrywa się przez zmniejszanie spalania się elektrod. Korzyść używania tego połączenia wypływa po pierwsze stąd,

że przy niedokładnym uszczelnieniu elektrod tworzy ono zabezpieczenie przeciw spalaniu się wystającej z pieca części elektrody, po wtóre tworzy dokładniejsze połączenie dla przepływu prądu. Jednak należy uważać, żeby to połączenie miało gładki styk między napinaczem i osłoną elektrody, w przeciwnym razie na miejscach niestykających się powstają lokalne łuki świetlne, które stapiają osłonę i powodują przerwy w ruchu, co można usunąć przez przyspawanie do napinacza elektrod cienkiej blaszki miedzianej. Należy jednak nadmienić, że złą stroną tego połączenia jest nierówne spalanie się blaszanej osłony, tworzenie się zębów i rozszerzanie na końcu, co powoduje trudności przy wyciąganiu elektrody przez otwory chłodzące; wada ta jednak nie ma z naczenia wobec wyżej wspomnianych korzyści.

Z uwagi na obszerność tematu, nie jest możliwym podać w krótkim opisie szeregu wiadomości o elektrodach węglowych, dlatego też omówiono tylko niektóre dane bardziej charakterystyczne, zasadnicze dla tego przemysłu w Polsce.

Literatura:

Enzyklopedie der Technischen Chemie — Prof. Dr. Fritz Ullmann

Kuenstliche Kohlen — Prof. Dr. K. Arndt.

Die Elektrischen Oefen — Wilhelm Borchers

Bluechers Auskunftsbuch — Dr. Otto Lange

Zentralblatt der Heutten und Walzwerke.

SUMMARY:

Description of the production of amorphous coal and graphite electrodes, comparison of their properties and use as well as the problem of electrode connection.

Sadza jako produkt techniczny

Inż. Jan Basiak i Inż. Tadeusz Niewiadomski

Sadza jest jednym z tych produktów, który był znany i stosowany od najdawniejszych czasów (jako czarny barwnik), jednak jako produkt techniczny wszedł na rynek dość późno. W miarę postępu cywilizacji zapotrzebowanie na sadzę wzrastało. Wydobywano ją początkowo z kanałów kominowych, palenisk domowych, później z przewodów kominów fabrycznych. Produkowano również sadzę z żywicy i drzew żywiczych.

Wszystkie te sadze jednak były dalekie od jakości obecnie produkowanych. Pierwszą produkcję na skalę fabryczną rozpoczęto w Ameryce w roku 1864, przyczem produkowano tam sadzę opartą na gazie sztucznym wyłącznie do celów drukarskich.

Ponieważ Stany Zjednoczone posiadały duże ilości gazu ziemnego, dla którego szukano zastosowania, użyto go między innymi do produkcji sadzy. W kilka lat później, bo w roku 1872 pow-

stała w New Cumberland West Virginia, pierwsza fabryka sadzy oparta na tym gazie — jako surowcu.

Druga fabryka, oparta na gazie ziemnym, powstała w Saxen obok Pittsburga o produkcji nie przekraczającej 124 kg dziennie.

Od tego czasu zaczyna powstawać coraz więcej fabryk sadzy w oparciu o gaz ziemny. Cena tej sadzy ze względu na taniość surowca, znajdującego się w odludnych okolicach i nie mającego zastosowania, była bardzo niska i bezkonkurencyjna.

W roku 1892 powstają pierwsze fabryki oparte na metodzie kanałowej (Channel process), którą to metodą do dzisiejszego dnia produkuje się 90% sadzy w Ameryce.

Rozwijający się przemysł gumowy, zaczął poszukiwania odpowiednich wypełniaczy. W 1912 roku poczyniono pierwsze próby zastosowania sadzy do mieszanek gumowych. W roku 1915 stosuje się sadzę już jako wypełniacz do produkcji opon samochodowych, rugując tym samym dotychczasowe wypełniacze, jak tlenek cynku, tlenek magnezu i kaolin szlamowany. Przybywa wobec tego nowy konsument, zużywający duże ilości sadzy (ok. 90% całkowitej produkcji).

Od tej chwili zaczyna się właściwy rozwój przemysłu produkcji sadzy, gdyż w miarę rozwoju motoryzacji zapotrzebowanie na sadzę w całym świecie staje się coraz to większe.

W roku 1919 pracuje w U.S.A 37 fabryk sadzy, dając łączną produkcję 23.300 ton, a w roku 1934 Stany Zjednoczone posiadają już 50 fabryk o łącznej produkcji 149 tys. ton, zużywając do tego celu 6,5 miliarda m³ gazu ziemnego.

Stany Zjednoczone opanowują rynek światowy i do roku 1937 zaspakajają go w 92%.

W tym czasie zaczynają również powstawać fabryki sadzy w innych krajach. W Rumunii w roku 1935 uruchomiono w Hedias fabrykę sadzy opartą na gazie ziemnym (metoda kanałowa). W tym samym czasie zaczynają produkcję sadzy w Japonii i Z.S.R.R. Od roku 1937 Europa środkowa zaczyna zajmować się również problemami produkcji sadzy. Poszukuje się odpowiedniego surowca — aby móc konkurować z sadzą amerykańską. Powstają fabryki sadzy lampowej w Niemczech (Wegelin) i w Anglii dla wyrobu farb drukarskich.

W Polsce powstają małe fabryki sadzy płomiennej w Łodzi, Hajnówce i na Górnym Śląsku, a w Borystawiu pierwsza fabryka sadzy gazowej, oparta na gazie ziemnym.

W związku z przewidywaną wojną i olbrzymim wzrostem motoryzacji przemysł niemiecki musiał we własnym zakresie zaspokoić zwiększające się zapotrzebowanie sadzy. Użył on do produkcji sadzy w głównej mierze gaz koksowniczy i węglowodory, jak naftalen, olej antracenyowy i antracen odpadkowy jako surowce.

W roku 1938 produkowano już w Niemczech ok. 15 tys. ton różnych gatunków sadzy. Pod koniec wojny produkcja sadzy w Niemczech osiągnęła 48,5 tys. ton rocznie. W porównaniu z tymi cyframi produkcja amerykańska od roku 1938 do 1944 wzrosła z 228 tys. ton do 462 tys. ton rocznie.

Sadza, będąca jedną z najdrobniejszych postaci czystego węgla i mająca wielką odporność na działanie czynników chemicznych, jak również dużą siłę krycia przy równoczesnym głęboko czarnym zabarwieniu, znalazła wiele zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu.

Poza przemysłem gumowym, który jest głównym konsumentem sadzy, używa się jej obecnie do wyrobu farb, lakierów, tuszów, czernideł, taśm do maszyn do pisania, kalek itp.

Oprócz tego stosuje się sadzę, jako wypełniacz do mas plastycznych i bakielitów, do mas woduszczelniających, wykładzin odpornych na działania chemiczne, wreszcie do wyrobu węgielków, elektrod, baterii elektrycznych itp.

Otrzymuje się ją przez spalanie gazu ziemnego, albo gazu koksowniczego, karboryzowanego węglowodorami aromatycznymi, względnie przez spalanie olejów smołowcowych. Ponadto otrzymuje się sadzę przez termiczny rozkład węglowodorów gazowych, lub acetyleny. Sadzę wybuchową otrzymuje się z acetyleny przez eksplozję pod ciśnieniem. Jako poboczny produkt przy innych fabrykacjach otrzymuje się sadzę również przez katalityczny rozkład tlenku węgla lub innych gazów. W rzadkich wypadkach stosowane są metody rozkładu węglowodorów gazowych w łuku elektrycznym.

Jak z powyższego widać, sadzę można produkować z różnych surowców i różnymi metodami. Logicznie z tego wynika, że otrzymuje się wiele gatunków sadzy — w zależności od metod produkcji, jakości surowca i innych czynników.

W zasadzie dzieli się sadzę na dwie podstawowe grupy:

- 1) sadze gazowe i
- 2) sadze lampowe.

W dalszym ciągu, w zależności od metod produkcji, sadze gazowe dzielą się na:

- 1) Sadze kanałowe lub korytkowe (Channel Black)
- 2) Sadze paleniskowe (Furnace Black)
- 3) „ termiczne (Thermal Black)
- 4) „ acetylenowe (Acetylene Black)

a sadze lampowe dzielą się:

- 1) Sadze lampowe krótkie
- 2) Sadze lampowe długie.

W przemyśle gumowym rozróżnia się ponadto sadze *aktywne*, *półaktywne* i *nieaktywne*, przyczem miarą aktywności sadzy są własności mieszanki gumowej, otrzymanej z danej sadzy. Sadza aktywna daje gumę twardą, odporną na ścieranie i odporną na starzenie się, ze względu na znaczną absorpcję promieni ultrafioletowych.

Sadza nieaktywna jest używana do produkcji gum miękkich. Do pewnego stopnia miarą aktywności jest też wielkość cząsteczki sadzy. Jednak przez określenie tylko samej wielkości cząsteczki sadzy nie da się ustalić aktywności danej sadzy, gdyż wchodzi tu w grę jeszcze inne własności jak np. zdolność zwilżania itp.

Wielkości cząsteczek sadzy wahają się od poniżej 0,001 mm dla sadzy aktywnej

- „ 0,002 mm „ „ półaktywnej — do
 „ 0,004 mm „ „ nieaktywnej.

Niezależnie od tego podziału, rozróżnia się jeszcze sadzę w zależności od zachowania się podczas procesów mieszania z kauczukiem naturalnym, czy też syntetycznym. Wreszcie nie każda sadza aktywna, czy też półaktywna daje w mieszance te same własności. Stosuje się też różne gatunki, względnie mieszanki pewnych gatunków sadz aktywnych, otrzymując wyroby gumowe o różnych własnościach. Charakterystycznym bywa dodatek sadzy acetylenowej do mieszanki gumowej, który stosuje się dla otrzymania połysku w wyrobach gumowych, lub dla zwiększenia przewodnictwa cieplnego, co jest niezmiernie ważne dla opon samochodowych, szczególnie opon do samochodów wyścigowych. Dodatek sadzy acetylenowej stosuje się tylko do cenniejszych wyrobów, gdyż sadza ta jest znacznie droższa. Znane firmy, produkujące opony, używają stale tych samych gatunków sadzy do swoich wyrobów. Podczas wojny, niemieckie firmy „Continental“ i „Dunlop“ zmuszone były używać innych gatunków sadzy. Mimo, że zastępcze

gatunki należały też do sadz aktywnych, przeprowadzano bardzo ściśle badania i ustalono recepty mieszanin kilku gatunków sadz, ażeby utrzymać jakość swoich wyrobów na tym samym poziomie.

Należałoby jeszcze dodać, że udział sadzy w mieszance gumowej jest dość znaczny, bo ilość jej dochodzi do 60% w niektórych wyrobach gumowych. Podczas wojny w Niemczech stosowano nawet jeszcze wyższy procent.

Inne gałęzie przemysłu są również bardzo wrażliwe, jeżeli chodzi o gatunki sadzy. Fabryki sadzy lampowej dostarczają różnych gatunków sadzy do wyrobu farb, lakierów, a specjalnie farb drukarskich.

W Niemczech podzielono wszystkie gatunki sadz lampowych na 8 zasadniczych grup, a w Ameryce na 10 grup.

Przemysł elektrotechniczny potrzebuje znowu znacznych ilości sadzy acetylenowej, przyczem i tu rozróżnia się też gatunki o nieco odmiennych własnościach.

Jak z powyższego pobieżnego zestawienia wynika, sadzę wytwarza się w wielu gatunkach.

Ze względów handlowych określa się sadzę markami, które konkurują ze sobą w światowej produkcji pod względem jakościowym. I tak sadze gazowe wysoko *aktywne* niemieckie jak CK3 z naftalenu i CK4 z antracenu oraz VN 500 i VN 584 z naftalenu, odpowiadają polskiej sadzy HH1 z naftalenu i HH2 z antracenu. Sadze te odpowiadają amerykańskim z gazu ziemnego jak: Ultramicronex, Texas II, Dixie, Kosmos oraz sadzy rumuńskiej wyrabianej z gazu ziemnego Carbomet 3 i sadzom czzechosłowackim: VA 416-BSTW i Dusek. Sadze gazowe *aktywne* niemieckie jak: Inka i 1745 wyrabiane z naftalenu i antracenu oraz L Russ T z acetylenu nie mają odpowiedników w innych państwach.

Sadze gazowe *półaktywne* niemieckie jak P. 1101, P. 1250, P. 3041, P. 3552, Anacarbon, Philburgin i L. Russ N z acetylenu oraz M 33 z gazu ziemnego, odpowiadają sadzom amerykańskim P. 33, Furnex, Castex SBL/LCI i rumuńskim Methanex i Carboterm.

Sadze lampowe *nieaktywne* niemieckie lekkie jak 706, 756, 11FG, D40, 796, 406, 456 oraz ciężkie 106, 100S, FCHM, Elastic odpowiadają sadzom amerykańskim Thermax, Velveter oraz belgijskiej Shellco itd. Ponadto istnieje jeszcze wiele gatunków, tu niewyliczonych.

Odpowiednie gatunki sadzy wysyła się do różnych fabryk, jako półprodukt do dalszych wyrobów, zaprasowane przeważnie w workach papierowych. Niektóre gatunki sadz eksportowych w Ameryce są w odpowiedni sposób kalandrowane i granulowane tak, że załadowanie ich na okręty może się odbywać nawet luzem.

Przez prasowanie podwyższa się nieco ciężar właściwy sadzy, która po wyprodukowaniu znajduje się w stanie bardzo puszystym tak, że określa się ją tylko wagą jednego litra t. zw. ciężarem nasyconym. Ciężar właściwy sadzy wynosi ok. 1,8, ale przez sprasowanie można tylko osiągnąć ciężar właściwy 0,4 gdyż resztę przestrzeni międzycząsteczkowej wypełnia powietrze.

Produkcja sadzy, jak również stosowanie jej w różnych przemysłach nie należy do łatwych. Sadza pyli się łatwo i unosi się w powietrzu,

stwarzając duże trudności dla pracowników i urządzeń technicznych.

Jeżeli się rozpatruje sadzę jako produkt techniczny, to należałoby jeszcze podkreślić jej duży udział w rozwoju cywilizacji i postępu, począwszy od farb drukarskich, które pochłaniają coraz większe ilości sadzy, poprzez motoryzację, która jest niesłychanie silnie związana z tym produktem, do mas plastycznych, które są materiałem przyszłości, zastępującym coraz częściej tworzywa naturalne.

SUMMARY:

The authors give a short review on production of carbon black in Europe and in U.S.A. Carbon black fall into two categories: commercial and technical products, according to their application and raw material used for their manufacturing.

Produkcja sadzy w Polsce

Inż. Władysław Skoczyński i Tadeusz Szostak.

Jednym z ważnych produktów dla wielu gałęzi przemysłu jak: gumowy, farb drukarskich, lakierów, mas plastycznych, tuszów, węgielków do baterii elektrycznych, elektrod węglowych i innych wyrobów elektrotechnicznych, jest sadza. Różnorakie zastosowanie sadzy wymaga stosunkowo dużego i subtelnego zróżniczkowania jej własności. Przemysł gumowy, zużywający 90% całkowitej produkcji sadzy, dzieli je zasadniczo na trzy gatunki: sadze aktywne, półaktywne i nieaktywne, stosownie do ich wpływu jako wypełniaczy w mieszankach gumowych. Pod pojęciem aktywności sadzy rozumie się jej wpływ w mieszance gumowej, powodujący zwiększenie się cech wytrzymałościowych otrzymanego wulkanizatu. Sadze aktywne zwiększają twardość gumy, wytrzymałość na rozerwanie i odporność na ścieranie. Poza tym, dzięki swojej czerni, sadza adsorbuje promienie ultrafioletowe, zapobiegając starzeniu się gumy. Sadze aktywne nadają sztywność wyrobom gumowym, dając gumy twarde o małej rozciągliwości. Jest to cecha najbardziej charakteryzująca sadze aktywne. Usztywnienie wykazuje tzw. moduł. Jest to siła, wyrażona w kg/cm^2 , potrzebna do rozciągnięcia danej próbki o 300 względnie 400% jej pierwotnej długości. Sadze nieaktywne dają gumy miękkie, rozciągliwe, o małym module. Sadze półaktywne mają własności pośrednie.

Wymieniony podział sadz, ogólnie stosowany w Europie, nie uwzględnia technologicznego pochodzenia sadzy oraz takich własności udzielanych mieszankom gumowym, jak przewodnictwo cieplne, elektryczne i zdolność rozmieszczania się w gumie. Właściwszy jest podział stosowany przez amerykański przemysł gumowy, który rozróżnia 9 gatunków sadz produkowanych z gazu ziemnego, uwzględniając wszystkie wspomniane własności.

Przemysł farb drukarskich rozróżnia zasadniczo 8 odmian sadzy, różniących się tonem barwy, siłą krycia, zawartością ekstraktu i popiołu.

W Polsce znajdują się dwie fabryki sadzy gazowej w Łagiewnikach Śląskich i Tarnowskich Górach. Podlegają one Zjednoczeniu Przemysłu Koksochemicznego, opierając się na surowcach produkowanych przez Zakłady Zjednoczenia, tj. na naftaleniu surowym, oleju antracenyowym, oraz gazie koksowniczym. Proces fabrykacji przedstawia się następująco: surowce, tj. olej antracenyowy, względnie naftalen surowy roztopia się w stojących kotłach żelaznych, ogrzewa do 120° dla usunięcia wody i zostawia do odstania dla wypadnięcia zanieczyszczeń mechanicznych. Czysty, odwodniony surowiec dopuszczany jest w określonych ilościach przez dozownik typu czerpakowego do odparowaczy, zwanych też ulatniakami, ogrzewanych z zewnątrz gazem do

temperatur bliskich t. wrzenia surowca. W odparowaczach odparowuje olej, względnie naftalen w strumieniu ogrzanego gazu koksowego, lub mieszaniny gazu i powietrza, nasycając go parami ciężkich węglowodorów. Gaz ten nazywa się gazem nośnym. Uzyskany gaz karboryzowany spala się w palnikach pieców sadzowych typu korytkowego, wydzielając sadzę, która osiada na powierzchni chłodnic pieców sadzowych. Palnik sporządzony jest z 1/2" rurek żelaznych, w których osadzonych jest 1218 sztuk paliczków steatytowych o średnicy otworu 0,5 mm. Chłodnica zrobiona jest z prostokątnych rur stalowych, ułożonych obok siebie i złączonych wspólną ramą, osadzoną na kółkach toczących się po szynach statywu pieca. Chłodnica chłodzona jest wodą przepływającą wewnątrz rur. Palnik jest nieruchomy. Osadzająca się na powierzchni chłodnicy sadza jest zdrapywana przez płaskie stalowe skrobaczki, przy dwustronnym periodycznym przesuwaniu się chłodnicy. Napędu chłodnicy dokonuje silnik elektryczny. Zeskrobana sadza spada do leja, skąd jest transportowana pneumatycznie, lub transporterami ślimakowymi do dalszych operacji. Spaliny, zawierające resztkę sadzy, są odciągane wentylatorami i po ochłodzeniu poniżej 100° podlegają filtracji w workowych filtrach typu Betha. Otrzymaną sadzę poddaje się separacji powietrznej dla oddzielenia cząstek skoksowanych o wymiarze powyżej 100 mikronów, po czym zgniata się ją w gniotownikach obiegowych aż do ciężaru nasypowego 280 — 300 g na 1 litr i pakuje do worków papierowych, względnie, po zapakowaniu sadzy lekkiej do worków, zgniata się ją w prasie hydraulicznej. Zgniatanie ma również na celu zwiększenie gęstości, gdyż otrzymana z produkcji sadza ma gęstość pozorną 0,04 — 0,08 kg/litr, po zgniataniu zaś 0,20 — 0,30 kg/litr. Wydajność sadzy aktywnej z naftalenu względnie oleju antracenowego wynosi od 36 do 40%. Jeden piec sadzowy ma zdolność produkcyjną 4 do 5 kg sadzy na godzinę.

Zużycie surowców oraz energii na 1 kg sadzy aktywnej wynosi:

Łagiewniki:		Tarnowskie Góry:	
Naft. sur.	2,78 kg	Olej antr.	2,5 kg
Gaz nośny	1,66 m ³	Gaz nośny	3,0 m ³
Gaz opałowy	1,21 m ³	Gaz opałowy	1,5 m ³
Powietrze	0,9 m ³	—	—
Energia elektr.	0,5 kWh	Energia elektr.	1,3 kWh
Wydajność	36%	Wydajność	40%

Produkcja fabryk wynosiła:

	R a z e m		
Rok 1946	416,5 ton	256,5 ton	673 ton
„ 1947	786 „	1151 „	1937 „
planowana			
Rok 1948	840 „	1560 „	2400 „

Zbyt sadzy aktywnej:

Rok 1946 — 776 ton,

„ 1947 — 1918 „

Zbyt wg. gałęzi przemysłu w 1947 r. wynosił:

przemysł gumowy	88,0%
„ farb drukarskich	0,8%
„ lakierów	1,3%
„ elektrotechniczny	5,2%
„ elektrod	1,3%
„ garbarski	0,3%
inne	1,1%
eksport	2,0%

Sadza aktywna produkcji w Łagiewnikach oznaczana była poprzednio HH 1. Odpowiada ona sadzy aktywnej niemieckiej CK 3, zaś sadza aktywna produkcji Fabryki w Tarnowskich Górach odpowiada niemieckiej sadzy CK 4. Obydwie można zaliczyć, według określenia amerykańskiego, jako sadzę korytkową średniowgniatałą. Wyprodukowana sadza podlega badaniom laboratoryjnym dla stwierdzenia, czy odpowiada tymczasowym warunkom technicznym, wymagającym przez przemysł gumowy. Polegają one na oznaczeniu zawartości wody, popiołu, kwasowości, ekstraktu acetonowego, gritu, siły krycia, ciężaru właściwego i nasypowego przy pomocy konwencjonalnych metod.

Poniższe zestawienie podaje wyniki analiz produkowanej obecnie sadzy, oraz wymagania warunków technicznych.

Średnie wyniki analiz:		Wymagania warunków technicznych:
Zawartość wody	1,1 — 3%	1,5 — 3%
„ popiołu ślady	0,05 %	ślady
„ Cu, Mn	0,0 %	0,0 %
„ ekstr. aceton.	0,15 — 0,60%	do 0,7 %
„ gritu	0,1 — 0,25%	do 0,05 %
„ kwasów jako SO ₃	0,0 — 0,04%	do 0,05 %
Siła krycia	—	95 — 96 %
Ciężar właściwy	1,76 — 1,8%	1,8 %
Ciężar nasypowy (1 litr)	240 — 300 g	ca 200 g

Własności te nie charakteryzują danej sadzy pod względem jej aktywności. Stopień jej aktywności określa przemysł gumowy po wykonaniu mieszanek gumowych i wykonaniu prób opisanych na początku.

Proces technologiczny produkcji sadzy stosowany w obu fabrykach nie ulega żadnym zmia-

nom bez poprzedniego uzgodnienia z głównym odbiorcą, jakim jest przemysł gumowy.

Celem rozpracowania metod produkcyjnych została nawiązana ścisła współpraca z przemysłem gumowym dla określenia własności sadz, otrzymywanych przy zmianie surowca oraz zmianie parametrów procesu fabrykacji, jak stężenie par ciężkich węglowodorów w gazie nośnym, stosunku powietrza do gazu nośnego i średnicy dysz palników. Badania te pozwolą na dostarczenie sadzy aktywnej dla przemysłu gumowego o określonych własnościach, najbardziej zbliżonych do własności sadzy amerykańskiej typu Carbonblacku, otrzymywanych z gazu ziemnego.

Oprócz sadz gazowych aktywnych, przemysł gumowy stosuje sadze półaktywne, odpowiadające sadzom amerykańskim typu P33, względnie Thermax. Sadze te otrzymuje się metodą termiczną przez pirogenetyczny rozkład gazu ziemnego.

Ze względu na uniezależnienie się importu tych sadz, właściwym byłoby uruchomienie produkcji sadzy półaktywnej termicznej z gazu ziemnego w oparciu o nowoodkryte złoża cieczyńskie. Do budowy fabryki możnaby wykorzystać metodę, opracowaną przez prof. Pilata i współpracowników (P. P. Nr 23 422). Jest to metoda paleniskowo - termiczna, dająca sadzę analogiczną do sadzy P33.

Również jako surowiec dla sadzy półaktywnej służyć mógłby gaz koksowniczy, a raczej zawarty w nim metan. Na zasadzie termicznego rozkładu węglowodorów, zawartych w gazie koksowniczym, pracowała niemiecka fabryka w Zeche Ewald, otrzymując wodór do syntezy amoniaku, a jako produkt uboczny sadzę o nazwie fabrycznej LUV, o wydajności 15 g/m³. Otrzymywano sadzę o nieco gorszych własnościach od sadzy P33. Sposoby termiczne są bardziej racjonalne z punktu widzenia ekonomicznego i chemicznego, gdyż osiąga się większe wykorzystanie węgla, zawartego w węglowodorach, na sadzę, zużywając tylko część gazu dla osiągnięcia temperatury

koniecznej do rozkładu pirogenetycznego gazów. Zużycie gazu na ogrzewanie wynosi 25 do 30% całkowitej ilości przerabianego gazu. Gaz po reakcyjny, zawierający część nierozłożonych węglowodorów i wodór, jest cennym surowcem w procesach uwodarniania oraz posiada pewną wartość jako materiał opałowy.

Dla uniezależnienia się od importu przewidziane jest również uruchomienie produkcji sadzy acetylenowej, mającej zastosowanie do specjalnych celów przemysłu gumowego i elektrotechnicznego, gdzie chodzi o przewodnictwo elektryczne i ciepłe w otrzymanej gumie.

W oparciu o smołę odpadkową, powstającą z oleju antracenowego i naftalenu w procesie karboryzowania gazu przy produkcji sadzy gazowej w ilości 8 do 10 t. miesięcznie, istnieje możliwość podjęcia produkcji sadzy płomiennej. Przy osiągniętej wydajności sadzy płomiennej od 30 do 40% można by otrzymać rocznie około 100 ton sadzy płomiennej ciężkiej. Obecnie częściowe zapotrzebowanie na tę sadzę, mającą główne zastosowanie do wyrobu farb drukarskich i różnego rodzaju czernideł, pokrywa fabryka sadzy płomiennej „Carbona” w Ligocie obok Katowic.

Przed przemysłem fabrykacji sadzy w obecnej strukturze gospodarczej Polski Odrodzonej leżą olbrzymie możliwości rozwoju. Przemysł ten winien rozbudować produkcję sadzy gazowej i przejąć eksport sadzy, utworzony w okresie minionej wojny sadzom gazowym przez przemysł niemiecki w Europie. Możliwości opanowania rynków zagranicznych są duże, gdyż w Europie odczuwa się brak sadzy i wskutek tego cena jej jest wysoka.

SUMMARY.

The author gives a description of technological processes used in Polish factories, raw materials and energy, results of analyses and types of carbon black which should be produced so as to make us independent of import.

Węgiel aktywny

Inż. Szuba Jerzy

Zasadą rozpoczęcia jakichkolwiek badań, jest z jednej strony poznanie od podstaw samego zagadnienia, z drugiej zebranie odpowiedniej literatury, omawiającej interesujące nas fragmenty. Dlatego też pierwszym artykułem, omawiają-

cym węgiel aktywny, produkowany przez Zakłady Chemiczne „Carbon” w Raciborzu, należące do Zjednoczenia Przemysłu Koksowniczego,

* „Carbon” produkuje obecnie tylko węgle odbarwiające.

będzie nie wynik prac badawczych, których celem jest usprawnienie, udoskonalenie produkcji, ale właśnie ogólne omówienie, charakterystyka i zastosowanie węgli aktywnych. Powyższe zagadnienie na ogół jest dobrze znane szerokiemu gronu fachowców, ścisła jednak specjalizacja w tej czy innej dziedzinie nie zawsze daje możliwość dokładnego poznania szczegółów z dziedzin nawet pokrewnych.

Węgiel aktywny z punktu wżenia jego przynależności chemicznej jest węglem pierwiastkowym, praktycznie czystym, zawierającym nie duże ilości popiołu, pochodzącego przeważnie z substancji wyjściowej (substratu), oraz nieco wodoru i tlenu. Składniki te nie mają poważniejszego wpływu na zdolność adsorbcyjną węgla; zależnie jednak od jego zastosowania są usuwane (popiół) bądź przed, bądź po aktywacji.

Węgiel aktywny jest ciałem absolutnie obojętnym, odpornym na czynniki chemiczne. Mimo odporności chemicznej zdradza on jednak duże powinowactwo do szeregu ciał organicznych, lecz nie reaguje chemicznie w żadnym wypadku.

Wyrazem aktywności (zdolności adsorbcyjnej) danego węgla jest wielkość jego energii powierzchniowej, zależnej od powierzchni właściwej (powierzchni całkowitej 1 grama danego węgla). Działanie jej polega na zjawisku fizykochemicznym, polegającym na tworzeniu się warstw jedno*) lub wielocząsteczkowych substancji sorbowanej na sorbencie, oraz na tzw. efekcie kapilarności, pozwalającym wypełniać wszelkie kanaliki i szpary węgla przez daną substancję. Ogólnie mówiąc, na zjawisko aktywności składa się tak zwany efekt powierzchniowy, a więc adsorbpcja, oraz efekt kapilarności, to jest wypełnianie się szpar, pór, kanalików, a więc kondensacja kapilarna.

Substancja sorbowana może albo pokryć całą powierzchnię wewnętrzną i zewnętrzną, albo tworzyć wokół ośrodków aktywnych agregaty. We wszystkich jednak wypadkach tworzy się bądź w warstwie, bądź w agregatach wyraźny wzrost zagęszczenia substancji sorbowanej, który odpowiada przy adsorbpcji gazu przyrostowi prężności, przy adsorbpcji par — całkowitemu skropleniu i przy adsorbpcji ciał stałych i cieczy rozpuszczonych wzrostowi ciśnienia osmotyczne-

go, mogącego spowodować całkowitą ekstrakcję substancji rozpuszczonej.

We wszystkich wypadkach efekt kapilarności dołącza się do efektu powierzchniowego.

Z powyższego wynika, że węgle aktywne posiadają bardzo silnie rozwiniętą powierzchnię; wymiar jej waha się w granicach 200—600 m²/g. Daje to przybliżone pojęcie o jego porowatości i o rzędzie wielkości kapilar, które są tak drobne, że tylko warstwy o grubości niewielu drobin mogą się w nich zmieścić.

Najbardziej aktywne węgle (1200 m²/1 g) otrzymane przez redukcję CO i CO₂; nie znalazły one jednakże praktycznego zastosowania z uwagi na to, że były mechanicznie zupełnie niewytrzymałe.

Jeśli chodzi o kapilary, to mogą być one różnej średnicy, przy czym dla procesu adsorbpcji wchodzi w rachubę jedynie kapilary (pory) o średnicy mniejszej od 100 milimikronów, gdyż kapilary większe nie mogą wywołać dostatecznej depresji ciśnienia. Im średnica kapilary jest mniejsza, tym menisk cieczy jest bardziej wklęsły i niższe nad nim panuje ciśnienie. Przy dużych ciśnieniach parcjalnych (koncentracjach) kondensacja cieczy zachodzi również w kapilarach o średnicach większych. Ogólnie możemy powiedzieć, że im stężenia par są niższe, tym więcej kapilar nie bierze udziału w procesie adsorbpcji; na tej to zasadzie polega tak zwana selektywna adsorbpcja.

Omawiając zjawisko kapilarności, należy jeszcze zaznaczyć, że zasadniczym warunkiem adsorbpcji jest to, by prężność par danej substancji nad kapilarą była mniejsza od prężności par nad wolną powierzchnią płynu ($t = \text{const.}$). Na przykład w wypadku rtęci rzecz ma się odwrotnie, wskutek czego par rtęci nie daje się zaadsorbować na węglu aktywnym.

Węgle aktywne otrzymuje się przez odpowiednią przeróbkę na drodze bądź fizycznej, bądź chemicznej takich surowców, jak drzewo, węgiel drzewny, kości, łupiny orzechów, torf, węgiel brunatny itd.

Przeróbka ta w pierwszym wypadku polega na tym, że przez zwęglony surowiec przepuszcza się albo parę wodną, albo dwutlenek węgla, względnie inne tym podobne gazy, pojedynczo lub w mieszaninie, w temperaturze wahającej się w granicach od 600 — 1000° C.

*) Wynika to z reguły Gibbsa, bo tworząca się warstwa zmniejsza wolną energię powierzchni granicznej.

Gaz w podwyższonej temperaturze powoduje selektywne utlenianie substancji zwęglonej, czego rezultatem jest zwiększenie powierzchni właściwej, a więc aktywacja.

Druą metoda polega na zwęgleniu substancji wyjściowej, wysyconej chlorkiem cynku, kwasem fosforowym itp., które w miarę wzrostu temperatury przenikają na zewnątrz zwęglonej substancji, powodując porowatość i rozwinięcie powierzchni, a zapobiegając tworzeniu się smół, któreby mogły porowatość materiału zmniejszyć. Usuwa się je przez wymywanie.

W przemyśle do tego celu stosuje się zarówno piece komorowe pracujące okresowo, jak piece obrotowe, pracujące ciągle.

Wydażność i różne własności węgla aktywnych zależą od całego szeregu takich czynników, jak: produkt wyjściowy, temperatura procesu, rodzaj gazu i środków aktywujących, czas trwania procesu aktywacji i cały szereg tym podobnych. Dokładne badania, przeprowadzone w Laboratorium Centralnym dla Fabryki Węgla Aktywnego „Carbon” w Raciborzu, potwierdzają konieczność ustalenia wyżej wymienionych czynników, co w rezultacie daje gwarancję, że otrzymuje się produkt o dokładnie przewidywanych własnościach.

Węgla aktywne możemy podzielić na dwie duże grupy w zależności od ich zastosowania:

I. węgle znajdujące zastosowanie w fazie ciekłej (produkt handlowy w formie pyłu lub granulki),

II. węgle znajdujące zastosowanie w fazie gazowej (produkt handlowy w formie granulki).

Każda z grup składa się z całego szeregu węgli o dokładnie określonym przeznaczeniu i zastosowaniu, których własności charakteryzują się, — albo zdolnością odbarwiająca (węgle odbarwiające) w stosunku do danych substancji. odpowiednimi własnościami filtrującymi (łatwość, szybkość), odpowiednim pH, zawartością popiołu i jego składem (grupa I), — albo zdolnością adsorbującą (węgle chłonne), gęstością i trwałością substancji sorbowanej na powierzchni sorbentu, oraz zawartością popiołu (grupa II). Ponadto oba gatunki winny odznaczać się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, szybkością adsorpcji, oraz łatwością regeneracji.

Po tym krótkim opisie własności przejdziemy teraz do możliwie wyczerpującego omówienia zastosowania węgla aktywnych.

I. Zastosowanie węgla aktywnych w fazie ciekłej.

(węgle odbarwiające).

1. Odbarwianie i oczyszczanie produktów w cukrowniach, rafineriach, zakładach wytwórczych glukozy itp.
2. Traktowanie spirytusu, win itp. w celu oczyszczenia.
3. Odbarwianie i czyszczenie:
 - a) tłuszczów technicznych, tzn. olejów roślinnych, zwierzęcych i mineralnych, lanoliny, tłuszczu kostnego itd.
 - b) tłuszczów jadalnych, jak smalec, łój, oleje roślinne itp.
4. Oczyszczanie, odchlorowywanie, odfenolowywanie, usuwanie przykrych zapachów wód ściekowych w celu otrzymania wód czystych.
5. Przygotowywanie, oczyszczanie, odbarwianie produktów chemicznych, jak np. gliceryna, kwasy: winny, mlekowy, cytrynowy itp.
6. Oczyszczanie, odbarwianie całego szeregu produktów farmaceutycznych jak sulfamidy, penicylina, alkaloidy i wiele innych.
7. Bezpośrednie zastosowanie w medycynie i weterynarii.
8. Oczyszczanie węglowodorów płynnych: benzyny, nafty itp.
9. Oczyszczanie wosków naturalnych, ziemnych i syntetycznych.
10. Oczyszczanie rozpuszczalników, jak czterochlorek węgla, siarczek węgla, trójchloroetylen itp.
11. Odolowanie wód kondensacyjnych maszyn parowych i usuwanie śladów rozpuszczalników z wód odpadkowych.

II. Zastosowanie węgla aktywnych w fazie gazowej.

(Węgla chłonne).

A. Zastosowanie węgla aktywnych do rekupeacji lotnych rozpuszczalników w następujących dziedzinach przemysłu:

1. Przemysł gumowy,
2. „ tworzyw sztucznych,
3. „ fermentacyjny,
4. „ farb i lakierów,
5. „ filmowy i fotograficzny,
6. „ farmaceutyczny,
7. „ naftowy itd.

B. Zastosowanie węgla aktywnych do oczyszczania gazów przez adsorbcję:

1. Usuwanie benzoli z gazu koksowniczego i gazowniczego.

2. Odsiarczanie gazu.

3. Oczyszczanie powietrza z przemysłowych gazów trujących i przykrych zapachów:

a. lokale fabryczne,

b. lokale publiczne,

c. chłodnie.

4. Ochrona przed gazami trującymi (wypełniacz masek gazowych i filtrów chłonnych).

5. Usuwanie gazów przemysłowych, np.:

1. gaz węglowy,

2. siarkowódór,

3. acetylen itd.

6. Oczyszczanie gazu przeznaczonego do syntezy benzyny syntetycznej itp.

C. Zastosowanie węgla aktywnych przy reakcjach kontaktowych:

1. Przemysł nieorganiczny: fosgen, chlorek siarkowodorowy, kwas bromowodorowy itd.

2. Przemysł organiczny: odwadnianie, chlorkowanie, polimeryzacja, izomeryzacja, utlenianie itd.

D. Suszenie powietrza i gazów.

Po tym krótkim i ogólnym przeglądzie dziedzin zastosowania węgla aktywnych, rozwiemy szerzej niektóre z wyżej wymienionych punktów.

Zastosowanie węgla aktywnego w przemyśle cukrowniczym

Zastowanie to polega na oczyszczaniu soków cukrowych w końcowych stadiach produkcji od takich zanieczyszczeń, jak np. niecukry, które przeszkadzają krystalizacji z uwagi na swą wybitnie koloidalną budowę, oraz od wszelkich innych substancji ubocznych, przede wszystkim o charakterze zabarwiających. W tym wypadku węgiel aktywny musi odznaczać się nie tylko dużą zdolnością odbarwiania, ale również szybkością i łatwością sączenia. Niezmiernie ważnym czynnikiem jest również pH, najlepsze bowiem wyniki otrzymujemy wówczas, gdy np. pH przesączu będzie się zbliżało do pH flakulacji. Wartość pH winna być tak dobrana, by nie zachodziły wypadki przemiany sacharozy w glukozę, lub glukozy w kwasy organiczne względnie ogólna inwersja. W każdym wypadku należy unikać wzrostu kwasowości.

Naogół w użyciu znane są dwie metody stosowania węgla aktywnego. Pierwsza polega na bezpośrednim wymieszaniu soku cukrowego z węglem, poczem całość po skończonym procesie odbarwiania jest sączona przez filtr - prasy w celu usunięcia węgla. Druga natomiast polega na przetłaczaniu soku cukrowego przez filtry wypełnione zwilżonym węglem aktywnym. Ta metoda jest bardziej racjonalna, ponieważ pozwala na całkowite wykorzystanie węgla.

Przemysł tłuszczowy

Zastosowanie węgla aktywnego do rafinacji i odbarwiania olejów daje zadawalające wyniki. Może on być używany bądź sam, bądź w mieszaninie z odpowiednimi ziemiemi odbarwiającymi. Używając węgla aktywnego, można spowodować usunięcie wolnych kwasów tłuszczowych, mydeł rozpuszczalnych lub zawieszonych koloidalnie w roztworze, oraz wszelkich zanieczyszczeń, powodujących bądź zły smak, bądź nieprzyjemny zapach.

Łatwość sączenia, oraz wysoka jakość otrzymanego produktu, pozwalają używać węgla aktywnych do rafinacji olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych i roślinnych, parafin, wosków itd.

Niezbędnym warunkiem osiągnięcia dodatnich wyników jest odpowiednio dobrana temperatura oczyszczania i ilość węgla.

Oczyszczanie wody

Przy oczyszczaniu różnych rodzajów wód w celu otrzymania wód, nadających się do picia, nasuwają się następujące zagadnienia:

1. pozabawienie smaku stęchlizny, zgnilizny, substancji organicznych o przykrym zapachu i zabarwieniu,

2. usunięcie resztek chloru i jego związków.

W procesach nowoczesnych sterylizacji wód jadalnych działa się przeważnie na wody brudne nadmiarem chloru lub jego związków w celu całkowitego zniszczenia wszelkich zarodków chorobotwórczych. Nadmiar chloru działa równocześnie na inne zanieczyszczenia, znajdujące się przypadkowo w wodzie: produkty roślinne, które dają smak zgnilizny, lub substancje organiczne, będące w stanie rozkładu, fenole itd. Składniki pochodzące z tych reakcji są łatwo wychwytywane przez węgiel aktywny.

W ten sposób węgiel aktywny działa jako pochłaniacz i jako katalizator, powodując redukcję chloru na kwas chlorowodowy, który z kolei działa na zanieczyszczenia i związki organiczne wody. W wodzie zostają tylko ślady chlorków.

Używanie węgla aktywnego polega na tym, że albo wodę sączymy przez odpowiednie filtry z węgla, albo dodajemy go wprost do wody w formie pyłu przed sączeniem przez filtry piaskowe.

To zastosowanie oczyszczania wód użytkowych przy pomocy węgla aktywnego dotyczy nie tylko stacji dystrybucji wody, ale również fabryk wód mineralnych, browarów, szpitali itd.

W końcu węgiel aktywny znajduje szerokie pole zastosowań przy oczyszczaniu wszelkich wód odpadkowych w przemyśle, jak np.: w młeczarniach, serowarniach, cukrowniach, fabrykach krochmalu, garbarniach, farbiarniach, rzeźniach itd.

Węgiel aktywny może również znaleźć zastosowanie przy odtłuszczaniu wód kondensacyjnych, przy wymywaniu benzolu i odbarwianiu wód przy fabrykacji różnych produktów przemysłu chemicznego.

Węgiel medyczny

Zdolność adsorbcyjna węgla aktywnego w stosunku do gazów wolnych, lub rozpuszczonych, truczyn, alkaloidów itp., odgrywa pierwszorzędną rolę w lecznictwie.

Węgiel medyczny, produkowany z węgla całkowicie wolnych od wszelkich substancji szkodliwych, poddany ponadto podczas przebiegu produkcji działaniu około 1000° C w środowisku obojętnym, jest produktem całkowicie nieszkodliwym dla organizmu.

Jego moc chłonna, która daje mu właśnie zalety antytoksyczne i która działa w sensie dezynfekcyjnym, jest wykorzystana przez medycynę z dodatnim skutkiem przy wielu dolegliwościach ludzkich i zwierzęcych organizmów.

W wypadku zastosowania niektórych leków nietrwałych i wrażliwych na szereg czynników, używa się węgla aktywnego jako nośnika i stabilizatora, podając dany specyfik w mieszaninie z węglem aktywnym, lub węgiel aktywny nasycony danym preparatem.

Przemysł gumowy

Ten rodzaj przemysłu zużywa bardzo duże ilości rozpuszczalników kauczuku, takich jak benzyna, benzen, toluen, alkohol itp., przeto ich racjonalne i oszczędne wykorzystanie przez zastosowanie rekuperacji jest zagadnieniem niezmiernie ważnym.

Pochłanianie par rozpuszczalników odbywa się w czasie najbardziej eksponowanych stadiów przeróbki przy pomocy odpowiednich pokryw z lekkiej blachy, połączonych z wentylatorem ssącym instalacji pochłaniającej za pośrednictwem rur zaopatrzonych w specjalne filtry pyłowe.

Przemysł przetwórczy celulozy

Instalacja, pochłaniająca lotne części parujących rozpuszczalników w czasie produkcji lakierów nitrocelulozowych, sztucznej skóry, celofanu, filmów, jedwabiu sztucznego itp., oddaje nieocenione usługi wprowadzając zarówno duże oszczędności, jak i usuwając moment bezpośredniego zatrucia, czy pożaru, bądź wybuchu.

Zaoszczędzone ilości eteru, alkoholów, estrów kw. octowego, acetonu itp. osiągają cyfrę 80%.

Przemysł fermentacyjny

W tym wypadku, pochłanianie par w czasie fermentacji alkoholowych, pozwala na zwiększenie wydajności samego procesu, naturalnie, zależy to od temperatury i szybkości fermentacji.

Przemysł naftowy

Węgiel aktywny znajduje również szerokie zastosowanie w przemyśle naftowym, np. do usuwania gazoliny z gazu ziemnego, mokrego itd.

Ogólnie węgiel aktywny, użyty w fazie ciekłej, znajduje zastosowanie w tych wszystkich dziedzinach przemysłu, gdzie zachodzi potrzeba odbarwiania, oczyszczania przez adsorbcję produktów spożywczych, leczniczych, chemicznych, takich, jak np.: gliceryna, miód, syrop kartoflany, soki owocowe, esencje zapachowe, alkohole, wina, żelatyny, liczne produkty farmaceutyczne chemiczne itp.

W fazie natomiast gazowej, jednym z ważniejszych zastosowań węgla aktywnych (chłonnych) jest przede wszystkim rekuperacja lotnych rozpuszczalników z uwagi na zmniejszenie kosztów produkcji, sprowadzenie do minimum niebezpie-

czeństwa wybuchu pożaru, zatrucia, oraz ewentualnych możliwości, przy odpowiednio zaprojektowanych urządzeniach, przyspieszenia produkcji.

Literatura.

1. O. Kausch „Aktive Kohle“ 1928
2. M. Świderek „Roczniki Chemii“ 6, 603 (1926)

3. S. Pilat „Zarys Technologii Nafty“ 1939
4. Les charbons actifs et leurs applications C. E. C. A. (1946)
5. Brennstoff-Chemie 3, 241 (1922)

SUMMARY:

The author describes qualities and application of charcoals.

Z doświadczeń nad produkcją paliwa ciekłego i oleju samochodowego ze smoły drzewnej

Inż. Józef Hurwic.

1. Wstęp.

Ostatnia wojna nie darmo zdobyła sobie miano wojny motorów. Wskutek olbrzymiej roli lotnictwa, czołgów, samochodów, ciągników, okrętów wojennych itp., ogromnie wzrosło zapotrzebowanie paliwa ciekłego i smarów.

W ZSRR materiałów tych dostarczano przede wszystkim dla niezmiernie powiększonych potrzeb wojska i transportu. Spowodowało to pewne zakłócenie w zaopatrywaniu przemysłu w paliwo i smary. Dużego znaczenia nabrało wtedy m. in. zagadnienie produkcji namiastek z miejscowych surowców (1, 2, 3), a przede wszystkim z drewna, w które obfitują lasy syberyjskie i uralskie, oddalone od miejsc wydobywania ropy naftowej, a położone w pobliżu wschodniego ośrodka przemysłowego ZSRR.

Spośród podjętych w tym kierunku prób, na szczególną uwagę zasługują prace prof. W. Kozłowa (4), przeprowadzone w Swierdłowsku w Uralskim Instytucie Leśnictwa i w uralskiej filii Akademii Umiejętności ZSRR. Prof. Kozłow opracował metodę przeróbki smoły drzewnej na smary i paliwo ciekłe.

Z zagadnieniem tym zetknąłem się bezpośrednio, będąc podczas wojny w Związku Radzieckim. Pracując w dużej organizacji przemysłowej na Uralu, posiadającej tabor samochodowy, złożony z przeszło 200 wozów, dotkliwie odczuwałem brak oleju samochodowego i zmuszony byłem szukać jego namiastek. Opierając się w zasadzie na wynikach prac prof. Kozłowa, zbudowałem wspólnie z miejscowym inżynierem — A. Mielnikowem, bardzo prostą instalację na skalę półfabryczną do wytwarzania oleju samochodowego i paliwa ciekłego ze smoły drzewnej

sosnowej, produkowanej przez kilka wytwórni, podległych naszemu przedsiębiorstwu.

Zastosowany przez nas proces technologiczny nie wymagał użycia jakichkolwiek chemikaliów których zdobycie w ówczesnych warunkach było bardzo utrudnione. Przy metodzie prof. Kozłowa produkty destylacji smoły traktuje się ługiem sodowym i kwasem siarkowym w odpowiednich reaktorach z mieszałkami oraz przemywa wodą. W naszej metodzie procesy te zastąpiliśmy utlenianiem destylatu tlenem z powietrza. Umożliwiło to znaczne uproszczenie aparatury prof. Kozłowa.

Metoda nasza została wypróbowana i dała dodatnie wyniki. W latach 1943 — 1944 omawiana instalacja wytwarzała dla naszych samochodów produkt, który z powodzeniem zastępował brakujący olej. Otrzymywaliśmy również frakcje, które wraz z terpentyną zastępowały benzynę.

2. Aparatura.

Podstawową częścią zaprojektowanej i zbudowanej przez nas aparatury był obmurowany kocioł do destylacji, wykonany z żelaznej blachy o grubości 10 mm, ogrzewany z zewnątrz. Długość kotła wynosiła 1,5 m, średnica — 0,75 m. Kocioł zaopatrzony był w pionowy kołpak cylindryczny, szczelnie zamykany u góry pokrywą na śrubach. Średnica kołpaka wynosiła około 50 cm. Przy ładowaniu i wyładowywaniu zawartości kotła pokrywę się zdejmowało.

Do kołpaka wstawiano deflegmator. Stanowił on poziomą metalową siatkę, zawieszoną na pionowych prętach o długości około 75 cm, przymocowanych u góry do kołnierza, nakładanego na kołnierz kołpaka pod pokrywą. Na siatkę defleg-

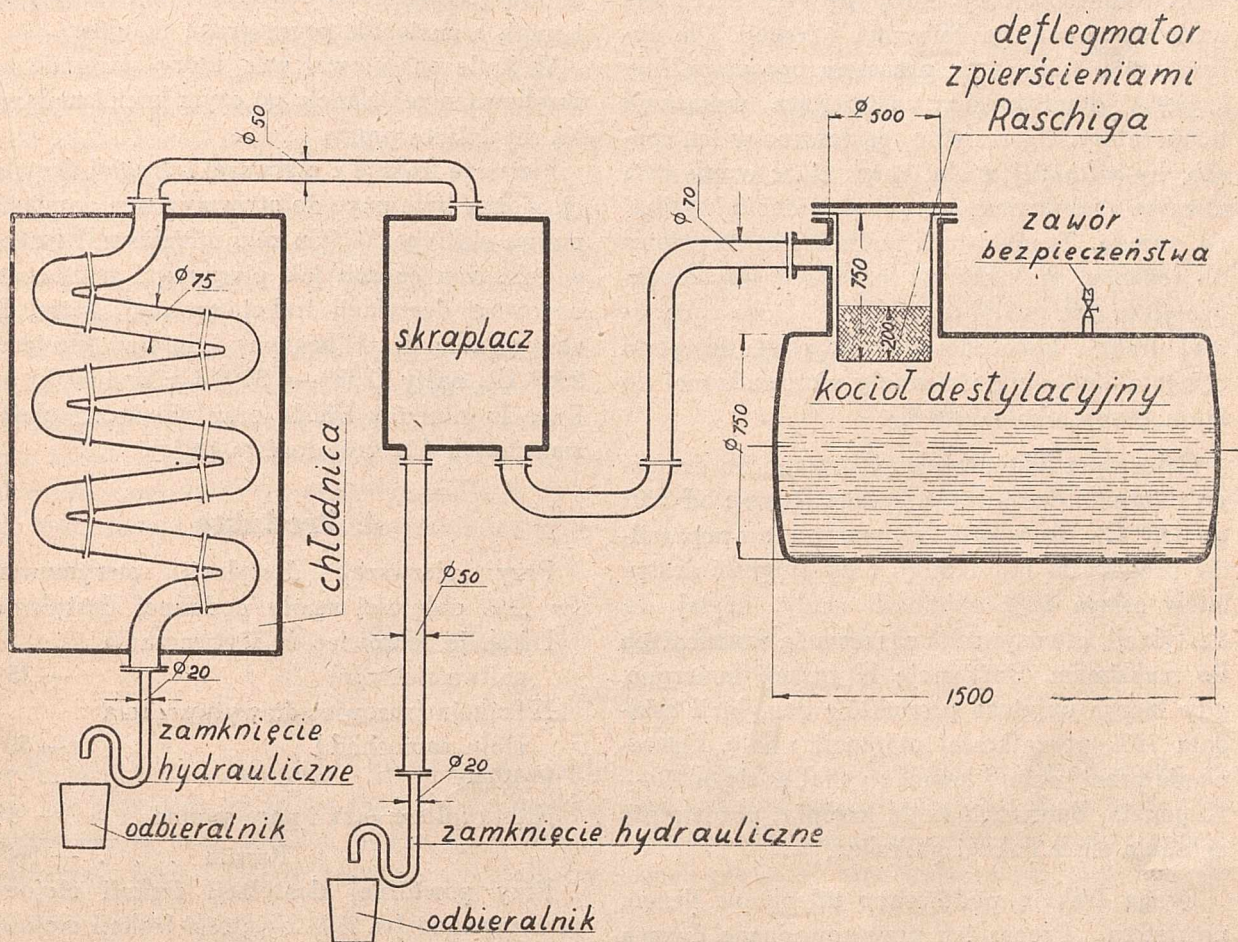
matora nasypywano warstwę pierścieni Raschiga w postaci ceramicznych cylinderków. Grubość warstwy wynosiła około 20 cm.

Do górnej części kołpaka przymocowana była zgięta rura o średnicy około 7 cm, odprowadzająca pary destylatu do skraplacza, mającego postać pionowej beczki żelaznej o pojemności około

żowniką umieszczoną była w drewnianej wannie o wymiarach: 1,25 m x 0,5 m x 1 m, napełnionej wodą.

Wężownica kończyła się takim samym zamknięciem hydraulicznym jak skraplacz.

Pod otwory U-rurek obu zamknięć hydraulicznych podstawiano odbieralniki w postaci zwy-



Schemat instalacji.

2 razy mniejszej niż kocioł. Skraplacz umieszczano obok kotła destylacyjnego w ten sposób, by dno beczki przypadało na wysokości osi poziomej kotła.

W dolnej części skraplacza przymocowana była doń rura o długości około 1,5 m i średnicy około 5 cm, odprowadzająca skropliny. Rura ta kończyła się U - rurką metalową o długości około 30 cm i średnicy wewnętrznej około 2 cm, dającą zamknięcie hydrauliczne.

Rura o średnicy około 5 cm odprowadzała nieskroplone pary ze skraplacza do wężownicy chłodzonej z zewnątrz wodą. Rury wężownicy o średnicy 7,5 cm posiadały łączną długość około 5 m. Powierzchnia chłodząca wynosiła około 2 m². Wężownicę można było rozbierać. Cała wę-

żylna umieszczona była w drewnianej wannie o wymiarach: 1,25 m x 0,5 m x 1 m, napełnionej wodą.

Ciekłe produkty destylacji przelewano do beczek żelaznych. Koks i pak wrzucano do skrzyń drewnianych.

3. Proces technologiczny.

Do kotła nalewano smoły sosnowej, wolnej od zanieczyszczeń mechanicznych. Smoła powinna zajmować 1/3 do 1/2 pojemności kotła (objętość smoły: 150 — 200 litrów).

Po zamknięciu kotła pokrywą, rozpoczynano ogrzewanie. W początkowym stadium destylacji, dla uniknięcia powstawania silnej piany i wskutek tego przerzucania smoły z kotła do skrapla-

cza, ogrzewanie prowadzono bardzo wolno (temperatura nie powinna dochodzić do 100° C). Z rurki chłodnicy zaczynały wydobywać się nieskroplone gazy i para wodna. Po upływie pół godziny ogrzewanie wzmacniano (temp.: 110° — 170° C). Z obu rurek (przy skraplaczu i chłodnicy) zaczynała wyciekać pierwsza frakcja w postaci wodnistej cieczy. Skropliny z obu rurek zlewano do wspólnego zbiornika I frakcji. Dla uproszczenia kierowania procesem opracowaliśmy kryteria objętościowe, zastępujące wskazania temperatury. Ogrzewanie regulowano w ten sposób, by z każdej z obu rurek ciecz wypływała równym strumieniem z prędkością około 1/3 litra na minutę. Temperaturę podnoszono stopniowo do poziomu, przy którym prędkość wyciekania destylatu dochodziła do 1,5 l/min. Odbiór pierwszej frakcji kończono, gdy objętość destylatu osiągała 25% objętości smoły wprowadzonej do kotła (temp. około 320° C).

Dalszy produkt destylacji zlewano do drugiego zbiornika, jako drugą frakcję (temp.: od 320° do 330° C). Destylację kontynuowano z poprzednią prędkością (1,5 l/min). Gdy objętość destylatów osiąga 60% objętości smoły, użytej do destylacji, intensywność ogrzewania wzmacniano do maksimum. Destylację II frakcji kończono, gdy łączna objętość produktów destylacji osiągała 75% początkowej objętości smoły. Ogrzewanie przerywano i kocioł stygnął w ciągu 10 — 12 godzin. Zawartość kotła krzepła; pozostałość składała się z paku i półkoku.

Drugą frakcję poddawano utlenianiu tlenem powietrza. Proces ten przeprowadzano dwoma sposobami. Sposób pierwszy polegał na tym, że ciecz przelewano do płaskich drewnianych, obitych blachą żelazną rynienek o wysokości od 8 do 10 cm i mieszano w ciągu około 10 godzin drewnianymi łopatkami. Drugi sposób polegał na przedmuchiowaniu przez ciecz ciekłego powietrza w ciągu 3 — 4 godzin przy pomocy wentylatora. W wyniku tego procesu ciecz silnie ciemniała.

Utlenioną drugą frakcję wprowadzano ponownie do kotła, uprzednio oczyszczonego od paku i półkoku. (Do powtórnej destylacji można oczywiście używać oddzielnej instalacji, analogicznej). Kocioł zamykano i rozpoczynano drugą destylację. Przy tej destylacji odbierano 31—35% objętości II frakcji, nalanej do kotła. Gdy destylat osiągał tę objętość, ogrzewanie przerywano.

Kotłowi pozwalano stygnąć w ciągu 1 — 1,5 godz. Następnie zdejmowano pokrywę i wypuszczano lekkie pary z kotła. Po upływie 5 — 6 godzin, gdy zawartość kotła całkowicie ostygła, wydobywano ją czerpakiem. Była to gotowa namiastka oleju samochodowego, który przed wlaaniem do beczek filtrowano przez gęstą siatkę metalową (o szerokości otworków, wynoszącej ok. 1 mm), a następnie przez grubą tkaninę.

W kotle pozostawał pak, który starannie zeskrobywano ze ścianek, po czym kocioł nadawał się do dalszej pracy.

Pierwszą frakcję z pierwszej i drugiej destylacji można było użyć do otrzymywania namiastki paliwa ciekłego. W tym celu utleniało II frakcję w taki sam sposób jak pierwszą i poddawano ponownej destylacji frakcjonowanej, która dostarczała namiastki benzyny i ligroiny (do temp. 235° C), nafty (235° — 300° C), namiastki paliwa do silników Diesla oraz namiastki olejów smarowych (pozostałość w kotle).

4. Produkty

Przy pierwszej destylacji otrzymywano (w %% objętości smoły poddanej destylacji):

I frakcja (surowiec do wytwarzania paliwa ciekłego)	— 25%
II frakcja (surowiec do wytwarzania oleju samochod.)	— 50%
Półkok	— 17%
Nieskroplone gazy i para wodna	— 8%
Razem . . .	— 100%

Przy powtórnej destylacji frakcji olejowej otrzymywano (w %% objętości frakcji olejowej poddanej destylacji):

I frakcja (surowiec do wytwarzania paliwa ciekłego)	— 31%
olej samochodowy w kotle	— 60%
pak	— (9%)
Razem	— 100%

Przy powtórnej destylacji I frakcji otrzymywano:

namiastki benzyny	— 15%
„ ligroiny	— 30%
„ nafty	— 20%
oleju solarowego	— 15%
„ maszynowego	— 10%
paku (w kotle)	— (10%)
Razem	— 100%

Głównym celem naszym było otrzymywanie oleju samochodowego. Wytwarzaną namiastkę starannie badaliśmy.

Wyniki badania:

Ciężar właściwy w temp. 15°C	0,890 — 0,907
Punkt zapłonu w otw. tyglu	180° — 220°C
Lepkość w temp. 50°C w st. Englera	4 — 11
Zawartość popiołu	do 0,04%
Zawartość asfaltu twardego	do 0,9%
Zanieczyszczenia mechaniczne	minimalna ilość.
Punkt krzepnięcia	poniżej 0°C.

Produkt w zupełności odpowiadał wymaganiom, stawianym zwykłym olejom samochodowym i był z powodzeniem stosowany do przeszło 100 samochodów ciężarowych w ciągu prawie rocznego okresu.

Gdy zachodziła potrzeba otrzymywania mniej lepkich gatunków oleju, zmniejszaliśmy do 20% ilość frakcji paliwowej, odbieranej z kotła przy powtórnej destylacji.

W celu zaś otrzymywania bardziej lepkich gatunków oleju samochodowego, proces nieco zmodyfikowaliśmy. Pierwszą destylację prowadzono bez żadnych zmian. Następnie drugą frakcję po utlenieniu ogrzewano w otwartym kotle ze świeżo wyżarzoną i dobrze sproszkowaną gliną w ilo-

ści od 5% — 10% w zależności od żądanej lepkości oleju. Ogrzewanie trwało 4 — 5 godzin. Potem mieszaninę pozostawiano w spokoju na 2 — 3 godziny. Głina osiadała na dnie, zaś ciecz ostrożnie zlewano i poddawano powtórnej destylacji.

LITERATURA:

1. Inż. L. W. Roos: Zidkoje topliwo i smazka iz dreviesiny, Gostechizdat, Moskwa, 1942.
2. Prof. N. Niekrasow, Zamieniteli nieftieproduktow, Gosplanizdat, Moskwa, 1943.
3. Inż. W. F. Utienkow, Prostiejszyje ustanowki dla proizwodstwa dreviesnoj smoły i skipidara, Strojizdat Narkomstroja, Moskwa 1944.
4. Prof. W. N. Kozłow: Proizwodstwo i pierierabotka dreviesnoj smoły na smazocznyje masła i goriucznyje produkty, Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa — Leningrad, 1944.

SUMMARY.

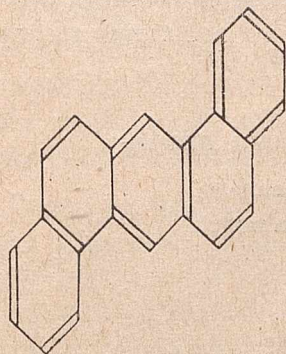
The author describes a simple method of producing a substitute for motorcar oils and liquid fuel from pine tar.

Substancje rakotwórcze

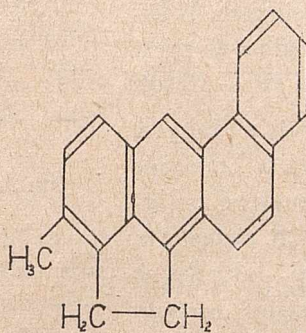
Mgr. Wolf Jerzy.

W roku 1915 Yamagiwa i Iszikawa wykazali po raz pierwszy, że przez długotrwałe pędzłowanie smołą ucha królika, można spowodować powstanie raka. Dalsze badania wykazały, że

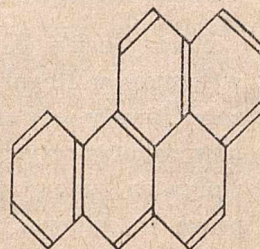
specyficznego drażniącego działania smoły, czy też wskutek specyficznego działania ściśle określonych substancyj, zawartych w smole, rozstrzygnęli pionierzy tego zagadnienia, angielscy che-



1, 2, 5, 6-dwubenzantracen



metylocholantracen



przez pędzłowanie albo wstrzykiwanie smoły myszkom, królikom, świnkom morskim, kurom itp., można u nich wywołać powstanie nowotworów. W zależności od sposobu działania smołą powstawały guzy skórne (carcinoma), albo nowotwory tkanki łącznej (sarcoma). Pytanie, czy ta reakcja powstaje wskutek nie-

micy Cook i Kennaway. Stwierdzili oni, że działanie rakotwórcze posiadają frakcje smoły o charakterystycznej fluorescencji. Z frakcji tych wyosobili oni 3,4-benzopyren, który znajdując się w smole w co najmniej 0,003%, stanowi istotną przyczynę powstawania raka. Związek ten jest prototypem najważniejszej grupy zwią-

ków rakotwórczych, do której należą w pierwszym rzędzie wysoko skondensowane aromatyczne węglowodory. Do grupy związków należą np. 1, 2, 5, 6-dwubenzantracen, cholantren i metylocholantren, który in vitro można otrzymać z jednego z kwasów żółciowych — kwasu desoksycholowego, występującego w ludzkiej żółci.

Związki te działają już w ilościach rzędu γ^*). Bliższe omówienie całego szeregu związków tego typu, otrzymanych między innymi przez Cook'a, Kennaway'a, Fiesera i innych, przekraczałoby ramy tego artykułu. Należy tylko podkreślić, że udało się ustalić konfiguracje czynne i nieczynne, tak np. 1, 2-benzantracen jest prawie nieczynny. Okazuje się, że podstawniki w położeniach 5 i 6, albo przynajmniej w jednym z nich, stanowią o aktywności związków tego typu. Poniższa tabelka zilustruje działanie podstawników:

Z w i ą z e k	Ilość myszek	Papillo- wa	
1,2 — benzantracen	80	1	0
4 — metylo — 1,2 benzantracen	10	0	1
5 — metylo — 1,2 benzantracen	10	5	2
5 — n — propylo — 1,2 — benzantracen	20	3	2
6 — metylo — 1,2 — benzantracen	10	2	1
5,6 — dwumetylo — 1,2 — benzantracen	20	16	0
6,7 — dwumetylo — 1,2 — benzantracen	20	0	2
6 — izo-propylo — 1,2 — benzantracen	17	10	1
5,6 — cyklopenteno — 1,2 — benzantracen	70	20	6
6,7 — cyklopenteno — 1,2 — benzantracen	10	6	1

Okazało się, że temperatura otrzymywania smoły odgrywa ważną rolę, ponieważ w wyższej temperaturze powstaje więcej wysokocząsteczkowych związków aromatycznych. Pierwsze nowotwory przy oddziaływaniu smołą z węgla kamiennego występują po 3 — 6 miesiącach. U ludzi, a zwłaszcza u robotników, pracujących przy smołach i dziegciu okres ten wynosi 10 — 15 lat.

Prace Cook'a, Kennaway'a, Hewett'a i innych, wykonane w Royal Cancer Hospital w Londynie zainicjowały cały szereg prac nad budową związków rakotwórczych, syntezą nowych związków, wpływem budowy na aktywność itp. Jakkolwiek prace te, którymi zajmują się dzisiaj zespoły uczonych w wielu krajach, posunęły się już daleko, jednakże osiągnięte wyniki nie pozwalają na wyciągnięcie ogólnych i ostatecznych wniosków.

Także mechanizm działania tych związków nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniony.

Problem ten jednak, prócz aspektu teoretycznego, posiada jeszcze aspekt praktyczny. Chodzi o to, że rozwijające się gałęzie przemysłu chemicznego, zajmujące się przeróbką smoły (np. pogazowej), wytwarzaniem sadzy itp., stanowią źródło schorzeń zawodowych tego typu. Okazało się, że rakotwórcze działanie smoły, sadzy itp. zależy też od gatunku węgla, z którego substancje te są otrzymywane. Z angielskich statystyk z roku 1927 wynika, że zawodowy rak skóry, wywoływany przez wymienione ciała, jest stosunkowo częsty. Szczególnie rak moszny u kominarzy pochłaniał dawniej wiele ofiar. W Polsce ten rodzaj raka prawie nie jest znany. Widocznie rodzaj używanego u nas węgla odgrywa tu decydującą rolę.

Przy tzw. raku smołowym zauważono przedrakowe stany skóry. Rodzaj zawodów zagrożonych rakiem smołowym i części ciała ulegające temu schorzeniu są zestawione w poniższej tabelce:

Z a w ó d	Substancja szkodliwa	Lokalizacja
Rob. przy smołach	smoła	moszna
„ wysokich pieców	„	skóra
„ gazowni	„	skóra
„ przy papie dachowej	„	ręce
„ przy asfalcie	smoła, asfalt	moszna, ręce
Kominarze	sadza	moszna
Tragarze worków z sadzą	„	uszy
Ubijacze sadzy	„	pięty, palce u nóg
Palacze kolejowi i okretowi	„	moszna
Rob. przy paku	pak	skóra, moszna
„ w brykietarniach	„	skóra, moszna

Wszystkie znane rodzaje smoły mogą działać rakotwórczo, jak wynika z poniższego zestawienia:

Rakotwórcze smoły:

- Smoła z węgla kamiennego,
- „ z węgla brunatnego,
- „ z tytoniu,
- „ drzewna,
- „ terpentynowa,
- „ pogazowa,
- „ z wysokich pieców.

Szwajcarzy Bloch i Dreyfuss wykazali w roku 1921, że czynne substancje znajdują się we frakcjach smoły z węgla kamiennego, wrzących powyżej 400° C. Dlatego w Niemczech ustawodawstwo o ubezpieczeniach od wypadku z 28.II. 1930 obejmowało produkty destylacji smoły i ropy naftowej, wrzące powyżej 300° C.

*) $\gamma = 10^{-6}$ g.

Na uwagę zasługuje jeszcze fakt, wykazany przez Kuroda i Kawahata, że gaz generatorowy, zawierający substancje rakotwórcze, wywoływał u robotników raka płuc.

Dzisiejszy stan rozwijającego się ciągle przemysłu w Polsce, wysuwa problem walki ze schorzeniami zawodowymi, a szczególnie z rakiem, na jedno z pierwszych miejsc. Ponieważ zapobieganie jest skuteczniejsze i łatwiejsze od leczenia, należałoby ująć w specjalną ewidencję ludzi pracujących w danych gałęziach przemysłu i poddawać ich co pewien okres badaniom prewencyjnym. Następnie należałoby przeprowadzić systematyczne badanie wszystkich produktów tego rodzaju na zawartość substancji rakotwórczych i postarać się o wyeliminowanie ich w miarę możliwości. Równocześnie trzeba by wprowadzić odpowiednie środki ochronne (ubrania, maski, rękawice, ewentualnie pokrywać części skóry, wystawionej na działanie tych związków odpowiednimi maściami). Należy pouczyć robotników, że nie wolno ignorować chronicznych podrażnień skóry, kaszlu itp. Robotników, pracujących w działach, w których praktyczne niebezpieczeństwo jest możliwe, należy co pewien okres czasu zmieniać. W końcu trzeba robotników, pracujących w tych gałęziach przemysłu (zresztą nie tylko w tych), przyzwycząić do

utrzymywania czystości ciała przy pomocy środków niedrażniących skóry.

W celu walki z rakiem, pożerającym rocznie wiele ofiar (nie posiadam niestety oficjalnych statystyk polskich), utworzono w Gliwicach Państwowy Instytut Przeciwrakowy, który ma działać poprzez odpowiednie pracownie i poprzez sieć poradni i przychodni na terenie Śląska.

LITERATURA.

- Passey, „Brit. med. Journ.“ 1922 II, 1112.
 Yamagiwa i Iszikawa, „Mitteil. mediz. Facultät“, Kais Univ. Tokio, 15, 295 (1913).
 Bloch, Dreyfuss i Schweizer med. Wchschr. 51. 1033 (1921).
 Kennaway, E. L. i L. Hieger, „Brit. med. Journ.“ 1930. II.1.
 Cook: Soc. 1930. 1087.
 Burrows, Hieger i Kennaway: Amer. G. Cancer 16, 57 (1932)
 Chemie u. Krebs, Verl. Chemie 1940.
 Clar, E. Aromatische Kohlenwassertoffe, str. 64.

SUMMARY.

Carcinogenic substances in tar are described. Investigations of this type of aromatic hydrocarbons are mentioned. The author suggests preventive methods to protect the workers from professional cancer.

Planowanie w Przemysle Koksochemicznym

Inż. M. Głowacka i inż. H. Tarchalska.

Planowanie, poprzedzające każdą czynność, jest zjawiskiem spotykanym w życiu codziennym, stanowi dowód pewnej organizacji życia, która dąży do podporządkowania sobie zjawisk, koordynacji ich i unormowania.

Planowana gospodarka powinna być synonimem gospodarki jakościowo najlepszej, dając przy maksymalnym wykorzystaniu surowca, oraz najmniejszym nakładzie kosztów, artykuły najbardziej poszukiwane, będące surowcami wyjściowymi dla innych przemysłów, albo cennymi artykułami eksportowymi.

Z biegiem czasu, dzięki zdobytemu doświadczeniu, przemysł państwowy opracowuje coraz lepsze metody planowania, coraz większą wartość i znaczenie praktyczne posiadają jego plany.

Opracowanie planów odbywa się w trzech kolejnych etapach; pierwszy: od jednostek niż-

szych (fabryka, Zjednocz.) przez Centralny Zarząd, Ministerstwo, do CUP-u, podający rzeczywiste możliwości produkcyjne;

drugi: CUP, opierając się na tych założeniach, opracowuje wytyczne produkcyjne, które przesyła przez Ministerstwo, Centralne Zarządy do Zjednoczeń i fabryk;

trzeci etap: fabryki, zgodnie z żądaniem CUP-u, ustalają dokładny, obowiązujący do wykonania plan produkcyjny.

Referat ten ma za zadanie zaznajomić czytelnika z podstawami i zasadami opracowywania planów produkcyjnych w Zjednoczeniu Przemysłu Koksochemicznego, kluczowego dla szeregu gałęzi przemysłu państwowego.

Zjednoczenie Przemysłu Koksochemicznego obejmuje następujące działy produkcji: 1) koksoownie, 2) destylarnie smoły i benzolu, 3) wyroby z węgla prasowanego, 4) fabryki sadzy ak-

tywnej, 5) fabrykę węgla aktywnego, 6, dystrybucję gazu.

W odróżnieniu od ogólnie przyjętych form planowania, Zjednoczenie opracowuje plany produkcyjne „odgórnie”, tzn., że plany opracowuje się w Zjednoczeniu, uzgadniając je z poszczególnymi zakładami.

Korzyścią przy tym sposobie pracy jest ogromna oszczędność w wykwalifikowanym personelu, którego brak się odczuwa, jak również koordynacja planu produkcyjnego z zapotrzebowaniem na surowce, zbytem i miżliwościami produkcyjnymi fabryk.

Taki sposób opracowywania planu wymaga od pracowników Wydziału Planowania Zjednoczenia dużej wiedzy fachowej i technicznej, bliskiego kontaktu i stałej współpracy z zakładami podległymi. Dział Planowania nie jest tylko biurem rejestrującym, porządkującym i zliczającym plany poszczególnych zakładów, ale bierze żywy udział w pracy zakładów, wczuwa się w rytm tej pracy, a wtedy ma ułatwione zadanie w ocenie możliwości fabryk, co obok zapotrzebowania produktów i zagadnienia surowców jest podstawą naszych planów gospodarczych.

Przy opracowaniu planów do każdego z wymienionych powyżej działów produkcyjnych należy podejść indywidualnie, plan rozpracować na innych podstawach, przyjmując inne parametry.

Obecny okres, bliski stabilizacji, wymaga od przemysłu nie tylko produkcji większej ilościowo, niż to miało miejsce w 1945 r., 1946 r., ale produkcji jakościowo odpowiedniej, produkcji znajdującej zbyt w kraju i zagranicą.

Wielkość zapotrzebowania na dany artykuł jest wskaźnikiem konieczności jego produkcji.

W planach długofalowych ocena przewidywanej wysokości popytu jest podstawą do rozwoju gospodarczego danej gałęzi przemysłowej. Jeszcze raz należy podkreślić konieczność podejścia ekonomiczno - technicznego przy opracowaniu planów produkcyjnych.

Przystępując do opracowywania planów produkcyjnych. Zjednoczenie uzgadnia z Centralą Handlową Przemysłu Chemicznego kształtowanie się zbytu na poszczególne artykuły, produkowane przez podległe mu zakłady.

Ogólnymi podstawami, na których powinien opierać się plan produkcyjny są: możliwości surowcowe, zdolności produkcyjne, oraz zapotrzebowanie na dany artykuł.

Koksownie

Przemysł Koksowniczy ma naturalne możliwości rozwojowe: opiera się na węglu, produkty jego są poszukiwanymi i podstawowymi surowcami dla różnych gałęzi przemysłu.

Zagadnienie zbytu produktów koksowni kształtuje się zadawalająco.

Planujemy znaczną rozbudowę przemysłu koksowniczego przez renowację i rozbudowę istniejących koksowni, oraz budowę nowych.

Pewne opóźnienia i trudności w tym programie wynikają z niedostatecznej produkcji materiałów ogniotrwałych, potrzebnych do budowy pieców, oraz długich terminów dostaw urządzeń pomocniczych, sprowadzanych z zagranicy.

Przy ustalaniu wysokości planu produkcji koksowni, wobec zadawalającego kształtowania się zagadnień surowca i zbytu, bierze się pod uwagę zdolności produkcyjne zakładu.

Zdolność produkcyjna koksowni określona jest wsadem węgla koksującego.

Ilości %-owe produktów otrzymywanych z procesu koksowania, zależne są od gatunku węgla, systemu pieców koksowniczych, temperatury, czasu trwania procesu.

Ponieważ czynniki te są na ogół dla danej koksowni mało zmienne (jedynie ilość popiołu, zależna od stopnia płukania), wydajności poszczególnych produktów możemy zaplanować w wysokości takiej, jaką podają nam aktualizowane normy statystyczne. Przy palowaniu produkcji dla koksowni należy więc znać: zdolności produkcyjne zakładu oraz ściśle wyliczone normy statystyczne; zagadnienie wtedy nie przedstawia większych trudności.

Destylarnie smoły i benzolu

Produkty tego działu tzw. węglpochodne mają b. szerokie zastosowanie. Stanowią one podstawę przemysłu chemicznego, są ważnym surowcem dla przemysłu budowlanego, elektrycznego, węglowego, brykietowni itp.

Spośród licznej i różnorodnej gromady węglpochodnych, należy przede wszystkim wymienić: pak, smoły preparowane, smoły drogowe, lepnik, oleje: płuczkowy, impregnacyjny, flotacyjny, zbiornikowy, naftalen, antracen, fenol, krezol, pirydyna, kwas benzoesowy, benzol motorowy, benzen, toluen, ksylen, żywica kumaronowa.

Popyt na te wszystkie artykuły jest bardzo duży i stale wzrasta, zwłaszcza z rozbudową

przemysłu chemicznego, (fenol, krezol, benzen, toluen, naftalen, antracen), rozbudową dróg (smoły drogowe) rozbudową komunikacji i telekomunikacji (olej impregnacyjny) rozbudową motoryzacji (benzol motorowy) itp.

W obecnej chwili odczuwa się duży brak węglpochodnych tak na rynku krajowym, jak zagranicznym. Zadaniem naszej gospodarki jest przy maksymalnym wykorzystaniu surowców wyprodukowanie największej ilości tych produktów.

Produkcja w tym wypadku jest ograniczona ilością surowca: smoły surowej oraz benzolu surowego, który atrzymany jest z koksowni i gazowni. Koksowni czynnych jest 17, gazowni 144; te ostatnie należą przeważnie do samorządów miejskich.

Przystępując do opracowania planu produkcyjnego węglpochodnych, bierzemy za podstawę plany produkcyjne koksowni (smoła surowa koksownicza i benzol surowy) i gazowni (smoła gazownicza).

Zebranie potrzebnych planów produkcyjnych napotyka na duże trudności, a brak danych statystycznych stoi na przeszkodzie w ocenie wysokości produkcji poszczególnych gazowni.

Mimo tych trudności, jako podstawę przy opracowaniu planów produkcji i planów rozbudowy zakładów węglpochodnych, przyjmujemy wielkość produkcji koksowni i gazowni.

Omówimy teraz osobno sposób planowania produktów smołowych i benzolowych.

Smoła surowa z koksowni i gazowni różni się zawartością procentową poszczególnych produktów.

Znaczne różnice wykazują również smoły z poszczególnych koksowni, skład zależny jest od gatunku węgla i warunków koksowania.

Istnieją też różnice w smołach gazowniczych z poszczególnych gazowni, wobec jednak chwilowo nie wysokiego udziału tych smół w całkowitej ilości przerobu, nie odczuwa się dużego wpływu z tego powodu na produkcję poszczególnych artykułów węglpochodnych.

Duże trudności przy planowaniu wynikają z tego, że skład smół zmienia się w czasie, róż-

nicze %-owe zawartości w 46, 47, czy 48 roku są bardzo znaczne.

Rozpracowując plan produkcyjny, musimy oprzeć się na przeciętnej analizie chemicznej smoły koksowniczej i gazowniczej za ostatni okres.

Przy opracowaniu planów kwartalnych często napotykamy na trudności, z powodu różnicy w składzie smół, które nie pozwalają nam zaplanować produkcji poszczególnych artykułów w wysokości planu rocznego, opartego na innym składzie smoły.

Analizy chemiczne smół podają nam procentową zawartość produktów zasadniczych: paku, naftalenu, antracenu, olejów ciężkich, oleju płuczkowego, oleju karbolowego, oraz zawartość wody w smole.

Mając planowaną ilość smoły koksowniczej i gazowniczej, oraz analizy chemiczne poszczególnych smół, obliczamy ilość zasadniczych produktów, które otrzymamy z ich przerobu.

Charakterystyczną cechą produktów smołowych jest to, że z tych paru zasadniczych produktów, które same już są artykułami handlowymi, można otrzymać długi szereg innych artykułów handlowych przez mieszanie ich ze sobą w określonym stosunku.

Własności fizyczne i chemiczne otrzymanych produktów handlowych określają normy techniczne.

W ten sposób np.: z paku, który sam jest poszukiwanym artykułem sprzedażnym, mieszając go z olejami ciężkimi otrzymujemy: smołę drogową, smołę preparowaną, lepnik, smołę hutniczą, smołę opałową itp.

Przy planowaniu sprzedażnych produktów smołowych, zasięgamy opinii Centrali Handlowej, względnie Biura Sprzedaży Produktów Węglpochodnych co do zapotrzebowania na poszczególne artykuły, jak również ustalenia hierarchii potrzeb różnych gałęzi przemysłu celem choć częściowego zaspokojenia rynku.

Dla obliczenia planu produkcyjnego musimy robić bilans na każdy produkt zasadniczy. Dla przykładu podamy wzór takiego bilansu dla paku:

% zawartości paku w smole		Ilość przerob. smoły		Ilość paku otrzym. z przer. smoły		Całkowita ilość paku do dyspoz.	
Koksown.	Gazown.	Koksown.	Gazown.	Koksown.	Gazown.		
60	55	m	n	60.m	55.n	60.m	+ 55.n = P
				100	100	100	100

Całkowita ilość paku do dyspoz.	Produkty wytwarzane	% zawart. paku w tych prod. techn.	Plan produk.	Ilość paku potrzeb. na prod.	Ilość paku na sprzedaż
P	Smoła prepar.	70	Sp	70 Sp 100	P - P _O = P _S Ilość paku sprzedażna
	Smoła drog.	65	Sd	65 Sd 100	
	Lepnik	80	L	80 L 100	
	Smoła opalowa	60	So	50 So 100	
R a z e m				$70 Sp + 65Sd + 80L + 50So = P_o$ 100	- 8 -

Obliczony i ustalony w ten sposób plan produkcyjny, opracowany dla całego Zjednoczenia, rozpracowujemy na poszczególne zakłady, biorąc pod uwagę ich zdolność produkcyjną i rodzaje urządzeń.

Ilość przerabianych smół podaje nam — zdolność produkcyjna, rodzaje otrzymanych produktów — posiadane urządzenia.

Zakłady posiadające kolumny destylacyjne mogą produkować pak, lepnik, smołę preparowaną i oleje surowe; te, które mają kolumny olejowe — wytwarzają oleje sprzedażne, tam gdzie są wirówki do naftalenu — otrzymuje się naftalen wirowany itd.

Wobec konieczności wyodrębnienia z całej przerabianej smoły cennych produktów, które otrzymuje się drogą kilku-stopniowej destylacji, ługowania, saturacji itd., musimy planować wewnętrzny, międzyzakładowy obrót półproduktami.

Dla każdego zakładu obliczamy w powyższy sposób ilości zasadniczych produktów, otrzymanych ze smoły przerobionej w danej fabryce oraz zaplanowaną dostawę półproduktów z innych zakładów. Następnie bilansujemy każdy artykuł.

Poza zaspokojeniem najpilniejszych i najważniejszych potrzeb rynku zewnętrznego w planach produkcyjnych musimy umieścić te produkty, które są surowcami dla innych działów produkcyjnych Zjednoczenia: olej antracenowy, antracen, naftalen dla produkcji sadzy aktywnej, pak twardy dla produkcji koksu pakowego do fabrykacji elektrod itp.

Opracowanie planu dla produktów smołowych jest zadaniem trudnym i długim, wymagającym dokładnej znajomości procesu produkcyjnego, możliwości aparaturowych i przetokowych poszczególnych zakładów, zapotrzebowań sezonowych

rynku, jak również wpływów atmosferycznych (zima) na sprawność zakładów.

Plany produktów benzolowych opracowujemy podobnie.

Analiza chemiczna podaje nam skład benzolu surowego z oznaczeniem zawartości frakcji toluolowej, ksylołowej, solwentnafty, oleju neutralnego.

Jako produkt zasadniczy otrzymujemy benzol motorowy (frakcja benzolowa z dodatkiem frakcji toluolowej i ksylołowej celem obniżenia temperatury krzepnięcia) oraz benzole oczyszczone.

Frakcje: toluolowa i ksylołowa, stanowiące produkty sprzedażne, można poddać dalszemu oczyszczaniu celem otrzymania toluenu, ksylenu, produktów chemicznie czystych. Podobnie otrzymujemy benzen chemicznie czysty z benzolu oczyszczonego.

Analogicznie, jak przy planowaniu produktów smołowych, przy planowaniu produktów benzolowych po opracowaniu globalnego planu, opartego na zapotrzebowaniu, rozpracowujemy go na poszczególne zakłady przerobcze. Podobnie planujemy ruch wewnętrzny półproduktów między zakładami.

Odcinek planowania węglpochodnych jest szczególnie trudny ze względu na zmienność wszystkich parametrów planowania (surowiec, zdolność produkcji i magazynowania, przetok oraz zbyt).

Wyroby z węgla prasowanego.

Zjednoczeniu podlegają dwie fabryki, produkujące wyroby z węgla prasowanego: w Raciborzu F-ka Elektrod Węglowych „Plania” oraz F-ka w Starogardzie.

Charakterystyczną cechą większości tej produkcji jest wytwarzanie powyższych artykułów tylko na określone zamówienie, podające gatunek, rodzaj i wymiary.

Stanowi to poważną trudność w zaplanowaniu produkcji, zwłaszcza dla F-ki Elektrod w związku z tym, że duży procent jej produkcji przeznaczony jest na eksport.

Zapotrzebowania rynku krajowego, w związku z obecną stabilizacją, opanowaliśmy dostatecznie, zamówienia zagraniczne nie wykazują chwilowo żadnej skłonności do unormowania.

Trudności te odbijają się nie tylko na wykonaniu planu lub znacznym jego przekroczeniu, ale i na zapotrzebowaniu surowców, które częściowo sprowadzamy z zagranicy.

Sadza aktywna

W związku z rozwojem motoryzacji, zapotrzebowanie na sadzę aktywną, używaną do fabrykacji gumy, stale wzrasta.

Surowce podstawowe do produkcji sadzy aktywnej (naftalen, antracen, olej antracenyowy, gaz) są wytwarzane w ramach naszego Zjednoczenia.

W obecnej chwili przy planowaniu produkcji sadzy czynnikiem decydującym są zdolności produkcyjne zakładów.

W planach długofalowych zaś wysokość produkcji jest ograniczona brakiem surowców.

Opracowywanie obecnych planów w tym dziale jest nieskomplikowane z uwagi na własne surowce, którymi dysponuje Zjednoczenie, oraz zapewniony zbyt.

Jedyną trudnością przy planowaniu produkcji jest w związku z rozbudową, ustalenie terminu dostaw części aparatów, które z reguły są dostarczane ze znacznymi opóźnieniami, co w konsekwencji może wywołać niewykonanie planu.

Węgiel aktywny

Plan opieramy na zapotrzebowaniu rynku krajowego; zdolności produkcyjne i możliwości surowcowe są duże i niewykorzystane należycie.

Zdobycie większej ilości odbiorców w kraju i rynku zagranicznego obniżyłoby znacznie koszty własne produkcji w związku z całkowitym wykorzystaniem zdolności produkcyjnych aparatów.

Dystrybucja gazu

Zjednoczenie pobiera gaz z koksowni, względnie wytwarza go we własnych zakładach, oczyszcza i rozprowadza dla celów przeróbki chemicznej, celów opałowych dla przemysłu i gospodarstw domowych, celów oświetleniowych.

Przy układaniu wysokości planu dla zakładów dystrybuujących, opieramy się z jednej strony na planach oddania gazu przez koksownie do sieci gazociągów, oraz na zdolnościach produkcyjnych gazowni, z drugiej strony na szacunkowych danych, dotyczących pobrania gazu przez odbiorców.

Trudnością w ułożeniu planów dla gazociągów jest zmienność dostawy, jak i zapotrzebowania odbiorców na gaz (rozbudowa przemysłu, sezonowość).

Dotychczasowe nasze osiągnięcia i spostrzeżenia wskazują na to, że jedyną formą racjonalnej gospodarki jest gospodarka planowa. W związku z zazębaniem się produkcji poszczególnych przemysłów, stanowiących dla siebie nawzajem bazy surowcowe, wobec konieczności zbilansowania eksportu i importu, oraz wobec odbudowy bez udziału obcych kapitałów, koniecznym jest, aby poszczególne gałęzie naszego przemysłu opierały się na planie, tworząc w ten sposób jednolity organizm gospodarczy.

SUMMARY:

Planning of production and development of coal and coke industry centralized in the Coal and Coke Industry Union is described.

Z E Ś W I A T A

Nowe sposoby przerobu ropy naftowej jako podstawa przemysłu organicznego Ameryki

Prof. Dr. Jos. Risi, Uniwersytet Laval, Quebec, Canada. (Chimia Na. 12, 15.12.1947)

Artykuł ten ma wykazać, czego potrafiła dokonać wynalazczość amerykańska, poparta nieskończoną ilością dolarów, w ciągu kilku miesięcy, czy też lat na polu przemysłu naftowego. Nie-

miecki przemysł węglpochodnych potrzebował całego stulecia na mozolne opracowanie metod, które dzisiaj stosuje. Przemysł naftowy amerykański wykorzystał te wyniki, a przynaglony

przez wojnę i olbrzymie zapotrzebowanie na wysoko oktanową benzynę, przeobraził się w ciągły niesłychanie krótkiego czasu na wielki nowy przemysł, który jest obecnie podstawą gospodarki amerykańskiej.

Technicy w U. S. Bureau of Standards pracują już od lat nad metodami rozdzielania związków, znajdujących się w ropie naftowej. Na ulepszonych kolumnach uzyskuje się rozdział cieczy, których punkty wrzenia różnią się tylko o jeden stopień. Opracowano cały szereg metod fizycznych, jak destylacja molekularna mieszanin azeotropowych, nowe środki ekstrakcyjne, adsorbację selektywną i ulepszone metody stosowania niskich temperatur. Przy zastosowaniu tych metod stwierdzono już do chwili obecnej 80 związków w lekkim oleju pennsylvania. Skład jego przedstawia się następująco:

1) *Węglowodory nasycone szeregu* C_nH_{2n+2} : 27 związków, w tem 10 o łańcuchu normalnym (CH_4 do $C_{10}H_{22}$) i 17 o łańcuchach rozgałęzionych, począwszy od izo-butanu do różnych izomerów metyloheksanu.

2) *Węglowodory nasycone szeregu alicyklowego (nafteny)*: 14 związków, w tem cyklopentan, cykloheksan i ich pochodne alkilowe (te ostatnie występują raczej w ropie rosyjskiej, niż amerykańskiej).

3) *Węglowodory aromatyczne*: 14 związków, w tem benzen, toluen, kumol, pseudokumol. W wyżej wrzących frakcjach wyodrębniono ponadto: parafinę $C_{12}H_{26}$ (n-Dodekan), alkilopochodne benzenu, naftalen, metylo-naftalen (α i β), tetralinę i jej trzy metylo-pochodne, wreszcie w najwyższych wrzących frakcjach — parafinę od C_{50} i wyżej.

4) *Węglowodory nienasycone*: tylko w śladach.

5) *Połączenia tlenowe*: (tylko 0,1 — 3%) głównie kwasy, na przykład:

a) typu $C_nH_{2n}O_2$ jak kwas palmitynowy, kwas izo-amylowy octowy.

b) kwasy nienasycone typu

$C_nH_{2n-2}O_2, C_nH_{2n-4}O_2, C_nH_{2n-6}O_2,$
zwane kwasami naftenowymi.

6) *Połączenia siarkowe* (0 — 1%): przeważnie tio-alkohole, tio-etry, tiofeny i t. p.

7) *Połączenia azotowe* (ślady): niektóre z nich o charakterze zasadowym n. p. chinolina.

Przemysł naftowy, biorąc historycznie, był zawsze ściśle związany z motoryzacją. Po pierw-

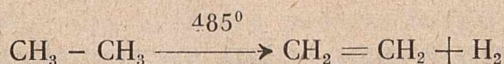
szej wojnie światowej ilość olejów lekkich, otrzymywana przez frakcjonowanie ropy, nie mogła już zaspokoić coraz bardziej rozwijającej się motoryzacji. Dla powiększenia ilości materiałów pędnych z ropy wprowadzono metodę krakowania, przy pomocy której otrzymuje się z wyżej wrzących frakcji ropy naftowej przez rozerwanie łańcuchów węglowodory niższe wrzące. W procesie tym otrzymuje się produkt o mniejszej ilości szkodliwych związków siarkowych, a zato więcej węglowodorów nienasyconych i aromatycznych. Metody krakowania dzieli się na:

1. *Metody pyrogenetyczne*: a) krakowanie w fazie parowej w temperaturze do 700° i normalnym ciśnieniu. b) krakowanie w fazie płynnej, temperatura jak w poprzedniej metodzie, tylko pod ciśnieniem. c) krakowanie w fazie mieszannej, temperatura do 500° , ciśnienie bardzo wysokie. Metoda ta jest dziś najczęściej używana, w różnych odmianach patentowych (Dubbs, Cross, Tube, Tank).

2. *Metody katalityczne*: a) metoda McAfee z $AlCl_3$, b) metoda Houdry, z katalizatorem mieszanym ($SiO_2, Al_2O_3, i MnO_2$), c) „Fluid Catalytic Process” metoda najnowsza, opracowana podczas wojny (1941 r.). Metoda ta jest ciągła z równoczesną automatyczną regeneracją katalizatora, skład którego jest dotychczas tajemnicą fabryczną.

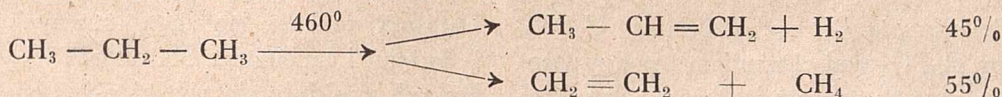
Szczegółowe badania procesu „krakowania” wyjaśniło mechanizm tej reakcji i pozwoliło na opracowanie metod wyodrębnienia pewnych związków, nie znajdujących się w ropie naftowej. Mechanizm tej reakcji, w uproszczeniu, przedstawia się następująco: Metan nie zostaje zaatakowany podczas krakowania.

Rozkład ten na węgiel i wodór następuje dopiero powyżej 1000° i reakcja ta służy do otrzymywania sadzy z metanu. Typową reakcją krakową jest następująca:



Jest ona dzisiaj podstawą do produkcji etylenu na skale techniczną.

Węglowodory o większej ilości węgla, rozpadają się częściowo na drobiny mniejsze, a częściowo przez odszczepienie wodoru na węglowodory nienasycone.



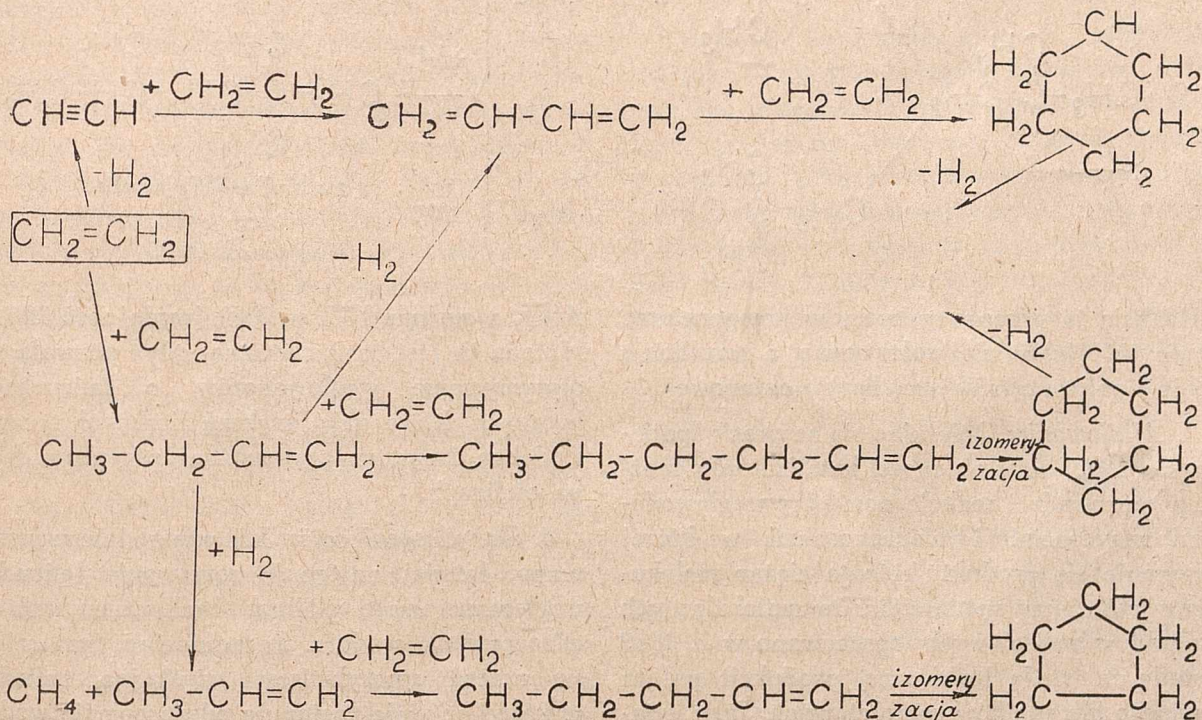
Im dłuższe łańcuchy posiadają węglowodory wyjściowe, tem więcej otrzymuje się związków przez rozierwanie łańcuchów. Przy węglowodorach o łańcuchach rozgałęzionych następuje ponadto w głównej mierze odrywanie łańcuchów bocznych bez odszczepiania wodoru. Powstałe węglowodory nienasycone są znacznie bardziej odporne na wyższe temperatury niż węglowodory nasycone, szczególnie te, które posiadają podwójną parę elektronów w środku drobin.

Odporność ta spada jednak znacznie, z chwilą gdy łańcuchy węglowodorów przedłużają się, albo rozgałęziają, co następuje w dalszej konsekwencji rozkładu pyrogenetycznego, przez reakcje polimeryzacji i izomeryzacji (patrz schemat)

Znany jest dodatek czteroetylku ołowiu dla przeciwdziałania stukaniu w motorze. Dodatek ten jest jednak kosztowny i nie nadaje się do każdego paliwa, gdyż pewne węglowodory nie znoszą obecności ołowiu. Poza to dodatek ten może podnieść liczbę oktanową najwyżej o 20 jednostek, np. z 60 na 80.

Taka liczba oktanowa wystarcza dla paliw samochodowych, ale jest za mała dla paliw samolotowych.

W dalszych badaniach procesów krakowych stwierdzono również, że w ściśle określonych warunkach można otrzymać związki alicyklowe, lub aromatyczne o bardzo wysokiej liczbie oktanowej.

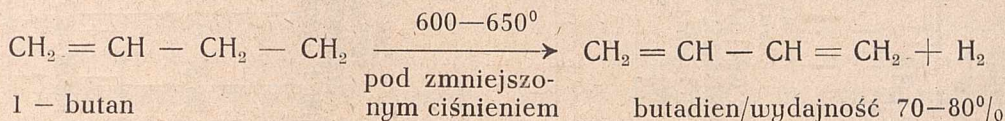


Opierając się na tych nowych zdobyczach, zajęto się równolegle badaniami nad wpływem wtórnie wytworzonych związków na zjawisko stukania w motorze benzynowym. Okazało się że, niektóre związki szczególnie korzystnie zmniejszają stukanie. Między innymi bardzo korzystna jest obecność olefin szeregu alicyklowego i aromatycznego. Systematyczne badania wyjaśniły zależność pomiędzy budową związków, a zjawiskiem stukania. Obecnie można ściśle określić, jakie związki wpływają na liczbę oktanową. Bardzo korzystny efekt dają związki aromatyczne.

wej. Od r. 1942 można zatem przez ściśle utrzymanie parametrów produkować paliwa o z góry określonej liczbie oktanowej. Jest to olbrzymi postęp, który daje szczególnie duże ułatwienia przy konstrukcji silników samolotowych na paliwo o określonej liczbie oktanowej. Do chwili obecnej znany już 6 różnych metod, przy pomocy których można przeprowadzać syntezy ściśle określonych, wysokooktanowych materiałów pędnych dla silników samolotowych w oparciu przeważnie o gazowe produkty procesów krakowych. Metody te są następujące:

węglowodory nienasycone, które służą nie tylko do syntezy wysokooktanowych paliw, ale są również produktami wyjściowymi w wielkim przemyśle chemicznym.

Jeszcze ważniejszą reakcją okazało się zastosowanie tej samej metody do nienasyconych gazów z procesu krakowego:



Otrzymany butadien jest surowcem do produkcji syntetycznego kauczuku.

5. „Hydrofining” czyli rafinacja wodorem: Wszystkie dotychczas wspomniane metody są oparte na gazach krakowych jako surowcu. Przez pyrogenetyczny rozkład wysokowrzących frakcji ropy naftowej w obecności wodoru i selektywnych katalizatorów, odpornych na zatrucia związkami siarki np. pewnych związków Sn, Pb, Ti, Mo albo Ge, otrzymuje się wprost paliwo płynne do napędu silników samochodowych o liczbie oktanowej 75 do 90. Paliwo to jest specjalnie tanie, gdyż otrzymuje się je bezpośrednio w jednej reakcji z olejów ciężkich. Wodór potrzebny do tej reakcji otrzymuje się przez konwersję gazu naturalnego, albo gazu krakowego.

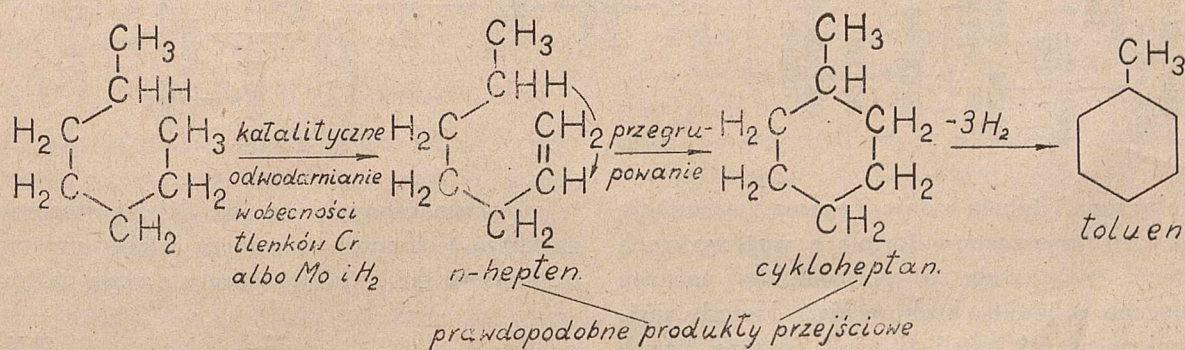
6. Aromatyzacja: albo „Hydroforming”. Dotychczas otrzymywano toluen bezpośrednio lub pośrednio z ubocznych produktów koksowania węgla. Podczas wojny wzrosło niesłychanie zapotrzebowanie na toluen w Ameryce, dla produkcji trotylu. Zagadnienie to rozwiązano w ten sposób, że od r. 1941 otrzymuje się toluen i inne aromatyczne połączenia z ropy naftowej. Powstawanie tych związków aromatycznych można wyjaśnić na prostym przykładzie z czystym heptanem:

Praktycznie, reakcję tę przeprowadza się na frakcji ropy naftowej, która zawiera węglowodory szeregu C₆, C₇ i C₈. Otrzymuje się wtedy paliwo płynne, zawierające benzen, toluen, i ksylen, a liczba oktanowa takiego paliwa jest o 40 jednostek wyższa od podobnej frakcji, nie zawierającej węglowodorów aromatycznych. Przez destylację rozdziela się to paliwo na

3 frakcje: lekką, zawierającą benzen, którą stosuje się do wzbogacania paliw samochodowych—średnią, zawierającą toluen, której używa się do produkcji trotylu i — ciężką frakcję ksylenową, którą dostarczano podczas wojny lotnictwu amerykańskiemu, jako paliwo o liczbie oktanowej powyżej 100.

Krótkie to zestawienie pozwala zorientować się, jak olbrzymie korzyści techniczne można osiągnąć w oparciu o badania naukowe nad wykorzystaniem ropy naftowej. Metody żmudnie opracowane przez Niemców w okresie prawie stu lat dla smół koksowniczych, wykorzystali Amerykanie, stwarzając w ciągu kilku lat przemysł oparty o znacznie prostrze metody i na znacznie większą skalę techniczną. Dziś już częściowo, a w przyszłości całkowicie amerykański przemysł organiczny otrzymywać będzie materiały pędne, rozpuszczalniki, masy plastyczne, barwniki, farmaceutyki i surowce alifatyczne i aromatyczne wyłącznie z ropy naftowej.

Ropa naftowa jako surowiec jest znacznie wygodniejsza aniżeli węgiel, wydobywanie jej tańsze i czystsze, metody przerobu ciągłe i automatyczne, obsługa polega przeważnie tylko na kontroli instrumentów rejestrujących, a produkt otrzymuje się wygodnie rurami nawet do miejsca zużycia.



Asfalty z amerykańskich rop naftowych

(„Paving Asphalt from California Crude Oil“ M. L. Kastens, „Industrial and Engineering Chemistry“ 40, 548 (1948))

Asfalt jest jednym z najstarszych materiałów, znajdujących zastosowanie w budownictwie. Znany on był już około 3800 lat przed Chrystusem w dolinie Eufratu do uszczelniania łodzi oraz jako lepnik. W kilka wieków później zastosowano go w budownictwie, jako szczeliwo i do nawierzchni podłogowych. W wiekach późniejszych nie znajdowano dla niego innego zastosowania, stawał się materiałem przestarzałym. Dopiero w roku 1852 zastosowano go we Francji do budowy dróg. W osiemnaście lat później powstała w U.S.A. pierwsza tego typu droga w City Hall w Newark, N. J. Od tego czasu wraz z zawrotnym tempem rozbudowy przemysłu naftowego, zaczęło wzrastać i zapotrzebowanie na asfalty drogowe. W roku 1946 zużycie asfaltu naftowego w U.S.A. osiągnęło zawrotną cyfrę 8.000.000 ton. W chwili obecnej zapotrzebowanie rynkowe na asfalty drogowe jest mniejsze, tak, że zaledwie 30% produkcji jest używane do budowy dróg, reszta zaś jest krakowana do koksu naftowego lub sprzedawana jako tani czarny olej motorowy (black fuel oil).

Należy nadmienić, że asfalt naftowy jest bezsprzecznie głównym materiałem do budowy dróg, przewyższając znacznie inne surowce, jak np. cement. W roku 1945 w U.S.A. 97% nawierzchni położono z asfaltu. Produkty asfaltowe znajdują również wzrastające zastosowanie w innych dziedzinach, jak np. do wyrobu smół dachowych (około 25 — 30% produkcji asfaltu), następnie do wyrobu farb litograficznych, lakierów, jako materiał izolacyjny, w przemyśle odlewniczym do wyrobu baterii itd.

Typy asfaltu naftowego

Rozróżniamy trzy typy asfaltu naftowego: asfalt krakowy, dmuchany i zwykły.

ASFALT KRAKOWY (Cracked Asphalt).

Asfalty krakowe, zwane często smołami krakowymi, są pozostałością z termicznych procesów krekingu. Mają one przeciętnie niższy ciężar cząsteczkowy, niż inne handlowe asfalty, ale zawierają większą procentową zawartość związków aromatycznych. Niektórzy badacze twierdzą, że wzrost aromatyczności jest raczej we

frakcji olejowej, a nie w części asfaltenów. Asfalty krakowe charakteryzują się szeroką zmianą wiskozy wraz ze zmianą temperatury. Ta wrażliwość temperaturowa, połączoną z niską odpornością na utlenianie, powoduje, że asfalty te nie nadają się do budowy dróg, chociaż w niektórych wypadkach dmuchaną pozostałość krakową używa się przy drugorzędnych nawierzchniach.

Asfalty krakowe posiadają znaczną twardość, wysoki punkt mięknięcia, co powoduje, że znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle mas do wyrobu baterii elektrycznych itp. Zastosowanie to jednak nie zużywa całej produkcji asfaltów krakowych. W wypadku zastąpienia termicznego rozkładu przez katalityczny proces otrzymywania lekkich frakcji benzynowych z nafty, skrakowana pozostałość staje się jeszcze mniej wartościowym surowym asfaltem. Tej wysoko spolimeryzowanej pozostałości, utworzonej w nowym procesie, używa się jako opału regeneracji katalizatora.

ASFALT DMUCHANY (Blown Asphalt).

Ten typ asfaltu otrzymuje się przez przedmuchanie powietrza przez płynną pozostałość, otrzymaną ze zwykłej destylacji wieżowej, lub z termicznego rozkładu ropy naftowej.

Proces ten przeprowadza się w temperaturze 400 — 600°F, a zależnie odżądanego produktu końcowego trwa on od 3 do 24 godzin. Ilość przepuszczanego powietrza wynosi od 3 — 20 stóp sześciennych na galon, na godzinę. Reakcja jest egzotermiczna i wymaga zewnętrznego chłodzenia w okresie głównym i końcowym procesu. Czasami proces ten przeprowadza się w obecności katalizatorów, są nimi przeważnie chlorki metali ciężkich.

Asfalty dmuchane charakteryzują się znaczną odpornością na wpływy atmosferyczne (temperatura i inne), wysokim punktem mięknięcia, oraz nie przechodzeniem w stan kruchości. Są one mało wrażliwe na temperaturę i mają największą elastyczność w porównaniu z innymi typami asfaltów. Z tego powodu używa się ich do wyrobu smół dachowych, materiałów izolacyjnych rur, rurociągów i innych tp., oraz do wyrobu farb litograficznych i innych.

ASFALT ZWYKŁY (Straight-Run Asphalt).

Ten rodzaj asfaltu otrzymuje się przez oddestylowanie lżejszych frakcji z ropy naftowej. Stanowi on pozostałość, składającą się z najcięższych składników. Wyżej wzmiankowaną destylację można prowadzić albo pod ciśnieniem atmosferycznym, albo pod zmniejszonym, z wprowadzeniem (lub nie) pary, względnie nego gazu. W wypadku prowadzenia destylacji pod normalnym ciśnieniem, konieczne jest za-

zwyczaj „przedmuchiwanie” pozostałości w celu otrzymania żądanej twardości lub penetracji.

Asfalt zwykły stosuje się głównie do budowy nawierzchni drogowych wprost w stanie nie zmienionym, albo w połączeniu z innymi składnikami.

Ogólnie biorąc, ten typ asfaltu posiada pośredni indeks wrażliwości temperaturowej pomiędzy asfaltem krakowskim a dmuchanym, jakkolwiek własności jego zależne są od pochodzenia ropy naftowej.

Charakterystyka asfaltów wg. typów

	Krakowy	Dmuchany	Zwykły
Kolor	brunatno-czarny do czarnego	czarny	czarny
Jednorodność	jednolita	jednolita	zmienna
Wygląd powierzchni po 1 tygodniu próby starzenia się	jasna do matowej	jasna do matowej i tłustej	zmienna
Przełom	—	gatunki twarde, przełom muszlowy	muszlowy
Połysk	jasny do matowego	jasny do matowego	zmienny
Rysa (na porcelanie)	brązowo-czarna	brązowo-czarna do czarnej	czarna
Ciężar wł. w 77°F	0,90 — 1,12	0,90 — 1,07	1,00 — 1,17
Penetracja w 77°F	50 — 110	25 — 200	0 — 150
Konsystencja w 77°F	—	2 — 30	5 — 100
Duktylność w 77°F cm	2 — 155 +	zmienna	zmienna
Wytrzymałość na rozciąganie w 77°F	—	zmienna	0,5 — 10,0
Indeks wrażliwości temper.	—	8 — 40	40 — 60
Temp. mięknięcia (K. S.) °F	90 — 125 +	80 — 400	80 — 225
Temp. mięknięcia (P. i K.) °F	110 — 125 +	100 — 425	100 — 250
Punkt zapłonu °F	340 — 550	350 — 500	400 — 600
Części lotne 500°F 5 godz. %	1 — 20	1 — 12	zmiennie
Rozpuszczalność w CS ₂ %	98 +	95 — 200	85 — 100
Rozpuszczalność w nafcie w 88° F %	80 — 99	50 — 90	25 — 85
Części nierozpuszczalne niemineralne %	< 0,5	0 — 5	0 — 15
Części mineralne %	< 0,5	< 0,5	1
Karbony %	< 1	0 — 10	0 — 30
Węgiel (C) %	15 — 20	5 — 20	5 — 40
Siarka %	ślady — 5	ślady — 7,5	ślady — 10
Tlen %	0,3	2 — 5	0 — 0,5
Stale parafiny %	0 — 15	0 — 10	0 — 10
Nasycone węglowodory %	30 — 90	30 — 75	25 — 75
Zsulfonowana pozostałość %	90 — 100	90 — 100	90 — 100
Składniki zmydlające się %	ślady — 5	ślady — 2	0 — 2
Diazo reakcja	nie	nie	nie
Antrachinonowa reakcja	nie	nie	nie
Zastosowanie:	smoły dachowe, podłogowe, emulsje, składnik odlewów do baterii elektrycznych	smoły dachowe, lakier, farby i t. p.	smoły drogowe

Produkcja asfaltu zwykłego

Początkowo asfalt zwykły produkowano w instalacjach destylacji periodycznej, ogrzewanej bezpośrednio pod ciśnieniem atmosferycznym, z wprowadzaniem dużych ilości pary.

Ten, dość prymitywny sposób, zastąpiono aparaturą destylacji ciągłej, w której olej (ropa) płynął przez serię destylujących jednostek (kotłów) o wzrastających temperaturach. Nowoczesne instalacje prowadzą ten proces w specjalnych aparatach, gdzie olej (ropa) przebiega z pewną określoną szybkością przez piec rurowy. W kolumnie następuje rozprężenie i ekspansywne odparowanie. Bardziej lotne frakcje kondensują się w wyższych częściach kolumny, cięższe natomiast w niższych. Dla ułatwienia procesu, wprowadza się od dołu kolumny strumień pary. Gdy się chce otrzymać asfalt drogowy o niskiej penetracji, pozostałość poddaje się dalszej destylacji w aparaturze próżniowej, lub przedmucha się przez nią powietrze. Z uwagi na to, że ropa przepływa przez piec rurowy z dużą określoną szybkością, możliwość krekingu jest sprowadzona do minimum.

Urządzenie tego rodzaju pozwala otrzymać produkt o dużej twardości, nielotny w pewnych niezbyt wysokich temperaturach.

W starych systemach destylacji kotłowej ropa pozostawała pod działaniem wysokiej temperatury destylacji od 12 do 24 godzin. Natomiast w nowoczesnych systemach destylacji „pipestill” ropa w sferze maksymalnej temperatury przebywa zaledwie minuty. W ten sposób możliwości krekingu zredukowano do minimum, w rezultacie czego otrzymuje się asfalty o bardzo niskiej penetracji.

Jedną z modyfikacji destylacji parowej jest wprowadzenie par lekkich składników ropy zamiast pary wodnej.

W ostatnich latach zastosowano również t. zw. selektywne rozpuszczalniki typu niskowrzących węglowodorów, jak np. propan, lub etan z butanem. Metodą tą wytrąca się asfalt. Własności tego asfaltu są zależne od rodzaju i ilości stosowanego rozpuszczalnika, typu ropy oraz temperatury ekstrakcji.

W U.S.A. jednym z większych zakładów, produkujących asfalty drogowe, jest Asphalt Corporation w Kalifornii. Zakłady te pobierają surową ropę ze złóż naftowych Kern Front i Kern River w San Joaquin Valley. Przytem autor zaznacza, że ropa Kern jest typową półnaftenową ropą o bardzo małej zawartości procentowej niskowrzących frakcji, dająca więcej drogowego i przemysłowego asfaltu niż inne ropy w U.S.A.

PRZEGLĄD PRASY

W. BRYTANIA

Ostatnie osiągnięcia w produkcji paliw wysoko-oktanowych

A. S. Arend, *Petroleum* 11, 7 (1948)

D.A.C. Dewdney, „*Chemical age*” 56, 196, (1948)

W czasie wojny rozwinęły się 3 metody produkcji paliw wysokooktanowych. Są one nadal opracowywane i ulepszone.

1) Krecking „upłynniony” (fluid).

Wyraźnie upłynniony w stosunku do krekingu katalitycznego nie wskazuje na użycie rzeczywistej cieczy, lecz określa sproszkowany materiał (rzędu od 20 do 40 mikronów), który przelewa się, przechodzi przez zawory, przepuszcza pęcherzyki gazów i na ogół zachowuje się jak ciecz.

W procesie krekingu ropy, wpuszcza się sproszkowany katalizator do strumienia par z ropy tuż przed wejściem ich do reaktora. Rura pionowa, wypełniona zregenerowanym katalizatorem, działa jako jednostka zasilająca. Technika procesu polega na zasadzie nośności gazu, przyczym potężny strumień gazu, płynącego w górę, może utrzymać materiał stały, mający tendencję do opadania, na mniej więcej każdym żądanym poziomie.

W reaktorze gaz z odparowanej ropy jest medium upłynniającym. Podczas reakcji na katalizatorze osiada węgiel. Po skończonej reakcji mieszanina przepływa przez szereg cyklonów.

Te oddzielają „upłynniony” pył od skrakowanych produktów ropy, które przechodzą następnie do zwykłego urządzenia frakcjonującego. Katalizator „spływa” w dół pionowej rury, skąd dmuch powietrza przenosi go do regeneratora. Medium upłynniającym jest tu powietrze. Osadzony na katalizatorze węgiel spala się. Katalizator przechodzi na separator cyklonowy, gdzie oddzielają się cząstki stałe od strumienia powietrza i wraca do jednostki zasilającej proces świeżym materiałem. Tym samym zamyka się obieg.

Proces ciągły upraszcza transport katalizatora i ułatwia kontrolę i regulację gęstości katalizatora i ilości doprowadzonego ciepła. Temperaturę reguluje się automatycznie i nie może ona wahać się więcej, niż w granicach 3°C.

Największe instalacje, które produkują paliwo motorowe o liczbie oktanowej powyżej 92, mają wysokość ok. 84 m i są wobec tego najwyższymi aparatami, używanymi w przemyśle chemicznym.

W ostatnio zbudowanych na skalę przemysłową jednostkach, uwalniało się 30 mil. kcal. ciepła/godzinę na skutek spalania koksu, co odpowiada spalaniu 3000 l. oleju opałowego lub 5 t. węgla.

2. Metoda Houdry i Thermoform.

Obok zastosowania katalizatora drobno sproszkowanego przy krekingu ropy na początku wojny wprowadzono inny system, polegający na użyciu małych kulek lub perełek katalizatora.

W metodzie Houdry pary ropy ulegają skrakowaniu przy przejściu przez nieruchomą warstwę granulowanego katalizatora. Węgiel na ka-

talizatorze wypala się co pewien czas w strumieniu powietrza, a pary ropy w tym czasie kieruje się do innej wieży, zawierającej zregenerowany katalizator.

W procesie krekingu katalitycznego Thermoform stosuje się ruchomą warstwę kulek katalizatora o średn. 1/16" — 1/4" (1,5 — 6 mm). Katalizator, pokryty węglem, wyciąga się z podstawy komory reakcyjnej, przesyła elewatorami do regeneratora, gdzie wypala się węgiel; następnie przesyła się go do rury zasilającej i w ten sposób zamyka się obieg. Gaz styka się z katalizatorem w reaktorze 9 m wysokości, nad którym znajduje się rura zasilająca o wysokości 21 m, która dostarcza materiału do komory reakcyjnej.

3. Proces alkilacji.

Katalitycznej alkilacji poddaje się izoparafiny i olefiny, celem otrzymania izooktanu. Przy zastosowaniu kwasu fluorowodorowego jako katalizatora, izobutan i propylen łączą się, tworząc 2,2,4-trójmetylopentan. Największe trudności tej metody polegają na znalezieniu materiału odpowiednio odpornego na korozję.

Kwas fluorowodorowy rozpuszcza zwykłe szkło, lecz szkło specjalne, nie zawierające krzemionki i złożone głównie z pięciotlenku fosforu jest nań całkowicie odporne. Gotowe szkło jest zupełnie nierozpuszczalne i nawet po 500-godzinnej kąpeli w kwasie fluorowodorowym nie wykazuje śladów korozji. Materiał ten wystarcza do aparatury doświadczalnej; prowadzone są dalsze badania nad znalezieniem metalu, wytrzymującego tak ciężkie warunki. Wtedy będzie można ocenić, czy osiągnięto znaczny postęp w produkcji paliw wyskokoktanowych.

Olej z łupków bitumicznych

W. A. Kirkby Fuel in Science and Practice

26, 148, (1947) „Chemical Age” 56, 199, (1948).

Po zakończeniu wojny w wielu państwach zaczęto znów interesować się wydobywaniem oleju z łupków bitumicznych, zwłaszcza w Szwecji i USA. w Szwecji osiągnięto szereg sukcesów na tym polu.

Szwedzka państwowa spółka Shale Oil Company produkuje od 1945 r. ponad 65.000 oleju ton rocznie.

Złóża łupków bitumicznych w Szwecji ocenia się na 52 mm. ton oleju. Pokłady są łatwo dostępne, znajdują się 3 m pod ziemią. Roz-

winięły się 4 metody produkcji oleju: 3 metody retortowe i jedna podziemnej gazyfikacji. W metodach retortowych stosuje się materiał o ziarnie 5 — 30 mm lub powyżej 30 mm. Retorty ogrzewa się gazem z destylacji.

W metodzie podziemnej gazyfikacji Ljunstroema, do ogrzewania stosuje się elektryczne grzejniki, pary olejów wyciąga się rurami. Ogrzewanie warstwy trwa ok. 3 miesiące, całkowita destylacja 2 miesiące.

Zasoby oleju z łupków bitumicznych w Stanach Zjednoczonych wynoszą około 13.000 mil. ton. Próbną fabryka w Rifle, w stanie Colorado, zbudowana przez państwowe Bureau of Mines, posiada 2 retorty doświadczalne o pojemności 40 t.

Od 1942 r. Standar Oil Development Company pracuje nad zastosowaniem techniki „upłynionych materiałów stałych” do produkcji paliwa, do silników okrętowych z łupków bitumicznych w Australii.

W Niemczech, w końcowym okresie wojny usiłowano wykorzystać ubogie łupki w Wuertembergii. W Schorzingen i Dotlerhausen stosowano 3 metody wydobywania oleju: destylacja oleju *in situ*, w retortach i na ziemi w stoczach.

Tylko metoda destylacji *in situ* dawała nadzieje powodzenia, choć dotąd wydajność oleju w odniesieniu do wagi łupków wynosiła 1,5%. Metoda jest jeszcze w stadium doświad-

czalnym i polega na budowaniu pod ziemią równoległych komór około 60 m. długości, 1,8 m szerokości, 2,1 m wysokości. Boki i sufit wybuduje się za pomocą materiałów wybuchowych; tworzy się komora, zawierająca około 1800 ton luźno leżących łupków. Łupki rozpala się z jednej strony komory, po czym zamurowuje się ją i tempo spalania reguluje się, dopuszczając powietrze rurą w ścianie. Przeciwległa ściana komory jest również zamurowana i produkty odciągane się za pomocą rury.

W Luksemburgu złoża łupków ciągną się na przestrzeni 90 km² warstwą grubości 10—40 m. Wydajność oleju z nich ocenia się na 45 milionów ton. Próby wykazały, że z 1 tony łupków można wydobyć 60 t surowego oleju. Projekt eksploatacji tych złóż powstał już w r. 1934, obecnie ze względu na brak węgla stał się znów aktualnym.

M. J.

Substytucja pochodnych naftalenu

British Science News, NO.6 1948.

Edward Ward.

Po przypadkowym odkryciu przez Perkina syntetycznego fioletu w r. 1856, powstał i zaczął szybko się rozwijać w całej Europie zachodniej przemysł barwników syntetycznych. W Anglii przemysł ten umiejscowił się przede wszystkim w Huddersfield, co można łatwo wytłumaczyć specjalnym położeniem tego ostatniego jak gdyby na pograniczu dwóch obszarów przemysłowych: fabryki jednego przerabiała bawełnę, fabrykom drugiego zaś za surowiec służyła wełna.

Znany barwnik, para - czerwień, został otrzymany w jednej z fabryk w Huddersfield przez sprzężenie p-nitroaniliny z β -naftolem. Zaczęto go już stosować w r. 1880.

Obecnie fabryki barwników w Huddersfield produkują większość barwników syntetycznych w Wielkiej Brytanii.

W czasie pierwszej wojny światowej powstał w technicznej szkole w Huddersfield wydział chemii barwników. Na czele wydziału stali zawsze wybitni angielscy uczeni i od czasu jego powstawania wykonano wiele cennych prac.

Ponieważ pochodne naftalenu są szeroko używane jako barwniki, lub półprodukty, dużo uwagi poświęcono chemii tych związków.

Prace o początkowo preparatywnym charakterze doprowadziły do nowego ujęcia zasadniczego zagadnienia wprowadzenia podstawników do naftalenu i pochodnych.

Wiemy, że istnieją trzy możliwe pozycje dwóch podstawników: w pierścieniu benzenowym orto, meta i para. Jeżeli więc w pierścieniu mamy grupę X, a wprowadzamy grupę Y, możemy otrzymać trzy izomery. Jakie to będą izomery i w jakich stosunkach ilościowych względem siebie, zależy to już od elektronowego charakteru X i Y. Tam, gdzie grupa X ma tendencję powodowania przepływu elektronów do pierścienia benzenowego, pozycje orto i para nabywają większego potencjału ujemnego w stosunku do reszty cząsteczki i w konsekwencji podstawnik „poszukujący elektronu” (elektrofilny), przyłączy się w tych właśnie pozycjach. Jeżeli grupa X wykazuje tendencję wprost przeciwną, to ponieważ pozycje orto i para uzyskują względnie wyższy potencjał

dotadni, podstawienie czynnikiem elektrofilnym następuje z trudnością i to wyłącznie lub głównie w pozycji meta. W tym wypadku czynniki nukleofilne („poszukujące protonu“) podstawiąją pozycje orto i para.

Jeżeli mamy w pierścieniu dwie grupy X i Y, następne podstawienie będzie zależało od ich charakteru elektronowego, a także od położenia jednej względem drugiej (ich efekty elektronowe mogą się dodawać, lub przeciwstawiać się sobie).

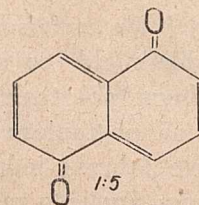
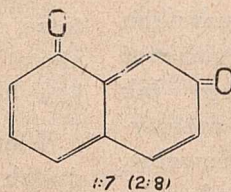
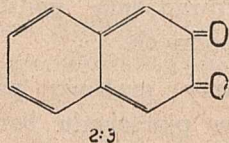
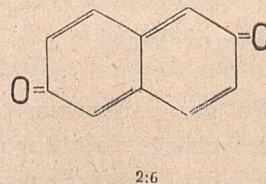
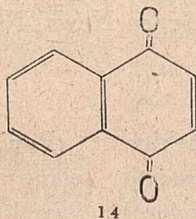
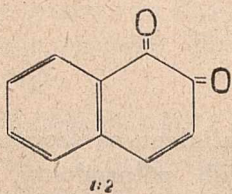
Problem podstawiania w naftalenie jest o wiele bardziej skomplikowany. Są dwa rodzaje jednopodstawionych pochodnych naftalenu: α i β . Do każdej z nich można następnie wprowadzić drugi podstawnik w 7 różnych pozycjach, otrzymując w ten sposób 14 dwupodstawionych pochodnych przy dwóch różnych podstawnikach.

W r. 1893 Armstrong i Wynne sformułowali zasady podstawników dla naftalenu w wypadku nitrowania i sulfonowania. Do dzisiejszego dnia zasady te są w użyciu, mimo, iż nie są wystarczające.

mi ich widm absorbcyjnych. Jednocześnie sporządzono dokładny przegląd dotychczasowych wiadomości o sulfonowaniu i nitrowaniu pochodnych naftalenu.

Veselý i Jakeš stwierdzili, że istnieją dwa typy jednopodstawionych pochodnych naftalenu (nie biorąc pod uwagę różnic w pozycjach α i β): pochodne z podstawnikami, kierującymi w pozycje orto i para oraz z kierującymi w pozycje meta; te same grupy wywołują te same efekty, czy to w benzenie, czy też w naftalenie. Następnie mamy wg. Veselý'ego i Jankeš'a dwie grupy dwupodstawionych pochodnych, zależnie od charakteru pierwszego podstawnika. Dwie grupy podstawników według chemików czeskich są podobne do dwóch grup dla benzenu: dodatnich, odpychających elektrony, kierujących w pozycje orto i para, oraz ujemnych, przyciągających elektrony, kierujących w pozycje meta.

Pozycje orto i para w naftalenie są to pozycje, odpowiadające 6 możliwym naftochinonom (jedynie 3 z nich są znane), meta są to pozostałe.

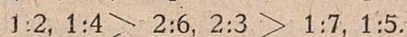


O wiele bardziej użyteczne zasady, oparte na analogiach pomiędzy odpowiednimi związkami benzenu i naftalenu, zostały sformułowane przez chemików czeskich Veselý'ego i Jakeš'a w r. 1923. Niestety, zostały one całkowicie zignorowane przez świat chemiczny.

Hodgson ze współpracownikami w Technical College w Huddersfield przetłumaczył, jak gdyby, te zasady na język nowoczesnej teorii elektronowej.

Istniejące dane co do pochodnych naftalenu uzupełnione badaniami, dotyczącymi chemii czternastu nitronaftylamin łącznie z badania-

Tak więc grupa dodatnia w pozycji α kieruje podstawniki elektrofilne w miejsca 2, 4, 5, 7, w pozycji β w 1, 3, 6, 8. Grupy ujemne wywołują efekty przeciwne i podstawienie (podstawniki elektrofilne) następuje w pozycjach nie chinoidowych. Substytucja zachodzi przeważnie w pozycjach, odpowiadających chinonom 1:2 i 1:4, najczęściej w porządku następującym:



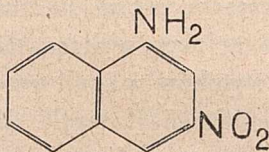
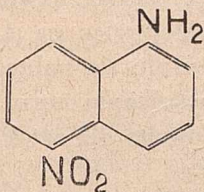
Veselý i Jakeš stwierdzili, że przy sulfonowaniu napotykamy wyjątki.

Hodgson zwrócił uwagę na większą zdolność do reakcji wielu związków naftalenowych w po-

równaniu z odpowiednimi związkami benzenu, a także na większą aktywność pozycji α , niż β w naftalenie.

Robinson i Thompson zauważyli efekt przesysłania pomiędzy pozycją 2 a 6, zostało to zresztą uprzednio spostrzeżone przez chemików czeskich.

Hodgson w nowym ujęciu zasad Veselý'ego i Jakeš'a uważa przede wszystkim cząsteczkę za nie posiadającą budowy stałej, lecz taką, na którą składają się rozmaite możliwe struktury rezonansowe, wywołujące różnice w elektrycznym stanie cząsteczki. Dzięki temu można wytłumaczyć wiele wyjątków od zasad Veselý'ego i Jakeš'a. Dzięki temu również mógł Hodgson, rozpatrując reakcje, dotyczące nitronaftylamin, wyciągać właściwe wnioski co do barwy i widma absorbcyjnego danego związku. Np. potwierdzono danymi widmowymi tezę Hodgsona i Turnera, że czerwone nitronaftylaminy, których jest 8, jak np. 5-nitro-1-naftylamina, będą miały pojedyncze wiązanie łączy w przeważających strukturach rezonansowych, natomiast żółte, których jest 6, jak np. 3-nitro-1-naftylamina, podwójne.



Jeżeli wiązanie łączy jest podwójne, rezonans ogranicza się do jednego pierścienia. „Płynność” elektronów jest ograniczona co powoduje osłabienie barwy. Efekty kierujące podstawników stają się prawie wyłącznie homonuklearne. Jeżeli mamy wiązanie łączy pojedyncze, następuje rezonans poprzez cząsteczkę i efekty, wywoływane przez podstawniki, mogą być przenoszone z jednego pierścienia na drugi.

Najlepiej będzie rozpatrzyć tę rzecz na przykładzie: 2-nitro-1-naftylamina, o barwie żółtej, posiada łączy wiązanie podwójne, wpływ podstawników ogranicza się więc do jednego pierścienia, do tego w którym znajdują się same. Podstawienie czynnikiem elektrofilnym może nastąpić jedynie w pozycji 4-chinoidowej, która jest aktywowana przez grupę aminową w pozycji 1, a obojętna względem grupy nitrowej w pozycji 2.

Reasumując prace Hodgsona i współpracowników, możemy stwierdzić, że zasady przez nich podane sprawdzają się w następujących wypadkach: 1) podstawienia w czternastu nitronaftylaminach, 2) nitrowania i sulfonowania: a) naphtholi, b) naftylamin, c) polinitronaftalenów, d) polisulfonowych kwasów naftalenowych i e) kwasów nitronaftalenosulfonowych.

H. B.

NIEMCY

Otrzymywanie metyloetyloketonu

I. G. Farbenindustrie F. P. 883434 (1942) CI 484 (1944).

Jest to świetny rozpuszczalnik, którego zastosowanie ograniczone było dotychczas z tego powodu, iż otrzymywano go z produktów suchej destylacji drewna. Przedstawiona metoda daje nowe możliwości otrzymywania tego związku z 2,3 butylenoglikolu, pośredniego produktu, otrzymywanego przy produkcji Bunu.

Przepuszcza się równe części 2,3 — butylenoglikolu (pary) i pary wodnej w obecności katalizatora fosforowego przy 220°.

Otrzymuje się metyloetyloketon z wyd. 71%. Katalizator składa się z 45% grafitu, 45% — fosforanu sodu i 10% wolnego H₃PO₄.

Przemiana kwasów tłuszczowych na ketony

N. Ohme „Oel u. Kohle“ 40,87—9 (1944).

Część kwasów, pozostała po oddestylowaniu pod ciśn. 0,5 mm Hg, poddaje się jako sól wapniową suchej dystalacji przy 350—650°. Rozdystelowuje się pod próżnią. Każdą frakcję kwasów przerabia się osobno.

Ketony używane są jako plastyfikatory oraz w przemyśle perfumeryjnym.

E. T.

U. S. A.

Paliwo Syntetyczne („Journal of Commerce“)

Podobnie, jak w okresie ostatniej wojny Stany Zjednoczone Ameryki Półn. rozwiązały problem produkcji gumy syntetycznej, niezależniac się tym samym od importu gumy naturalnej, tak i obecnie U. S. A. dąży do rozwiązania problemu produkcji paliw syntetycznych. Problem ten, niezwykle ważny w obliczu wzrastających obecnie trudności należytego zaopatrzenia tut. rynku w paliwa płynne, jest przedmiotem rozważań Kongresu i Senatu.

Sprawa wykorzystania wielkich zapasów gazu ziemnego dla produkcji benzyny syntetycznej, przechodzi, wzgl. przeszła już ze stadium badań laboratoryjnych do pełnego wykorzystania osiągniętych tą drogą wyników w skali przemysłowej. Wykorzystanie natomiast węgla dla tych celów jest jeszcze nadal w stadium badań i prawdopodobnie dopiero za lat pięć znajdzie ono pełne rozwiązanie.

Fabryki paliw syntetycznych z suchego gazu ziemnego w Bronsville, i w Texas są na ukończeniu i zostaną uruchomione jeszcze w r. 1948.

Koło Pittsburga została stworzona jedna próbna fabryka „pilot plant“, celem przeróbki miału węglowego drogą nowoczesnej gazyfikacji i syntezy na paliwa syntetyczne. W toku budowy znajduje się druga tego rodzaju „pilot plant“ również koło Pittsburga. Zapasy węgla w Stanach Zjednoczonych są prawie nieograniczone. Dla porównania służyć mogą następujące cyfry:

rezerywy opałowe węgla	98,8%
„ „ łupków bitumicznych	0,8%
„ „ ropy naftowej	0,2%
„ „ gazu ziemnego	0,2%

Jak z powyższego widać, rezerwy opałowe łupków bitumicznych są czterokrotnie większe, aniżeli rezerwy naftowe. Wykorzystanie jednak tego surowca nie jest brane na razie w rachubę, gdyż dotychczas nie wynaleziono odpowiednio ekonomicznych metod przerobczych tego surowca.

Nie należy jednak zapominać, że obecne wiercenia w poszukiwaniu ropy naftowej na głębokościach do 15.000 stóp i więcej, oraz wiercenia morskie są niezmiernie kosztowne; ponadto zapasy ropy amerykańskiej, jak już wyżej zaznaczono, są niewystarczające nawet w okresie pokojowym, tym mniej więc na wypadek wojny. Zagadnienie to zostało się palące dopiero obecnie, gdy po wprowadzeniu norm opałowych, zabrakło oleju opałowego dla setek tysięcy domów mieszkalnych.

W tych warunkach zainteresowane sfery amerykańskie zrozumiały, że musi się sięgnąć do innych rezerw, a przede wszystkim do gazu ziemnego i węgla, jako surowców, których przeróbka mogłaby zwiększyć zapasy materiałów pędnych i opałowych. Tendencja zwykłowa cen benzyny i oleju opałowego, pochodzących z ropy naftowej, daje przy tym korzystne perspektywy kalkulacyjne dla rozwijającego się przemysłu paliw syntetycznych.

Koszt budowy i urządzenia pierwszych dwóch fabryk paliw syntetycznych wynosi po 15 milionów dolarów. Dzienna produkcja każdej z tych fabryk obliczona jest na około 7500 beczek wysoko-oktanowej benzyny, alkoholu, oleju dieslowego i innych ubocznych produktów. Z tej ilości wydobytych produktów pochodnych, 80% przypada na gazolinę, łącznie ze wszystkimi innymi produktami ubocznymi, oraz 13% na olej dieslo-

wy. Podstawą pracy tych fabryk jest 3-letnie doświadczenie „pilot plant'u” firmy Standard Oil Co. w Baton Rouge z produkcją 20—30 beczek dziennie.

Budowa fabryki benzyny syntetycznej z gazu suchego w Texas, została rozpoczęta w r. 1946. W ówczesnych warunkach ekonomicznych i gospodarczych, cena jednego galonu benzyny syntetycznej obliczona była na około 5½ centa, tj. mniej więcej w tej samej wysokości, co ówczesna cena benzyny z ropy naftowej. W międzyczasie jednak koszty budowy tego rodzaju zakładów przemysłowych wzrosły, co oczywiście oznacza podrożenie paliw syntetycznych. Mimo jednak tego wzrostu, cena paliwa syntetycznego wytrzymać będzie w każdym razie konkurencję paliw ropnych, gdyż cena tych ostatnich wzrosła ostatnio do 8—10 centów za galon. W szczególności w ostatnich dwóch latach cena ropy naftowej zwyżkowała o blisko 90 centów na beczce, tj. 2¼ centa na galonie. Dzisiejsza zatem cena ropy Texas, przeciętnej jakości, wynosi za beczkę, loco kopalnia dol. 2.13, a zatem około 5 centów za galon, do czego dochodzą koszty transportu i rafinacji, które ostatnio również uległy zwyżce. W tych zatem warunkach, koszty produkcji benzyny syntetycznej, o wysokiej liczbie oktanowej, obliczone na około 7¼ centów za galon, będą oczywiście niższe, stwarzając ekonomicznie zdrową podstawę dla rozwoju produkcji paliw syntetycznych.

W r. 1949 produkcja dzienna benzyny syntetycznej i innych produktów ubocznych ma wynosić około 15.000 beczek. Ostatnie zamierzenia Rządu Amerykańskiego na tym polu idą w kierunku kontynuowania budowy zakładów syntetycznej przeróbki gazu ziemnego i węgla tak, aby w r. 1956 dzienna produkcja paliw syntetycznych z tych surowców wynosiła około 200.000 beczek.

Dałoby to zaoszczędzenie rezerw ropnych:

w r. 1949 30.000 beczek dziennie

w r. 1956 400.000 „ „

Wydajność benzyny z ropy naftowej wynosi w U. S. A. 40%.

Równolegle z zagadnieniem produkcji paliw płynnych syntetycznych, prowadzone są również badania naukowe w zakresie produkcji syntetycznych olejów smarowych. Na tym jednak od cinku ropa naftowa przez długi jeszcze okres czasu pozostanie wyłącznym źródłem surowcowym, mimo że produkcja syntetycznych olejów

smarowych kalkulowałyby się taniej, a produkt ten pod względem własności smarowych byłby nawet lepszy (Indeksy wiskozowe 100—110 i dobre testy oksydacyjne).

Jak wiadomo, przy przeróbce suchego gazu ziemnego, gaz ten rozkłada się drogą spalania w obecności pary wodnej na tlenek węgla i wodór. Mieszanka ta zostaje dalej przerobiona drogą syntezy na materiały pędne. Proces ten jest łatwy do opanowania, tak w skali naukowo-laboratoryjnej, jak i przemysłowej. Trudniejszym oczywiście, jest proces syntezy węgla i odprowadzania płynnej szlaku metodą ciągłą. Instytuty badawcze pracują w tej dziedzinie przy pomocy pary wodnej i tlenu, albo powietrza, otrzymując w ten sposób tlenek węgla i wodór w odpowiednim stosunku i przez dalszą katalityczną konwersję dochodzą do paliw syntetycznych. Doświadczenia niemieckie na tym polu (Fischer - Tropsch) i nowoczesny Hydrocarbon Standard of N. Y. dały kompletne rozwiązanie tego problemu. Jak już na wstępie zaznaczono, buduje się w okolicy Pittsburgha dużą „pilot plant”. Koszty budowy wynoszą w przybliżeniu ponad 300.000 dolarów przy dziennej przeróbce 50 ton węgla. Oznacza to dzienne wytwarzanie 2.400.000 stóp³ syntetycznego gazu dla dalszej syntezy. Komasacja tego gazu da około 120 beczek benzyny syntetycznej dziennie. Budująca się „pilot plant” w Pittsburghu ma za zadanie wypróbowanie i opracowanie najlepszej metody gazyfikacji węgla. Dalszy tok pracy jest dostatecznie opracowany i znany.

Niezależnie od powyższego, planowana jest przy udziale Rządu Amerykańskiego budowa t. zw. rafinerii węgla w samym centrum przemysłu węglowego, w Pittsburghu, i to na skalę, nawet jak na stosunki amerykańskie, bardzo wielką. Przewidywane na ten cel inwestycje wynoszą około dol. 120.000.000—. Otrzymywany tą drogą gaz ma służyć do celów opałowowych i dalszej syntezy. Cena surowca, tj. miału węglowego jest loco kopalnia tak niska, że otrzymywany ga syntetyczny, kalkulować się będzie nie wyżej aniżeli gaz ziemny. Miarodajne sfery finansowe i przemysłowe zgłosiły swój udział w tym planie, tak, że przewidywana suma inwestycyjna znalazła już pełne pokrycie.

Przewidywana dalsza zwyżka cen ropy, która w okresie najbliższych 4—5 lat ma wynieść dol. 1—na beczce, stwarza i na przyszłość dobre warunki konkurencyjne dla produkcji paliw syn-

tetycznych. Budowa tej gigantycznej rafinerii ma być ukończona w latach 1953/54.

Równoległe z powyższym prowadzone są badania w zakresie podziemnej gazyfikacji węgla, przy czym brane są tu pod uwagę, zarówno metody badawcze Z. S. S. R., jak i nowe metody badań amerykańskich.

W problemie przyspieszenia produkcji benzyny syntetycznej zainteresowane są dzisiaj nie tylko sfery przemysłowe, ale przede wszystkim Rząd U.S.A., który wiewiera stały nacisk, aby rosnący wciąż deficyt w materiałach pędnych, pochodzących z ropy naftowej, uzupełnić produktami syntetycznymi.

B. S.

Wytwarzanie butadienu z produktów rolniczych

O nowoprowadzonym i rozwijającym się w U. S. A., a mało znanym u nas procesie otrzymywania butadienu z produktów rolniczych donosi Christensen w „India Rubber World” 104,477 (1942).

Przebieg procesu jest następujący:

1. Otrzymuje się 2,3 - butylenoglikol przez fermentację cukru lub skrobi;
2. Odparowuje się brzeczkę do 1/3 początkowej objętości;
3. Usuwa się 2,3 - butylenoglikol przez ekstrakowanie rozpuszczalnikiem lub destylacją;
4. Prowadzi się konwersję 2,3 — butylenoglikolu do butadienu w fazie pary, w procesie kontaktowym

Metoda ta, mimo swojej prostoty, daje już obecnie dobre wyniki: rozchód ziarna na 1 t kauczuku wynosi 4,86 t, a więc jest prawie dwa razy mniejszy, niż przy metodzie Lebediewa (met. produkcji butadienu z alkoholu).

Koszt podstawowych składników kauczuku — 10 centów za 1 funt. Koszt kauczuku syntetycznego wyniósłby 20 centów za 1 funt. Przy produkcji 600.000 t kauczuku rocznie, należałoby zużyć zaledwie 5% zbioru ziarna w U. S. A. tj. 120 milion. buszli.

Budowa eksperymentalnej fabryki butadienu i butadiolu (jako produktu pośredniego) z ziarna drogą fermentacji była podjęta przez Seagram Company.

Etylobenzen

ius Schmerling (Universal Oil Products Co) U. S. A. 2409802 (1946) Chemical Abstracts.

Etylobenzen produkowano w Niemczech i Ameryce z etylenu i benzenu z pomocą $AlCl_3$ (kat. związek kompleksowy) w temp $80^{\circ} - 100^{\circ}$.

Wdg. proponowanej przez autorów metody — etylobenzen otrzymuje się w reakcji benzenu z alkoholem etylowym w obecności stałego katalizatora (kwasu fosforowego) przy $270 - 400^{\circ}$ pod dużym ciśnieniem.

Katalizator przygotowuje się przez kalcynowanie mieszaniny kwasu fosforowego (najbardziej porządkany orto lub pirofosforowy kwas) i ziemi okrzemkowej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że unika się powstawania dwuetylobenzenu, który zawsze powstaje w reakcji Friedel - Craftsa.

E. T.

Kontaktowe odwodornienie izopropylobenzenu

„Chemical Abstracts” 3 (1945) 532. The Distillens co LTD H. M. Stanley'a F. E. Salt.

α — metylostyren otrzymuje się, przepuszczając pary izopropylobenzenu z parą wodną nad tlenkiem wanadu V_2O_5 przy temp. $500 - 700^{\circ}$.

Obecność pary wodnej w procesie jest korzystna ze względu na mniejsze odkładanie się węgla na kontakcie.

Na podkreślenie zasługuje fakt żywego, równoczesnego zainteresowania się amerykańskich i sowieckich badaczy otrzymywaniem i zastosowaniem α — metylostyrenu, jako kopolimeru butadienu w sztucznym kauczuku.

Z. S. R. R.**Nowe sformułowanie określenia katalizy**

Westnik A.K. Nauk Z. S. S. R. 4,97 (1947)

(Streszczenie referatu A.A. Bałandina).

Z górą dwa i pół roku pracuje seminarium zorganizowane z inicjatywy czł. - koresp. A.K. Nauk Z.S.R.R., S.Z. Rogińskiego, obejmujące wszystkie instytuty zainteresowane katalizą.

Seminarium odegrało dużą rolę w nawiązaniu kontaktu i wymianie poglądów oraz naukowych osiągnięć pomiędzy pracującymi w różnych dziedzinach katalizy. Prawie wszystkie opublikowane dotąd prace nad katalizą zostały omówione na seminarium.

Na jednym z kolejnych posiedzeń ak. Bałandin przedstawił historię rozwoju pojęć o katalizie równoległe z ogólną historią rozwoju pojęć fizyko - chemicznych.

Historię chemii ostatnich 100 lat da się podzielić na okresy stosownie do panujących wówczas metod i pojęć o reakcjach chemicznych (okres stechiometryczny, termodynamiczny i kinetyczny).

W każdym z tych etapów istniało własne określenie katalizy, związane z ogólnym kierunkiem chemii w danym okresie.

Ak. Bałandin omówił pierwsze określenie katalizy, podane przez Rerzeliusza w 1835 r., z kolei późniejsze określenia Mendelejewa, Mitscherlicha, Ostwalda, Frankenburgera.

Dłuższy czas obowiązywało określenie katalizy związane z termodynamiką.

Katalizatorami nazywano substancje, zmieniające szybkość reakcji bez zmiany równowagi.

Takie określenie nie obejmowało jednak wielu ważnych znanych wypadków katalizy np. autokataliza.

Ak. Bałandin wyodrębnił dwa podstawowe kierunki w rozwoju badań nad katalizą: fizyko - chemia katalizy i kataliza w ograniczonej chemii.

Dalej podkreślił konieczność uwzględniania przestrzennej konfiguracji cząsteczek i atomów przy katalizie, wskazał na doniosłość strukturalnych warunków katalizatora i na przebieg katalizy w stadiach oraz istnienie w niej procesów elementarnych.

Zatrzymując się nad kwestją energetycznych barjer i naturą energii aktywacji przy katalizie, w zakończeniu przedstawił swoje określenie katalizy, sformułowane przez niego w sposób następujący:

Zatrzymując się nad kwestją energetycznych barjer i naturą energii aktywacji przy katalizie, w zakończeniu przedstawił swoje określenie katalizy, sformułowane przez niego w sposób następujący:

Kataliza jest to oddziaływanie substancji na reakcje, specyficznie zmieniające jej kinetykę, ale zachowujące stechiometryczne i termodynamiczne warunki. Oddziaływanie to polega na zastępowaniu jednych elementarnych procesów przez drugie, w których uczestniczy substancja oddziaływująca, przy czym powstają lub też ulegają zniszczeniu cykle reakcyjne.

Substancja omawiana nazywa się katalizatorem.

Z określenia wynika, że działa ona w ilościach mniejszych, niż stechiometryczne, posiadając w zasadzie nieograniczoną trwałość działania.

Szczegółowo analizując swoje sformułowanie, Bałandin wskazał, że obejmuje ono prawie wszystkie znane obecnie wypadki katalizy.

Podczas ożywionej dyskusji W. N. Kondratiew, nieco modyfikując sformułowanie Bałandina, zaproponował określać katalizę jako:

Oddziaływanie specyficznie kinetyczne substancji, nazywanej katalizatorem, na reakcję, zmieniające jej mechanizm bez naruszenia stosunków stechiometrycznych i termodynamicznych; lub jako reakcję chemiczną, dla której charakterystyczną jest ustwiczna regeneracja jednej z reagujących substancji, nazywanej katalizatorem.

Po ożywionej dyskusji przyjęto określenie katalizy podane przez Bałandina. Określenie to posiada szczególne znaczenie, z powodu braku jakichkolwiek współczesnych uogólniających sformułowań dla pojęcia katalizy, tak szeroko stosowanego w fizycznej i organicznej chemii

E. T.

Otrzymywanie aldehydu octowego metodą bezrzęciową

Westnik AK. Nauk Z.S.S.R. 4,96 (1947).

Jak donosi sprawozdanie z działalności Instytutów Chemicznych AK. Nauk Z.S.S.R w r. 1946, zostały zakończone pomyślnie przez M. F. Szostakowskiego (w fabryce Państw. Instytutu Chemii Stosowanej) próby, mające na celu

sprawdzeniu w aparaturze doświadczalnej przemysłowej metody bezrzęciowej otrzymywania aldehydu octowego poprzez eter winylowy (wychodząc z acetyleny i alkoholowego roztw. KOH).

Obliczenie liczby pólki kolumny rektyfikacyjnej

Kandydat nauk technicznych W. L. Wołkow i Profesor dr. nauk technicznych N. M. Zawronkar.

Zasady teorii rektyfikacji były opracowane w swoim czasie przez Sorela, Hausbranda, Robinsona i Lewisa. Nieco później Mac Cabe i Thiele, a również i inni autorowie podali wygodne metody graficzne rozwiązania głównych zagadnień związanych z rektyfikacją.

Jednak w teorii tego procesu istnieje do dzisiaj cały szereg zagadnień mało zbadanych, a posiadających wielkie znaczenie z punktu widzenia tak teoretycznego, jak praktycznego. Do takich zagadnień należy ustanowienie prawidłowej zależności analitycznej pomiędzy liczbą pólki, a ilością odcieku, zależności między poszczególnymi wielkościami w okresie rozruchu kolumny, zależności związane ze współczynnikiem rzeczywistego działania pólki i inne.

Rozpatrując pierwsze z tych zagadnień, należy stwierdzić, że analityczny sposób obliczania liczby pólki kolumny rektyfikacyjnej opracowany przez Hausbranda, a udoskonalony przez Louisa jest bardzo niewygodny i trudny, ponieważ w gruncie rzeczy polega na kolejnym obliczaniu jednej pólki po drugiej wzdłuż całej długości kolumny.

Sposób Mc Cabe i Thielego polega na graficznym obliczaniu liczby pólki i rozwiązuje to zadanie prosto i szybko, jednak dla kolumny z wielką ilością pólki narysowanie wykresu staje się trudne i zużywa wiele czasu. Jeżeli zaś projektujący ma jako zadanie znalezienie najbardziej racjonalnej ilości odcieku, to wówczas rysunek należy wykonywać szereg razy. W ten sposób znalezienie ścisłej analitycznej zależności pomiędzy teoretyczną liczbą pólki w kolumnie rektyfikacyjnej, a ilością odcieku w formie pozwalającej na proste rozwiązanie, staje się zagadnieniem b. aktualnym.

W niniejszej pracy zostaje to zagadnienie całkowicie rozwiązane w odniesieniu do mieszaniny idealnych cieczy, tj. mieszaniny podlegającej prawu Raoult'a.

Należy zaznaczyć, że zagadnienie o właściwej analitycznej zależności pomiędzy liczbą pólki, a ilością odcieku w kolumnie rekt. dla podwójnych mieszanin, podlegających prawu Raoult'a było już niejednokrotnie poruszane w literaturze. W 1932 r. Underwood pierwszy wyprosił ściśle wyrażenie matematyczne dla liczby teoretycznych pólki przy nieskończonej wielkiej ilości odcieku, co można uważać za rozwiązanie szczególnego przypadku ogólnego zagadnienia. W tymże roku Feuske potwierdził obliczenia Underwooda, podchodząc do tego zadania nieco inną drogą i ustanowił ścisłą zależność przy nieskończonej wielkiej ilości pólki dla minimalnej ilości odcieku. Jednocześnie Feuske starał się dać ogólne rozwiązanie, jednak nie wykonał tego i ograniczył się do podania przybliżonego wzoru, zastosowanie którego do celów praktycznych jest dość ograniczone.

W 1938 r. Smoker, używając bardzo sztucznej metody przesunięcia początku układu na wykresie $X = Y$ do punktu przecięcia krzywej równowagi i linii roboczej, otrzymał zależność między liczbą pólki, a ilością odcieku. Jednak końcowe równanie Smokera jest dość skomplikowane, ponieważ zasadnicze parametry, jakie do niego wchodzi, wyrażają się wielkościami urojonemi, a dla ich określenia należy rozwiązywać pomocnicze równania drugiego stopnia. Także i inni autorzy starali się rozwiązać to zagadnienie, ale wszystkie ich wysiłki prowadziły tylko do wzorów przybliżonych.

Przy rozwiązaniu tego zagadnienia autorzy posługują się możliwie najprostszymi metodami analizy matematycznej.

Poczynione zaś założenia są ogólnie uznane przy rozwiązywaniu zagadnień rektyfikacji i sprowadzają się do następujących:

- 1) Ilość moli pary jest stała na całej długości kolumny;
- 2) Mieszanina cieczy dostaje się na badaną półkę, podgrzaną do wrzenia;
- 3) Deflegmator nie wykazuje działania wzmacniającego;
- 4) Zbiornik kolumny ogrzewa się z zewnątrz;
- 5) Rektyfikacja ciągła.

$$\frac{Y}{I-Y} = \frac{P_A}{P_B} \frac{X}{I-X} = \alpha \frac{X}{I-\alpha} \quad \text{skąd} \quad Y = \frac{\alpha X}{I + (\alpha - 1)X} \dots \dots \dots I$$

Pod nazwą półka rozumie się półkę teoretyczną, tj. taką, na której ciecz znajduje się w równowadze z parą.

Liczenie półek odbywa się z dołu do góry kolumny, przy czym badana półka jest uważana jako pierwsza we wzmacniającej części kolumny. Przy wyprowadzeniu posługujemy się nast. oznaczeniami.

P_A i P_B — prężność par nasyconych łatwo i trudno lotnego składnika $\alpha = \frac{P_A}{P_B}$ względna lotność łatwiej lotnego składnika.

F, P, W — ilość moli początkowej mieszaniny, destylatu i osadku $V, P,$ — ilość moli pary i odcieku.

R — współczynnik odcieku

$U = \frac{F}{P} =$ współczynnik podawania

X, Y — ułamek molowy łatwolatnego skł. w cieczy i parze

$Z = \frac{X}{I-X}$ względna zawartość łatwolatnego skł. w cieczy

X_f, X_p, X_w — molowe ułamki łatwolatnego składnika w mieszaninie wyjściowej, destylacie i pozostałości.

m, n — liczba teor. półek w dolnej i górnej części kolumny

h — stała charakterystyczna procesu rektyfikacji.

Oznaczenie minimalnej ilości półek w kolumnie.

Teoria rektyfikacji wskazuje, że minimalna liczba półek w kolumnie odpowiada nieskończenie wielkiemu współczynnikowi deflegmacji. Ten przypadek jest oczywiście przypadkiem granicznym i w praktyce spotyka się w czasie rozruchu kolumny, kiedy na poszczególnych półkach równowaga już się ustaliła, a nie zaczęto jeszcze odbierać destylatu. W związku z tym określenie minimalnej ilości półek często staje się konieczne dla orientacyjnego obliczenia wymiarów kolumny. Zależności od takiego przypadku zostaną wyprowadzone w założeniu, że dana jest podwójna mieszanina podlegająca prawu Raoult'a. Opierając się na tym prawie można napisać:

Jeżeli współczynnik deflegmacji jest nieskończenie wielki, to oczywiście z n -tej półki tyle uchodzi składnika A w parze, ile dostaje się z odciekem spadającym z $n + 1$ -szej półki, a więc $Y_n = X_{n+1}$ ale dla składnika B będzie jednocześnie $I - Y_n = I - X_{n+1}$ skąd łatwo otrzymujemy zależność

$$\frac{Y_n}{I - Y_n} = \frac{X_{n+1}}{I - X_{n+1}} = Z_{n+1} \dots \dots \dots II$$

Porównyując z równaniem I otrzymujemy

$$\frac{Y_n}{I - Y_n} = \alpha \frac{X_n}{I - X_n} = \alpha Z_n$$

$$\text{czyli } Z_{n+1} = \alpha Z_n \dots \dots \dots III$$

Idąc w górę kolumny otrzymamy kolejno

$$Z_2 = \alpha Z_1; \quad Z_3 = \alpha Z_2 = \alpha^2 Z_1 \text{ itd.} \\ \text{a więc } Z_{n+1} = \alpha^n Z_1 \dots \dots \dots IV$$

Ponieważ powiedziano wyżej, że półkę badaną uważamy za pierwszą w części wzmacniającej kolumny, a indeks odpowiada deflegmatorowi, to oznaczając $Z_1 = Z_p$ i $Z_{n+1} = Z_f$, otrzymujemy

$$Z_p = \alpha^n Z_f \text{ skąd } n = \frac{\lg \frac{Z_p}{Z_f}}{\lg \alpha} \text{ jeżeli połączyć to z}$$

$$n_{\min} = \frac{\lg \left(\frac{X_p}{X_f} \cdot \frac{I - X_f}{I - X_p} \right)}{\lg \alpha}$$

W tych wypadkach kiedy stężenie składnika A jest b. małe można przyjąć

$$\frac{I - X_f}{I - X_p} \cong 1, \text{ a więc } n_{\min} = \frac{\lg \frac{X_p}{X_f}}{\lg \alpha}$$

Analogicznym sposobem wyprowadza się i dla drugiej części kolumny:

$$m \min = \frac{\lg \left(\frac{X_f}{X_w} \cdot \frac{1-w}{1-f} \right)}{\lg \alpha}$$

takie same uproszczenia jak wyżej:

$$m \min = \frac{\lg \frac{X_f}{X_w}}{\lg \alpha}$$

Te równania pozwalają obliczać minimalną

$$m = \lg \left[\frac{\alpha X_f - h (1 - X_f) (1 - X_w)}{X_w (\alpha - 1) (1 - X_f)} \right] : \lg \left[\frac{\alpha (X_f - X_w)}{(1 - X_f) [h (1 - X_w) - X_w]} \right]$$

ilość teoretycznych pólek jeżeli znane są: skład destylatu, pozostałości oraz wyjściowej mieszaniny i względna lotność.

Te równania wyprowadzili również Underwood i Feuske w sposób jednak bardziej złożony. Minimalna ilość odcieku wyraża się znanym równaniem

$$R \min = \frac{X_p - Y_f}{Y_f - X_f}$$

Wyrażając Y_f jako funkcję X_f (z równania I otrzymuje się

$$R \min = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{X_p}{X_f} - \alpha \frac{1 - X_p}{1 - X_f} \right)$$

W ten sposób znając względną lotność i skład destylatu można określić $R \min$.

Znalezienie rzeczywistej liczby pólki w kolumnie jest w technice najważniejszym zagadnieniem, ponieważ odnosi się ono do rzeczywistych warunków pracy kolumny przy założonym z góry składzie destylatu i określonym współczynniku deflegmacji.

Wychodząc z równań bilansu materialnego kolumny, autorowie w sposób zupełnie analogiczny do wyżej stosowanego, wyprowadzają odpowiednie wzory.

Jedyna różnica polega na uwzględnieniu wielkości R oraz wielkości h , charakteryzującej pracę kolumny, przyczym:

$$h = \frac{R X_f + X_p}{R (1 - X_f) + (1 - X_p)}$$

wyprowadzenia matematyczne są również proste, a tylko znacznie dłuższe, zostaną więc tu opuszczone. Ostatecznie okazuje się, że:

$$n = \lg \left[\frac{X_p (\alpha - 1)}{\alpha X_f - h (1 - X_f)} \cdot \frac{1 - X_f}{1 - X_p} \right] : \lg \left[\frac{\alpha (X_p - X_f)}{(1 - X_p) [X_p - h (1 - X_p)]} \right]$$

jeżeli stężenie A jest b. małe, wówczas

$$1 - X_f \cong 1 \quad 1 - X_p \cong 1 \quad h = \frac{R X_f + X_p}{R + 1}$$

$$a \quad n = \lg \left[\frac{X_p (\alpha - 1)}{\alpha X_p - h} \right] : \left[\alpha \frac{R + 1}{R} \right]$$

na identycznej drodze otrzymuje się dla drugiej części kolumny

a stosując te same uproszczenia.

$$m = \lg \left[\frac{\alpha X_f - h}{X_w (\alpha - 1)} \right] : \lg \left(\alpha \frac{R + 1}{R + U} \right)$$

Równania te pozwalają określić rzeczywistą ilość pólki teoretycznych w kolumnie rektyfikacyjnej, jeżeli znamy składy mieszaniny wyjściowej, destylatu i pozostałości, a także lotność α . Współczynnik deflegmacji należy założyć dowolnie.

Równania te są wyprowadzone zupełnie ściśle i tym różnią się od szeregu innych wzorów, spotykanych w literaturze, ponadto są dogodnie do obliczeń. Posługując się tymi równaniami, łatwo jest dobrać najbardziej racjonalną ilość odcieku. Istotnie objętość kolumny, a co za tym idzie koszt jej armatury, proporcjonalne są do iloczynu $(R+1)(m+n)$ wydatki energetyczne na pracę kolumny proporcjonalne do $(R+1)$. Z danych wyżej równań łatwo można zbadać, jak się zmienia m i n jako funkcje R i w ten sposób określić racjonalną wielkość stopnia deflegmacji.

Metoda powyższa jest prosta i szybka w wykonaniu; dla roztworów podwójnych, podlegających prawu Raoult'a, ma znaczną przewagę nad metodami graficznymi. Te ostatnie natomiast zawsze dają się użyć w wypadku cieczy wykazujących odchylenia od tego prawa.

K O M U N I K A T

Komisja Organizacji Polskiego Komitetu Normalizacyjnego na posiedzeniu w dn. 24 marca b. r. uchwaliła, celem usprawnienia prac normalizacyjnych i odciążenia Sekretariatu Generalnego P.K.N., przekształcić Komisję Technologii Chemicznej na Wydział Chemii, obejmując dwie grupy.

1. Technologii Chemicznej
2. Paliw Płynnych i Smarów.

Grupy te podzielone zostały na następujące Komisje:

GRUPA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ.

1. Komisja Przemysłu Organicznego
- 2: „ „ Nieorganicznego
3. „ „ Gumowego
4. „ Przetworów Tłuszczowych
5. „ Materiałów Wybuchowych i Prochów
6. „ Farb i Lakierów.

Projektowane jest utworzenie Komisji Koksowniczej.

GRUPA PALIW PŁYNNYCH I SMARÓW.

1. Komisja Paliw Samochodowych i Lotniczych
2. „ Gazolu
3. „ Nafty i Paliw Traktorowych
4. „ Olejów Izolacyjnych
5. „ Olejów Cylindrowych i Wagonowych
6. „ Smarów Stałych
7. „ Asfaltu i Koksu
8. „ Parafiny
9. „ Wazeliny

10. Komisja Smarów Wojskowych
11. „ Metod Badania.

Na Przewodniczącego Wydziału Chemii powołano prof. dr. inż. Stanisława Czaplickiego. Przewodniczącym Grupy Paliw Płynnych i Smarów zosał inż. Wilk.

Biuro Wydziału Chemii mieści się w lokalu Polskiego Komitetu Normalizacyjnego w Warszawie, ul. Nowy Świat 1.

Równocześnie, wspomniana Komisja Organizacji P. K. N. uchwaliła utworzyć Wydział Zdrowia, obejmujący m. in. Komisję Farmaceutyczną. Na przewodniczącego Wydziału Zdrowia powołano dr. Piotra Szarejkę z Ministerstwa Zdrowia.

W roku bieżącym Komisja Technologii Chemicznej, a obecnie Wydział Chemii, rozpatrzył i przyjął, jako ostateczne, projekty norm na następujące artykuły:

1. Dętki rowerowe
2. Azotniak
3. Superfosfat
4. Chloran potasu
5. Płyta gumowa podeszwowa
6. Buty gumowe wodoszczelne.

Przyjęte projekty zostały skierowane do działu wydawniczego P.K.N.

Dotychczasowe powolne tempo wydawania norm spowodowane jest ograniczoną możliwością ich drukowania. Ze względu na to, że Komisja Organizacji uchwaliła projekt utworzenia przy P.K.N. własnej drukarni, należy się spodziewać w przyszłości poprawy w wydawaniu opracowanych norm.

Inż. Irena Jęczalikowa

Warszawa, dnia 21 czerwca 1948 r.

S T A T Y S T Y K A

Przemysł Chemiczny w maju 1948 r.

Produkcja w Zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego rozwijała się w miesiącu maju pomyślnie.

W/g obliczeń tymczasowych plan w/g wartości wyrobów został wykonany w 119%.

Plan produkcyjny wykonany został z nadwyżką również w zakresie całego niemal zasadniczego asortymentu (patrz dołączona tablica), przy czym przekroczenia planu w niektórych artykułach osiągnęły ponad 30% (superfosfat, saletrazak, barwniki, sól glauberska).

Długotrwały i poważny wysiłek przemysłu chemicznego, zmierzający do maksymalnego rozwinęcia produkcji tak deficytowego artykułu jak kwas siarkowy, uwieńczony został rezultatem pozytywnym. Po raz pierwszy w tym roku osiągnięto 100% planu produkcji miesięcznej kwasu siarkowego, uzyskując zarazem najwyższą dotychczas w Polsce ilość produkcji miesięcznej: 8.102,9 ton (z przerobu pirytów).

W związku z uprawnieniem procesu produkcyjnego na kwasiami w Gliwicach oraz z zawansowanym stanem odbudowy f-ki kwasu siarkowego w Kielcach, spodziewać się należy w najbliższych miesiącach dalszego wzrostu produkcji tego zasadniczego artykułu, którego niedobór limitował dotychczas w znacznym stopniu poziom wytwórstwa wielu działów produkcji chemicznej, zwłaszcza superfosfatu.

W tym ostatnim dziale miesiąc maj był okresem przewidzianych harmonogramem dorocznych remontów fabryk, co spowodowało przejściowe obniżenie produkcji superfosfatu w maju, przy czym jednak — jak to już zaznaczono — plan został wykonany z dużą nadwyżką.

Poza kwasem siarkowym szczytowe cyfry produkcji osiągnięto w maju również w sodzie surowej (16.088 ton), w sodzie kalcynowanej (9.427 ton), w kwasie solnym (475,7 ton), w barwnikach (228,5 ton), w tlenie sprężonym (764 tysięcy m³), w bieli cynkowej (775 ton) i w ultramarynie (83,3 ton). Zaznaczyć należy, że po otrzymaniu z importu większej partii kaolinu produkcja ultramaryny wzrosła nader silnie, a uzyskane nadwyżki (w maju 128% planu) winny z czasem skompensować niedobory z I kwartału.

Poważniejsze niedociągnięcia w realizacji planu produkcyjnego zaznaczyły się częściowo w przemyśle gumowym, który nie otrzymał w terminie niektórych zamówionych fragmentów urządzeń wytwórczych i odczuwał dotkliwie brak kilku ważnych artykułów pomocniczych. Duże braki w parku butlowym, a także zbyt powolny obieg butli, uniemożliwiły osiągnięcie zaplanowanych cyfr produkcji acetyleny. Poza tym stosunkowo nieznaczne odchylenia od planu (—1,5%) zarejestrowano w przemyśle lakierniczym, w którym, mimo znacznej ogólnej poprawy na odcinku zaopatrzenia surowcowego dostawy

oleju lnianego, nie osiągnięto jeszcze poziomu założonego w planie. W miesiącu ubiegłym stan Zakładów C. Z. P. Chem. powiększył się o jeszcze jedną fabrykę, a mianowicie „Państwową Wytwórnę Kwasu Węglowego” w Krakowie, uruchomioną dnia 18.V b.r. Poza tym ukończono kilka ważnych prac inwestycyjnych, m. in. uruchomiono aparaturę do produkcji naftalenu wirowanego w Zakładach Chemicznych „Zaborze”, aparaturę do odwodnienia smoły w Dolnośląskich Zakładach Chemicznych, ukończono całkowicie budowę rurociągu, łączącego Makoszowy z Zabrzem.

Z podjętych w maju nowych działów wytwórstwa wymienić należy przede wszystkim produkcję kwasu cytrynowego w fabryce „Radocha” oraz chlorku etylu w f-ce „Rokita”.

Zatrudnienie Zakładów wzrosło w maju do 56.109 pracowników (w kwietniu 55054 pracow.), utrzymywało się jednak znacznie poniżej cyfr planowanych (59.130 pracowników).

Produkcja ważniejszych artykułów w maju 1948 r.

Artykuły	Produkcja w tonach	% wykonania planu
Soda surowa	16 088,0	109,9
„ kalcynowa	9 427,6	102,9
„ kaustyczna	3 811,6	111,9
K a r b i d	13 094,5	103,6
Kwas siarkowy	8 102,9	100,3
Kwas solny	475,7	115,7
Sól glauberska	981,4	130,9
Superfosfat	17 820,8	131,2
Azotmiak	14 616,0	119,8
Saletrzak	11 909,0	130,2
Tlen (w 1000 m ³)	764,2	113,2
Acetylen	113,0	91,1
Mat. wybuchowe (dla górnictwa)	1 056,5	108,1
Prod. benzolowe	2 666,0	116,5
Prod. smołowe	13 064,5	106,1
Barwniki	228,5	132,4
Mydło do prania	1 250,0	102,3
Proszek do prania	1 560,0	111,3
Farby olejne, lakiery	523,2	98,5
Biel cynkowa	775,1	118,3
Ultramaryna	83,3	128,2
Detki uszelkie	46,0	84,2
Opony uszelkie	368,0	100,3



Prenumerata roczna 2000.—zł, $\frac{1}{2}$ roczna 1000.—zł

Cena numeru 200.—zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

**KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świątosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,
Prof. Leśniański Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, Inż. Zamojski Tadeusz, Mgr. Rytłowa Zofia.
Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17, tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor Inż. F. Wajngot.**

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40.000 zł, $\frac{1}{2}$ strony 25.000 zł, $\frac{1}{4}$ strony 15.000 zł.

WITAMINA B. forte

„Wander“

SKŁ. CHEMICZNY: 0.25 mg. witaminy B₁ w 1 cm.³
WSKAZANIA: Choroby związane z brakiem wit. B₁, zapalenia nerwów, ischias i t. p.
OPAKOWANIE: Pudełka po 50 amp. a 1 cm.³

ASPIRYNA

„Polpharma“

SKŁ. CHEMICZNY: Acid.-acetylo-salicyl.
WSKAZANIA: Analgeticum, antireumaticum, antipyreticum.
WSKAZANIA: Kurki a 20 tbl. pud à 500 tbl. i à 1000 tbl.

BIOFORM PULVIS

„Pabianicka“

SKŁ. CHEMICZNY: Bismuthum jodo-thymolicum.
WSKAZANIA: Antisepticum stosowany w dermatologii, gojeniu ran itp.
DAWKOWANIE: Przesypka, wzgl. składnik maści.
OPAKOWANIE: W pud. po 10 g.

HEPARTAN ziola

„Labopharma“

SKŁ. CHEMICZNY: Natr. benzoicum, Sacchar. album, Rad. Taraxaci, Hb. Taraxaci, Hb. Agrimoniae, Cort. Frangulae, Fr. Foeniculi, Rad. Liquiritiae, Cort. Fructi Aurantiae, Viscum album, Fol. Cyani, Humulus Lupulus, Fol. Betulae, Hb. Equiseti.
WSKAZANIA: Choletithiastis, Cholecytitis, schorzenia wątroby.
DAWKOWANIE: Napar 1 łyżeczki na szklanke wody, rano na czczo i wieczorem przed spaniem.
OPAKOWANIE: pud. à 50 g i à 100 g.

Produkcji Państw. Fabryk Chem. Farmac. w Polsce

R o z p r o w a d z a

Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego

Biuro Sprzedaży Artykułów Farmaceutycznych Łódź, ul. Roosevelta nr 3

Apteki i Drogerie zaopatrują się;

w Oddziałach C. H. P. Ch.

i we wszystkich hurtowniach aptecznych.

CENTRALA HANDLOWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

w Warszawie, ul. Młodzieży Jugosłowiańskiej 18
(dawniej Pierackiego), telefon 8-94-60
skrót telegraficzny: „CHEMIA“

**CENTRALA HANDLOWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO DOSTARCZA
INSTYTUCJOM PAŃSTWOWYM i SAMORZĄDOWYM, RZEMIOSŁU,
SPÓŁDZIELNIOM ZAMKNIĘTYM I KUPCOM DETALISTOM WSZEL-
KIE WYROBY PAŃSTWOWEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO ZA
POŚREDNICTWEM NASTĘPUJĄCYCH WŁASNYCH PLACÓWEK :**

ODDZIAŁY C.H.P.CH.

1. Białystok, ulica Warszawska 45a, tel. 519, „CHEMIA“
2. Bydgoszcz, ul. Mazowiecka 31/33, telefon 10-87, „CHEMIA“
3. Częstochowa, Al. Wolności 8, tel. 20-75, „CHEMOPRODUKT“
4. Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Matejki 4, tel. 413-06, „CENTROCHEM“
5. Katowice, ulica Warszawska 3, telefon 319-11, „CONCORDIA“
6. Kraków, ulica Basztowa 6, telefon 573-31, „CHEMIA“
7. Lublin, ulica Buczka 4, telefon 573-31, „CHEMIA“
8. Łódź, ulica Żwirki 11/13, telefon 143-32, „CHEMOHURT“
9. Poznań, ulica Mickiewicza 28, telefon 18-66, „CHEMOHURT“
10. Radom, ulica Limanowskiego 9, telefon 16-24, „CHEMIA“
11. Szczecin, ul. Ks. Jaromira 12, telefon 761, „CENTROCHEM“
12. Warszawa, Mł. Jugosłowiańskiej 18, tel. 8-94-60, „CHEMOHURT“
13. Wrocław, ulica Komandorska 18, telefon 27-21, „CHEMIA“

PODODDZIAŁY C.H.P.CH.

1. Biała Podlaska, ul. Gen. Świerczewskiego 17
2. Ciechanów, ul. Sienkiewicza 69
3. Grudziądz, Główny Rynek, tel. 191
4. Inowrocław, ul. Solankowa 9, tel. 13-85, „INOCHEMIA“
5. Jelenia Góra, Plac Bieruta 5, tel. 22-55, „CHEMIA“
6. Kielce, Pl. Partyzantów 17
7. Kutno, ul. Narutowicza 1, tel. 55
8. Kalisz, ul. Podwale 8, tel. 12-49, „CHEMOHURT“
9. Kościeszyna, ul. Narowu 1, tel. 65
10. Olsztyn, ul. Orkana róg Roosevelta, tel. 27-34, „CHEMHURT“
11. Opole, ul. Reymonta 16
12. Piotrków Trybunalski, Plac Niepodległości 2
13. Rzeszów, Lwowska 11/13
14. Słupsk, ul. Kopernika 4/5, tel. 33-46
15. Szczecinek, ul. Stalina 21, tel. 458
16. Tczew, Plac Wolności 7
17. Tomaszów Mazowiecki, ul. Św. Antoniego 24
18. Toruń, Rynek Nowomiejski 4
19. Wałbrzych, Al. Niepodległości 183
20. Włocławek, ul. Żabia 4, tel. 16-06, „CHEMHURT“
21. Zamość, ul. Bazylińska 2, tel. 75
22. Zielona Góra, ul. Ogrodowa 1 b, tel. 737