

A12552

37

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI NR 4 KWIECIEŃ 1950 R

TREŚĆ



	Str.		Str.
H. Zarębski — Planowa gospodarka pomiarowa w zakładach produkcyjnych	139	BIBLIOGRAFIA	186
B. Szlemiński — Wpływ dalekosiężnych sieci gazowych na rozwój nowoczesnej koksochemii	145	BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
J. Tabaczyński — Wyodrębnienie grafitu metodą flotacyjną	154	S. Chudzyński — Otrzymywanie dwufenylu	189
W. Riedl — Zastosowanie fal dźwiękowych i ultradźwiękowych do odpylania gazów i spalin	166	A. Pilc, L. Rybacki i H. Osmólski — Badania nad otrzymywaniem eteru dwufenylowego z fenolami i chlorobenzenu	194
M. Bicz. — O wzajemnym uzupełnianiu się elektrolizy diafragmowej i amalgamowej	170	W. Berezowski—Dowtherm A jako nośnik ciepła	198
S. Ciborowski — O uwodornianiu naftalenu	174	J. Waclawik — Oznaczanie małych ilości siarki w naftalenie	208
E. Treszczanowicz — Zużycie ciepła w instalacjach odwadniających metodą azeotropową	177		
A. Justat — Główny Instytut Chemii Przemysłowej	180	ZE ŚWIATA	
		Środki chemiczne z ropy naftowej	210
		Rozwój chemii analitycznej w ZSRR w r. 1948	213
		Z PÓLKI KSIĘGARSKIEJ	

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Х. Зарембский — Плановое хозяйство измерительными приборами в промышленных предприятиях	139
Б. Шлеминский — Влияние газовых сетей действующих на большое расстояние на развитие современной коксохимии	145
И. Табачинский — Выделение графита при помощи флотации	154
В. Ридль — Применение звуковых и ультразвуковых волн для очищения газов и продуктов горения	166
М. Бич — Взаимное дополнение диафрагмового и амальгамного электролиза	170
С. Циборовский — Гидрогенизация нафталина	174
Э. Трещанович — Расход теплоты в устройствах отводящих воду из спирта при помощи азеотропического метода	177
А. Юстат — Главный Институт Промышленной Химии	180

Библиография

Бюллетен Главного Института Промышленной Химии

Е. Худзинский — Получение дифенила	189
А. Пилыц, Л. Рыбацкий и Х. Осмульский — Исследование получения дифенилового эфира из фенолятов и хлоробензола	194
В. Березовский — Довтерм А как носитель тепла	198
И. Вацлавик — Определение малых количеств серы в нафталине	208

З а р у б е ж о м

Англия	210
С. С. С. Р	214

И з н о в ы х к н и г

C A N T E N T S

A Control Problem in the Production Institutes — by H. Zarebski	139
Problems of Long Distance Gas Pipes in the Modern Coke-Chemistry — by B. Szlemiński	145
Separation of Graphite by Flotation Method — by J. Tabaczyński	154
Sound and Ultra Sound Waves for Cleaning the Combustion Gases — by W. Riedl	166
Combination of Amalgam and Diaphragm Elektrolysis — by M. Bicz	170
Review of the Methods concerning Hydrogenation of Naphtalene — by S. Ciborowski	174
Heat Efficiency in the Process of Alcohol Dehydration by Azeotropic Method — by M. Treszczanowicz	177
Central Institute of Chemical Industrial Research — by J. Justat	180

BIBLIOGRAPHY

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

Preparation of Diphenyl — by S. Chudzyński	189
Investigations on Preparation of Diphenyl Ether from Phenolates and Chlorobenzene — by A. Pilc, L. Rybacki and H. Osmólski	194
Dowtherm A as a Heat Agent — by W. Berzowski	198
Determination of Small Amounts of Sulphur in Naphtalene — by J. Wacławik	208

FROM THE WORLD

Great Britain	210
USSR	214

BOOK REVIEW

4347



Planowa gospodarka pomiarowa w zakładach przemysłowych

H. Zarębski

Stosowanie automatycznej kontroli przebiegu produkcji i samoczynnej regulacji umożliwia pracę w optymalnych z punktu widzenia technologicznego warunkach, dzięki czemu uzyskujemy:

- 1) podniesienie jakości produkcji,
- 2) zwiększenie wydajności urządzeń i aparatury,
- 3) ułatwienie w kierowaniu zakładem,
- 4) lepszą kontrolę pracy personelu,
- 5) możliwość dokładnego zbadania i usprawnienia przebiegu pracy poszczególnych agregatów i oddziałów,
- 6) większe bezpieczeństwo pracy,
- 7) mniejsze zużycie urządzeń i aparatury,
- 8) obniżenie kosztów produkcji,
- 9) dokładne dane, potrzebne do ustalenia kosztów pracy poszczególnych agregatów, oddziałów i całego zakładu.

Poprawne funkcjonowanie przyrządów pomiarowych i regulacyjnych wymaga umieszczenia ich we właściwym miejscu, zastosowania odpowiednich typów urządzeń, przestrzegania ustalonego dla nich zakresu pracy i zapewnienia fachowej obsługi.

Wyniki pomiarów, obciążonych zbyt dużymi błędami mogą dać zupełnie mylny obraz procesów produkcyjnych, a w pewnych wypadkach wywołać bardzo poważne następstwa, grożące uszkodzeniem kosztownych urządzeń.

W miarę pracy każda maszyna, aparat i przyrząd ulegają stopniowemu zużyciu, które przebiega różnie, zależnie od tego:

- 1) czy założenia konstrukcyjne, przyjęte przy ich budowie były słuszne i w jakim stopniu

odpowiadały rzeczywistym warunkom pracy mechanizmów,

- 2) czy błędy wykonania części nie przekroczyły granic, ustalonych przez konstruktora, a więc czy zostały zachowane dopuszczalne tolerancje wymiarów, wzajemnego położenia części i luzów,
- 3) czy materiały, ich obróbka cieplna i stopień wykończenia powierzchni były właściwe,
- 4) jaki jest kształt powierzchni roboczych,
- 5) jaka jest twardość i wymiary ziarna materiałów, które dostają się pomiędzy powierzchnie współpracujące,
- 6) jak i czym są smarowane powierzchnie robocze,
- 7) jaką jest otaczająca atmosfera,
- 8) jaka jest temperatura powierzchni,
- 9) czy urządzenie jest prawidłowo obsługiwane i konserwowane.

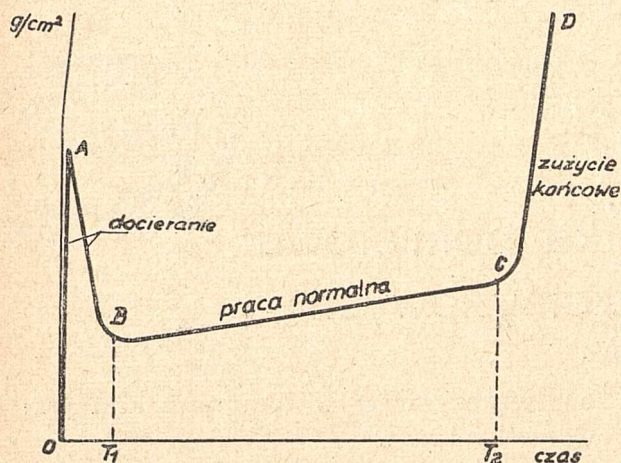
W czasie pracy następuje stopniowe zużywanie powierzchni roboczych, co powoduje zmianę ich gładkości, kształtu, wymiarów, luzów i położenia współpracujących części. Mechanizm traci początkową dokładność i czułość, sprawność jego maleje, a po pewnym czasie, pracując w coraz bardziej nienormalnych warunkach, może ulec uszkodzeniu.

Zużycie powierzchniowe, polegające na usuwaniu materiału, pod działaniem sił zewnętrznych, z powierzchni części mechanizmów, narzędzi i przyrządów, nazywamy ścieralnością.

Ścieralność mierzymy zwykle w gramach materiału, usuniętego z 1 cm² powierzchni. Pomimo zachowania stałych warunków pracy

szybkość ścierania się współpracujących części jest zmienna.

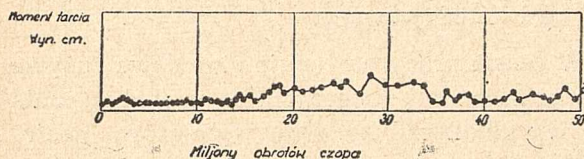
Typowy przebieg zużycia powierzchni w funkcji czasu (1) przedstawia schematycznie krzywa na rysunku 1.



Rys. 1. Zużycie materiału w funkcji czasu.

Największe i najszybsze zużycie występuje w początkowym okresie pracy części (OA). W miarę docierania się powierzchni szybkość zużycia maleje (AB). W ciągu długiego okresu normalnej pracy (BC) ścieralność pozostaje prawie stała. Po przekroczeniu dopuszczalnej granicy zużycia C następuje raptowny końcowy wzrost zużycia. O ile po przekroczeniu granicy zużycia C część nie będzie naprawiona, lub zastąpiona nową, może nastąpić uszkodzenie części współpracujących.

Na czułość i dokładność przyrządów pomiarowych wywiera decydujący wpływ tarcie. Na rys. 2 podano krzywą momentu tarcia (dyn. cm)



Rys. 2. Moment tarcia czopa stalowego na diamencie.

w funkcji ilości obrotów stalowego czopa, pracującego bez smarowania w diamentowym łożysku. Wykres ten został sporządzony przez Verney Stotta (1) na podstawie wyników próby, która trwała 3½ roku. Próby Verney Stotta miały na celu zbadanie odporności na zużycie materiałów, nadających się do budowy osiek i łożysk przyrządów precyzyjnych.

W okresie początkowym moment tarcia był niewielki i utrzymywał się prawie stały. Po

wykonaniu przez oś 16.10⁶ obrotów, moment tarcia zaczął nieco wzrastać. Użyta do prób stalowa ośka o średnicy 2 mm i zakończona stożkowym czopem o promieniu 0,8 mm wykonała 50.10⁶ obrotów. Ośka, zaopatrzona w czop z szafiru i obracająca się w łożysku szafirowym, stała się niezdatna do dalszej pracy, pomimo smarowania, zaledwie po 2.10⁶ obrotach.

Przebieg zużycia części jest uzależniony od wielu działających jednocześnie czynników mechanicznych, fizycznych i chemicznych (2). Często niewielka zmiana jednego z parametrów wywiera znaczny wpływ na ścieralność powierzchni.

Zużywanie się części powoduje wzrost błędów stałych i przypadkowych oraz zmniejszenie czułości przyrządów pomiarowych. Znajac wielkość błędów stałych, można zredukować ich wpływ przez wprowadzenie odpowiednich poprawek. O ile błędy przypadkowe osiągnęły zbyt dużą wartość, nie można zmniejszyć ich wpływu na wyniki pomiarów przez stosowane zwykle wielokrotnie powtarzane pomiary i obliczanie wielkości prawdopodobnych. Brak należytej zorganizowanej fachowej konserwacji i obsługi przyrządów pomiarowych i regulujących powoduje:

- 1) szybkie zmniejszanie się dokładności przyrządów,
- 2) powstanie braku zaufania do wyników pomiarów, obciążanych coraz większymi błędami,
- 3) przedwczesne psucie się i zużywanie urządzeń pomiarowych,
- 4) wzrost zużycia i uszkodzeń aparatury i urządzeń produkcyjnych,
- 5) obniżenie się jakości produkcji,
- 6) wzrost kosztów napraw,
- 7) wzrost kosztów produkcji.

Celem planowej gospodarki pomiarowej jest zapewnienie ciągłości ruchu, niezawodności działania, należytej czułości i dokładności urządzeń pomiarowych i regulujących. Osiągamy to przez dokonywanie w zgóry ustalonych terminach sprawdzania dokładności przeglądów, konserwacji i napraw. Czas napraw może być skrócony do minimum przez zaopatrzenie magazynów w części zapasowe i niektóre zapasowe mechanizmy. Sprawnie działająca organizacja kontroli, konserwacji, przeglądów i napraw jest oparta na planowaniu robót i instrukcjach technicznych. Na-

leży dążyć do tego, by naprawy miały charakter zapobiegawczy i polegały na wymianie we właściwym czasie części lub zespołów. Będzie to możliwe po zmniejszeniu ilości typów i marek, używanych przez przemysł aparatów pomiarowych. Typizacja ułatwi obsługę, konserwację i naprawy. Mając większe ilości jednakowych przyrządów, można będzie produkować seryjnie lub zakupywać części zapasowe. Produkowane w większych ilościach części będą znacznie tańsze i lepsze niż dorabiane indywidualnie bez odpowiednich pomocy warsztatowych, bez rysunków i wykonywane niejednokrotnie z niewłaściwych materiałów.

W miarę pracy czułość i dokładność przyrządów pomiarowych maleje. Szybkość, z jaką następuje zanieczyszczanie i zużywanie się aparatów zależy od ich stanu, konserwacji, wpływów atmosferycznych, temperatury i wielu innych czynników. Dwa jednakowe przyrządy, znajdujące się w różnych wydziałach tego samego zakładu, mogą mieć różne czasokresy kolejnych przeglądów i napraw, o ile warunki ich

pracy nie są jednakowe. Im jest wymagana większa dokładność i czułość aparatu pomiarowego, im jest silniejszy jego wpływ na bezpieczeństwo i bieg produkcji, tym częściej musi on być sprawdzany i konserwowany. Wskazania przyrządu nie mogą być poprawne, o ile nie jest on dostatecznie często czyszczony, sprawdzany i naprawiany.

Oddział pomiarowy.

Gospodarką pomiarową zakładu zajmuje się oddział pomiarowy, którego skład personalny i wyposażenie techniczne jest zależne od ilości zainstalowanych aparatów pomiarowych i regulujących. Oddział pomiarowy powinien być wyposażony w techniczne urządzenia i narzędzia potrzebne do sprawdzania i konserwacji aparatury i posiadać dostateczną ilość fachowego personelu. Pracownicy oddziału są premiiowani za szybkie i solidne wykonywanie czynności konserwacyjnych oraz skrócenie do minimum przerw pracy i uszkodzeń przyrządów. Staran-

Tablica 1.
Czasokresy, zawarte między kolejnymi sprawdzaniami dokładności

L. p.	Nazwa przyrządu	przez Urząd Miar ilość miesięcy	przez oddział pom. fabryki ilość miesięcy
1.	Techniczne manometry sprężynowe	12	1
2.	Wzorcowe (normalne) manometry sprężynowe	12	—
3.	Wzorcowe (normalne) manowakumetry rtęciowe	przy odbiorze i po naprawie	—
4.	Ciśnieniomierze i wakumetry cieczowe	„	6
5.	Przepływomierze:		
	A. zwężki:		
	a) przy czystym medium	—	6
	b) przy agresywnym lub zanieczyszczonym medium	—	3
	B. przyrządy:		
	a) U rurki i ciśnieniomierze różnicowe	przy odbiorze i po naprawie	6
	b) pływakowe, dzwonowe, membranowe itp.	24	3
6.	Płynomierze objętościowe i śrubowe	24	12
7.	Rotametry	przy odbiorze i po naprawie	6
8.	Ciągomierze membranowe	24	6
9.	Termometry techniczne rtęciowe	przy odbiorze i po naprawie	12
10.	Wzorcowe (normalne) termometry rtęciowe	12	—
11.	Termometry manometryczne	24	3 6
12.	Termometry oporowe	24	6
13.	Termopary	24	6
14.	Miliwoltomierze	24	3
15.	Automatyczne potencjometry i mostki	24	6
16.	Potencjometry laboratoryjne	24	—

nie prowadzona ewidencja czynności, wykonywanych przez pracowników oddziału pomiarowego jest źródłem informacji, dotyczących najszybciej zużywających się części, czasu trwania i kosztu wykonywanych robót.

Dla zakładów przemysłu fermentacyjnego Kremlewskij (3) zaleca następujący skład minimalnej załogi oddziału pomiarowego: inżynier kierownik, pomiarowiec, mechanik precyzyjny i ślusarz.

Do obowiązków oddziału pomiarowego należy:

- 1) codzienne uzupełnianie atramentu w przyrządach rejestrujących, zmiana wykresów, sprawdzanie punktu zerowego, odkurzenie itp.,
- 2) usuwanie drobnych usterek w działaniu przyrządów,
- 3) przedmuchiwanie i oczyszczanie rurek oraz wymiana uszczelek,
- 4) okresowe sprawdzanie przyrządów pomiarowych w miejscu pracy lub w laboratorium,

- 5) okresowy demontaż, czyszczenie i naprawy w zakresie przewidzianym dla danego zakładu,
- 6) planowanie i ewidencja czynności oddziału,
- 7) opracowywanie sprawozdawczości na podstawie wykresów i wyników pomiarów.

W podręczniku „Kontrolno - izmeritelnyje pribory w gidroliznoj promyszlenosti“ Kremlewskij podaje (tablica 1) czasokresy zawarte między kolejnymi sprawdzaniami dokładności przyrządów pomiarowych. Podane w tablicy okresy kontroli fabrycznej mogą być traktowane jako orientacyjne, natomiast częstotliwość sprawdzania przez Urząd Miar („Komitet po diełam mer i izmeritelnych priborow“) jest ustawowo obowiązująca w ZSRR.

Sześciomiesięczny czasokres sprawdzania termopar i automatycznych potencjometrów może być właściwy dla przemysłu fermentacyjnego, natomiast przy pracy w cięższych warunkach wydaje się zbyt długi.

Tablica 2.

Dokładność przyrządów do pomiaru różnicy ciśnień i pomocniczych urządzeń elektrycznych.

	Zakres pomiaru w stosunku do zakresu skali	Dopuszczalny średni błąd różnicy ciśnień				
		Wskazana lub zarejestrowana wysokość	Pole wykresu	Mechaniczny licznik	Elektryczny zdalny wskaźnik i rejestrator	Elektryczny licznik
		‰ maks. zakresu skali	‰ wartości zmierzonej	‰ wartości zmierzonej	‰ maksym. zakresu skali	‰ wartości zmierzonej
A. Wagi pierścieniowe z wodą lub olejem przy 0,5 atn, wskazujące lub rejestrujące z przekąźnikiem lub bez.						
1 zakres						
36 . . . 150 mm słupa wody	100 . . . 15	1	2	3	2	3
2 zakres						
26 . . . 36 mm słupa wody	100 . . . 20	1,5	3	4	2,5	4
3 zakres						
9 . . . 20 mm słupa wody	100 . . . 20	2	4	—	3	—
B. Ciśnieniomierze różnicowe pływakowe (rtęciowe) wskazujące lub rejestrujące z przekąźnikiem lub bez.						
1 zakres						
6 m słupa wody lub więcej	100 . . . 20	0,8	1,5	2	2	2,5
2 zakres						
2 m słupa wody	100 . . . 20	1,0	2,0	2,5	2	2,5
3 zakres						
1 m słupa wody	100 . . . 20	1,5	2,5	3	2,5	3,0

Sprawdzający dokładność pracownicy powinni otrzymać szczegółowe instrukcje, określające dla każdego rodzaju przyrządów pomiarowych metody pomiaru, dopuszczalne średnie błędy i dokładność wymaganą od aparatów wzorcowych (normalnych) lub kontrolnych. W zależności od konstrukcji przyrządów średni błąd jest obliczany procentowo od maksymalnego zakresu skali lub od wielkości zmierzonej. W niektórych przyrządach błąd jest stały dla całej długości skali i wówczas błąd średni maleje odwrotnie proporcjonalnie do wielkości zmierzonej. W innych aparatach wartość błędu średniego różni się znacznie dla poszczególnych odcinków skali.

W tablicy 2 podano dopuszczalne błędy średnie wag pierścieniowych, przepływomierzy pływakowych i dzwonowych. Tablica ta była opracowana przez M. Schaacka i Ruppela i opublikowana w 1939 r. w Archiv für technisches Messen (4). Przy obliczaniu dopuszczal-

nych błędów średnich przepływomierzy, uwzględniono wszystkie błędy, jakie powstają przy przejściu od ciśnienia do wielkości wskazanej: błędy cechowania, błędy przekładni, wpływ tarcia, wpływ mechanizmów, urządzeń pomocniczych i inne. Błędy zwęzek nie są uwzględnione w tablicy 2.

Tablica 3 jest przykładem planowania przeglądów, napraw bieżących i kapitalnych remontów, urządzeń przemysłu maszynowego (5). Najczęściej spotykane urządzenia i maszyny zostały podzielone na dziesięć grup w zależności od szybkości zużywania się ich. Dla każdej z grup ustalono czasokresy zawarte między kolejnymi przeglądami i naprawami. Przy ustalaniu podziału uwzględniono, że maszyny narażone na uderzenia, wysoką temperaturę, pył i niebezpieczne dla otoczenia, muszą być przeglądane i naprawiane częściej, niż pracujące w korzystniejszych warunkach.

T a b l i c a 3

Czasokresy zawarte między kolejnymi przeglądami i naprawami przy pracy na trzy zmiany.

Grupa	Nazwy maszyn i urządzeń	Czasokresy przeglądów i sprawdzań	Czasokresy bieżących napraw			Czasokresy kapitalnych remontów		
		godz.	godz.	mies.	lata	godz.	mies.	lata
1	bębny do czyszczenia odlewów, piaskownice, piece hartownicze	100	600	1, 2	0, 1	2400	4, 8	0, 4
2	maszyny do rozdrabniania materiałów, młoty, wózki elektryczne	200	1200	2, 4	0, 2	4800	9, 6	0, 8
3	maszyny formierskie, przenośniki, piece, maszyny kuzienne, dźwignice	300	1800	3, 6	0, 3	7200	14, 4	1, 2
4	szlifierki	400	2400	4, 8	0, 4	9600	19, 2	1, 6
5	tokarki, rewolwerówki, strugarki, dłutownice, półautomaty	500	3000	6, 0	0, 5	1200	24, 0	2, 0
6	frezarki, wiertarki	500	3600	7, 2	0, 6	14400	28, 8	2, 4
7	wytaczarki, karuzelówki, tokarki czołowe i piły	500	4200	8, 4	0, 7	16800	33, 6	2, 8
8	obrabiarki do kół zębatach	500	4800	9, 6	0, 8	19200	38, 4	3, 2
9	walce, przeciągarki, prasy hydrauliczne	500	5400	10, 8	0, 9	21600	42, 2	3, 6
10	specjalne obrabiarki o najwyższej dokładności	500	6000	12, 0	1, 0	24000	48, 0	4, 0

Urządzenia pierwszej grupy, do których należą bębny do czyszczenia odlewów, piaskownice i piece hartownicze, jako najbardziej narażone na zużycie są przeglądane co 100 godzin pra-

cy, naprawiane bieżąco co 600 godzin. Kapitalne remonty w pierwszej grupie są robione co 2400 godzin. Do dziesiątej grupy należą specjalne obrabiarki o najwyższej dokładności, jak

naprzykład wiertarki narzędziowe. Obrabiarki tej grupy są przeglądane co 500 godzin, naprawiane okresowo co 6000 godzin i oddawane do kapitalnego remontu co 24000 godzin. Liczby podane w tablicy przez Pierwomajskiego należy traktować jako orientacyjne. O ile warunki pracy będą odmienne od założonych przy układaniu tablicy, podane czasokresy muszą ulec zmianie.

Wobec braku podobnych danych, dotyczących przeglądów i napraw przyrządów pomiarowych, należy podzielić te urządzenia na pewną ilość grup i ustalić dla każdej z nich średnie czasokresy.

Przy ustalaniu częstotliwości sprawdzania dokładności, czynności konserwacyjnych i naprawczych, należy opierać się na instrukcjach dostawców, obowiązujących przepisach, statystyce zakładów, które prowadzą od dłuższego czasu planową gospodarkę pomiarową, oraz na fachowej literaturze. Charakter pracy, zakres napraw i wymagania stawiane przyrządom pomiarowym odbiegają od innych urządzeń przemysłowych. Najczęściej usterki i uszkodzenia sprzętu pomiarowego polegają na stłuczeniu części szklanych, zepsuciu zawias i zamknięć, zgięciu osiek, wyrobieniu lub uszkodzeniu łożysk, sprężyn, włosów metalowych, zanieczyszczeniu, skorodowaniu lub rozlutowaniu części mechanizmów lub styków, braku szczelności itp.

W miarę zdobywania doświadczenia, założone początkowo czasokresy czynności konserwacyjnych, będą stopniowo korygowane.

Szkolenie.

Do zmodernizowania i utrzymania w ruchu istniejących urządzeń pomiarowych, montowania i uruchomienia projektowanych oraz napraw aparatury pomiarowej, potrzebny jest personel techniczny zarówno z wykształceniem wyższym, średnim jak i niższym.

Wobec słabo rozwiniętego w Polsce przemysłu aparatów pomiarowych, odczuwamy brak inżynierów, techników i mechaników, którzy specjalizują się w tej dziedzinie. By zapewnić stały dopływ do przemysłu pomiarowców, trzeba zapoznawać teoretycznie i praktycznie uczniów liceów, gimnazjów i szkół zawodowych z budową, zasadami działania, montażem, obsługą, naprawą i sprawdzaniem przyrządów pomiarowych i regulacyjnych. Należy zachęcać studentów politechniki do specjalizowania się w technice pomiarowej, dając im stypendia i ułatwia-

jąc praktyki zagraniczne. Równolegle ze szkoleniem długofalowym, wskazanym jest organizowanie miesięcznych lub sześciotygodniowych kursów dokształcających dla mistrzów i mechaników. Kursy te powinny się odbywać na terenie zakładów przodujących pod względem gospodarki pomiarowej.

Wnioski.

W każdym zakładzie przemysłowym, posiadającym aparaturę pomiarową i prowadzącym planową gospodarkę, istnieje oddział pomiarowy.

Zakres pracy, wyposażenie i etaty są zależne od ilości i rodzajów zainstalowanego sprzętu pomiarowego i regulującego.

Utrzymanie w ruchu urządzeń pomiarowych w dużych zakładach wymaga dobrze zorganizowanego i wyposażonego oddziału pomiarowego. Dlatego przedsiębiorstwa, składające się z dużych zakładów, mają zwykle zdecentralizowaną gospodarkę pomiarową. Oddziały pomiarowe tych zakładów wykonują zarówno roboty konserwacyjne, naprawcze jak i montażowe.

Zakłady, posiadające niewielkie ilości przyrządów, mają zwykle mały oddział pomiarowy, dostosowany pod względem wyposażenia i personelu do zmniejszonego zakresu pracy. Oddział pomiarowy konserwuje, usuwa drobne usterki w urządzeniach pomiarowych i prowadzi sprawozdawczość. Sprawdzanie dokładności, przeglądy okresowe, naprawy i montaż są wykonywane przez brygady montażowo - naprawcze centralnych warsztatów aparatury pomiarowej. O ile, ze względów technicznych, przyrząd nie może być naprawiony na miejscu, jest on wysyłany do centralnych warsztatów.

Summary

An importance of the measurement control on the quality of production is stressed out. A necessity of educating the professional staff in the production institutes is discussed.

Literatura

1. A. Zajcew — Osnovy uczenija o trenii, iznose i smazke maszin. tom 3.
2. H. Zarębski — Ścieralność metali — Hutnik Nr 9-10 1949 r.
3. P. Kremlewskij — Kontrolno - izmeritelnye pribory w gidroliznoj promyslelnosti.
4. Archiv für Technisches Messen I-1230-I czerwiec 1939 r. Genauigkeit von Durchfluss - Messgeräten für Flüssigkeiten, Gase und Dämpfe — M. Schaack und G. Ruppel.
5. P. Pierwomajskij — Organizacja remontnego choziajstwa na maszynostroitelnych zawodach.

Wpływ dalekosiężnych sieci gazowych na rozwój nowoczesnej koksochemii

B. Szlemiński

Przemysł koksochemiczny, którego powstaniu dało impuls poszukiwanie odpowiedniego paliwa do wytapiania żelaza z rudy, został zbudowany i rozwinał się w pierwszym rzędzie, dla potrzeb hutnictwa. Hutnictwo więc i jego potrzeby wywierały decydujący wpływ w pierwszym stadium, na rozwój koksownictwa i ukształtowanie jego procesów technologicznych. Wyłączność tego wpływu została ograniczona z chwilą opanowania procesów otrzymywania produktów węglpochodnych i wzrostu ich znaczenia, jako cennych źródeł surowcowych dla przemysłu chemicznego i energetyki.

Koksownie nie są już budowane wyłącznie dla potrzeb hutnictwa, a częstokroć stają się oddziałami stanowiącymi istotną, ale pomocniczą tylko część wielkich zakładów chemicznych. Na rozwój całego koksownictwa i jego kierunek, szczególnie w dziale otrzymywania produktów węglpochodnych, coraz większy wpływ ma chemia, jako czynnik kluczowy pełnego wykorzystania surowcowych możliwości, zawartych w koksochemicznym cyklu produkcyjnym.

Referat niniejszy nie ma na celu omówienia całości problemów związanych z procesami technologicznymi koksowni, a jedynie uwypuklenie pewnych rozwojowych możliwości i tendencji, powstałych na odcinku przeróbki lotnych produktów koksowania węgla kamiennego, w związku z zagadnieniami powstałymi na skutek włączania Koksowni w obwody dalekosiężnych gazociągów.

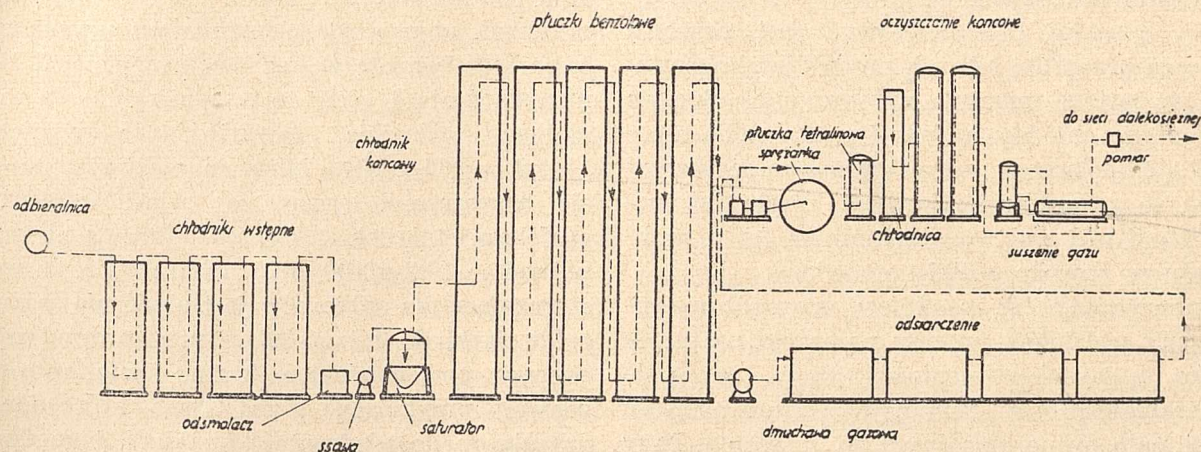
Typowy przebieg drogi lotnych produktów koksowania, jaki ukształtował się w wyniku opanowania procesu chwywania tych produktów jest następujący:

1. Odbieralnica
2. Chłodniki wstępne
3. Odsmalacze
4. Turbosawy
5. Saturatory
6. Płuczki benzolowe

Po ustaleniu tego typu procesu, rozwój koksowni jako całości nie był równomierny. Początkowe stadium przeróbki węgla, koksowanie, przed 20 laty uległo znacznemu technicznemu udoskonaleniu przez wprowadzenie komór piecowych o wielkich pojemnościach.

Stadium dalsze przeróbki lotnych produktów koksowania natomiast, niejako zahamowanie w rozwoju pozostawało przez dłuższy czas w powyżej ustalonej formie. Zagadnienie pobierania gazu z Koksowni i włączania go w obwody dalekosiężnych gazociągów wysunęło nowe zadania, jak: oczyszczanie gazu ze związków siarkowych, sprężanie do ciśnienia, potrzebnego dla przetłaczania go na dalekie odległości, odnaftalenowanie gazu oraz jego suszenie.

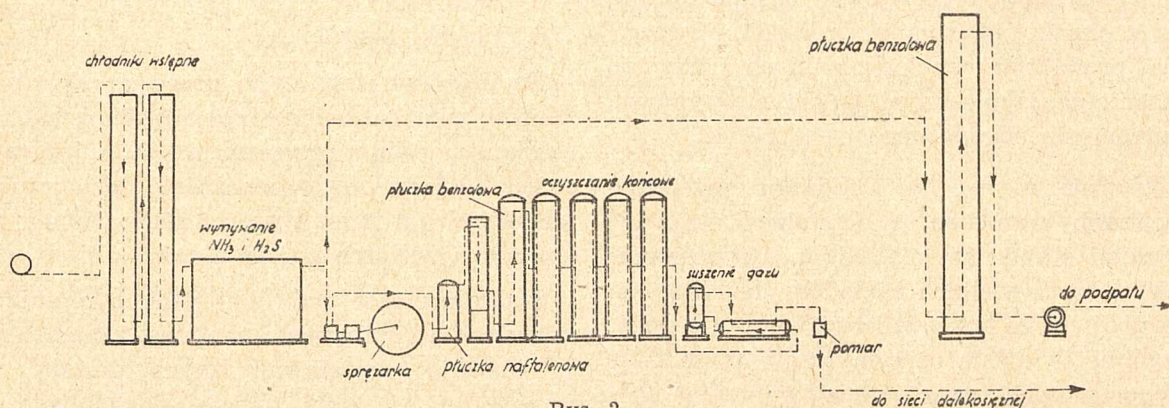
Zadania te początkowo rozwiązano w ten sposób, że do pierwotnego układu aparaturowego szeregowo zostały włączone aparaty nowopowstałych stadiów przeróbki. Całość tak ukształtowanego procesu ilustruje rysunek 1.



Rys. 1.

Rozwiązanie to stanowiło niemal podwojenie ilości stadiów przeróbki gazu, połączone ze znacznym przedłużeniem drogi gazu przez urządzenia gazu, począwszy od ochłodzenia, aż do punktu pomiarowego, zamykającego cykl produkcyjny. Nasuwa się następujące spostrzeżenie: celem uzyskania węglopochodnych zawartych w gazie po jego ochłodzeniu w ilości ok. 2% objętościowych poddaje się przeróbce gaz w ilości około 50-krotnej w stosunku do zawartych w nim poszukiwanych produktów na długiej i skomplikowanej drodze. Według przytoczonego schematu stosuje się jako urządzenia

lekosiężnej, ciśnieniu 8 atn. = 9 ata, objętość gazu stanowi tylko 49 objętości bezciśnieniowej (1 ata). Przeróbka tak zmniejszonej objętościowo ilości gazu wymaga naturalnie znacznie mniejszej aparatury, która musi coprawda mieć wytrzymalszą konstrukcję o większej grubości ścianek, ale w zużyciu materiału konstrukcyjnego jest o wiele oszczędniejsza niż aparatura dla przeróbki tej samej ilości gazu pod normalnym ciśnieniem. Stężenie produktów, do wyodrębnienia których zmierza proces przetwórczy, zmienia się również w sposób propor-



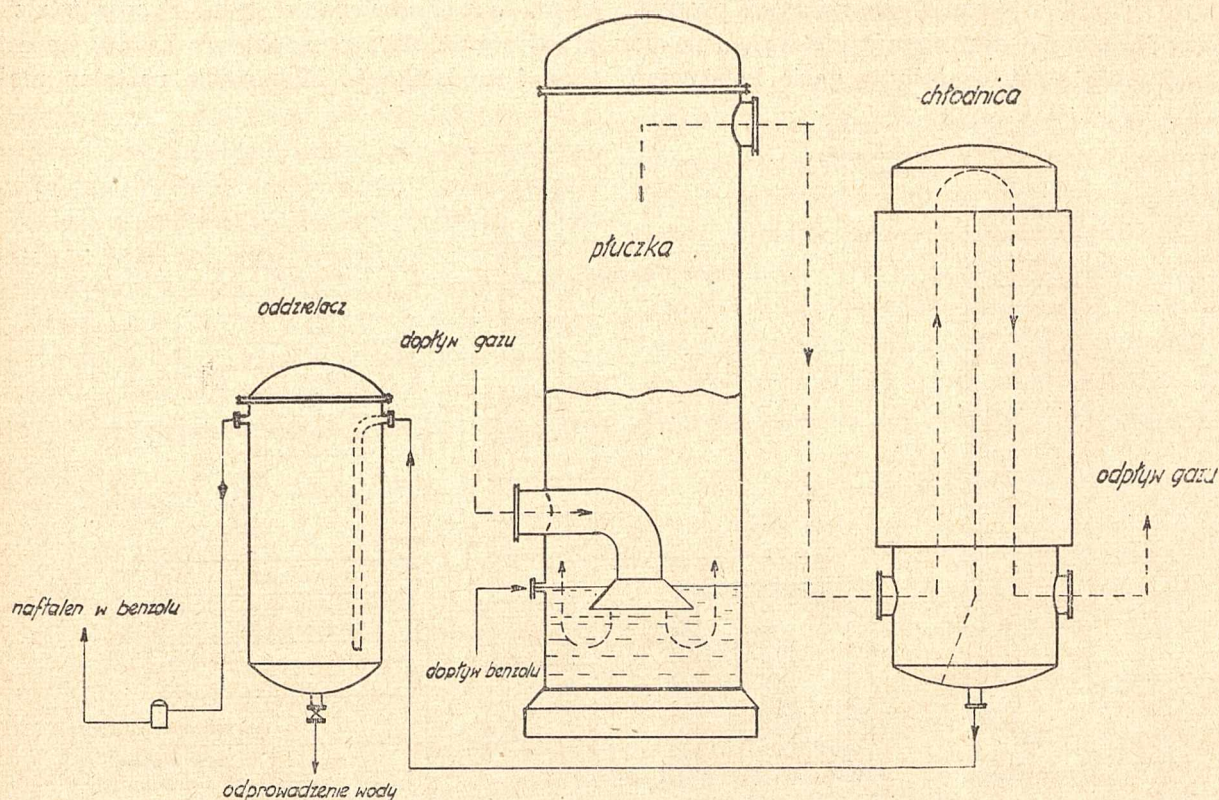
Rys. 2.

przetłaczające trzy rodzaje instalacji maszynowych, a mianowicie ssawy gazowe, dmuchawy, urządzenia do oczyszczania gazu oraz sprężarki, podające gaz sieci dalekosiężnej. Dysproporcja między objętością przerabianego gazu i zawartych w nim poszukiwanych produktów oraz duże koszty aparatury i urządzeń maszynowych, z uwagi na tę wielką objętość gazu przeprowadzonego w procesie przetwórczym, wysunęły konieczność zmiany kolejności urządzeń, eliminację niektórych z nich i prowadzenie procesu przy znacznie mniejszych objętościach gazu pod zwiększonym ciśnieniem.

Na rysunku 2 przedstawiony jest przebieg procesu przeróbki lotnych produktów koksowania w postaci znacznie uproszczonej. Sprawa wstępnego chłodzenia gazu i wymywania amoniaku, co połączone jest ze wstępnym oczyszczaniem ze związków siarkowych, uległa już modyfikacji pod wpływem czynników, które w literaturze szeroko zostały omówione.

Interesujący jest zasadniczy przewrót spowodowany podziałem procesu przeróbki na strefę nisko i wysokociśnieniową. Przez sprężenie przerabianego gazu zmniejsza się jego objętość w stopniu proporcjonalnym do sprężenia. Przy wymaganiach dla przetłaczania gazu w sieci da-

ejonalny do stosowanego ciśnienia, stwarzając znacznie korzystniejsze warunki dla prowadzenia procesu. Naprzykład przy zawartości benzolu 40 g/Nm³, pod ciśnieniem 9 ata operujemy stężeniem 360 g/m³, przy zawartości siarki 5 g/Nm³ — 45 g/m³ pod ciśnieniem 9 ata. Przyjmując dla porównania uzyskanie tego samego efektu wymycia w procesach pod normalnym i pod zwiększonym ciśnieniem, spostrzegamy, że ilość benzolu, uchodząca w gazie końcowym, w procesie ciśnieniowym stanowi tylko ułamek ilości, uchodzącej w procesie prowadzonym pod normalnym ciśnieniem. Gdy więc, na przykład, w procesie ciśnieniowym uzyska się zawartość benzolu w gazie końcowym pod ciśnieniem 9 ata 1 g/m³, to w odniesieniu do normalnego ciśnienia, zawartość ta wyniesie $1,0 : 9 = 0,11$ g/Nm³. Nieco inaczej przedstawia się oczyszczanie gazów ze związków siarki, gdzie usuwanie ich w stopniu wyższym nie jest potrzebne (0,2 g/100 cm³). Okazało się, że wystarczające dla odbiorców jest obniżenie zawartości siarki do 1,8 g/100 m³ przy prowadzeniu procesu pod ciśnieniem 9 ata. Dane sprawozdawcze przytaczane przez Grasa, które odnoszą się do doświadczalnej instalacji tego typu uruchomionej w 1936 r. w koksowni niemie-



Rys. 4.

W tym drugim wypadku część bezciśnieniowa powinna być obliczona na 50% produkcji gazu, zaś część ciśnieniowa na 100%. Jako schemat przykładowy, układ ten stanowi przypadek szczególny, który może ulegać drobnym modyfikacjom z nienaruszalną jednak zasadą podziału drogi przeróbki gazu na dwie strefy, przy czym większość operacji znajduje swoje miejsce w strefie ciśnieniowej. Zastosowanie wyżej opisanego układu zasadniczego oddziału węglowod. prowadzi do włączenia urządzeń, które dotychczas interesowały organizacje, rozpraszające gaz do układu koksowni, gdyż ze względów technicznych i gospodarczych błędem byłoby proste szeregowe włączanie ich poza cyklem produkcyjnym. Sprężenie gazu winno mieć miejsce w pierwszej połowie drogi przez urządzenia oddziału produktów węglowod. pochodnych, a odsiarczenie według metody amoniakalnej winno być połączone z wyodrębnianiem amoniaku z gazu koksowego. W wypadku tym absolutnie nie do pomyślenia jest przeróbka gazu przez dystrybutory w urządzeniach własnych i gaz będzie musiał być odbierany z koksowni w formie gotowej do zużycia.

Zagadnienie magazynowania gazu stanowi również problem dużej wagi, który winien być szczególnie troskliwie i rzeczowo potraktowa-

ny. Urządzenie zbiorników przy koksowniach jest rozwiązaniem niekorzystnym. Jeżeli koksownia jest naprzykład wyposażona w duży zbiornik gazowy, powinna w celu opróżnienia zbiornika, którego zawartość ma służyć na pokrycie zużycia szczytowego, utrzymywać w stałym pogotowiu oddzielny kompresor. Nie jest to konieczne, gdy zbiorniki zostaną urządzone w punktach końcowych sieci rozpraszającej w pobliżu wielkich obiorców.

Ruch koksowni w tym wypadku może się odbywać jednostajnie, a w okresie ograniczonego zużycia nadmiar gazu może być magazynowany w pobliżu odbiorców, by w okresie zużycia szczytowego służył na pokrycie braków. Również w wypadku uszkodzenia sieci, zbiorniki, jako leżące po drugiej stronie miejsca uszkodzenia, stanowiłyby zabezpieczenie dla odbiorców. Zarówno zbiorniki, jak i sieć gazowa, winny znajdować się pod opieką organizacji rozpraszającej gaz.

Godnym uwagi wydaje się również rozważenie, czy nie byłoby celowe przejście do ciśnieniowego magazynowania gazu i odpowiednia zmiana sieci gazociągów. Mimo znacznie wyższych kosztów instalacyjnych, rozwiązanie takie mogłoby być celowe. Spadek ciśnienia na

drodze gazociągu w takim wypadku, byłby bardzo niewielki. Stworzyłoby to możliwość dopuszczenia wahań ciśnienia na miejscu produkcji w granicach od ciśnienia maksymalnego do odpowiedniego ciśnienia częściowego. Jako przykład niezupełnie ścisły, podaję wypadek następujący: gazociąg o średnicy 1 m i długości 100 km ma pojemność 78 000 m³. Pod ciśnieniem 12 atn. mieści około 1 miliona m³ gazu, zaś pod ciśnieniem 2 atn. ok. 240 000 m³ gazu. Gdyby można było dopuścić do wahania ciśnienia w zakresie od 2 do 12 atn., to gazociąg taki zastąpiłby zbiornik o pojemności 760 000 m³.

Gazociąg taki wymagałby naturalnie położenia

go na trasie niezbyt zagrożonej pracami górniczymi.

Przejdę obecnie do problemu nie mniej atrakcyjnego, możliwego również do rozwiązania przez wykorzystanie wymaganego dla celów sieci ciśnienia, a mianowicie do problemu wyodrębniania z gazu koksowego tzw. węglowodorów ciężkich, o liczbie atomów węgla w cząsteczce C₂ do C₄, bez poddawania gazu całkowitej przeróbce.

Przypatrując się danym, zawartym w tablicy 1, widzimy, że udział węglowodorów ciężkich, a mianowicie etanu, etylenu, propanu i propylenu, w gazie koksowym jest znaczny.

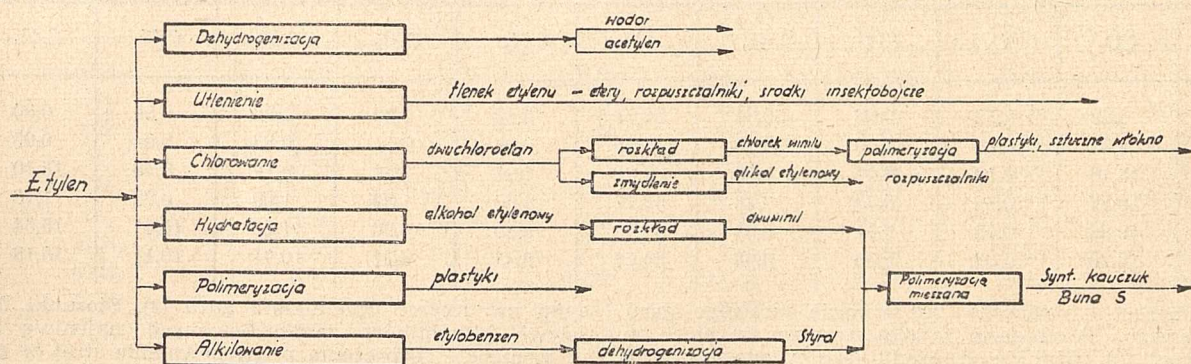
Tablica 1

Składniki	% obj.	Ciężar wł. kg/Nm ³	Zawartość g/Nm ³	Wartość opałowa górna w kal.	
				na Nm ³	w 1 Nm ³ gazu
CO ₂	4,36	1,9768	86,189	—	—
O ₂	0,52	1,4290	7,431	—	—
CO	10,98	1,2500	137,250	3035	333
H ₂	50,34	0,0899	45,256	3050	1535
CH ₄	23,77	0,7168	170,383	9475	2252
N ₂	6,63	1,2567	83,319	—	—
C ₂ H ₆	0,80	1,3560	10,848	16555	133
C ₂ H ₄	1,30	1,2605	16,386	15445	201
C ₃ H ₈	0,50	2,0190	10,095	23650	118
C ₃ H ₆	0,80	1,9150	15,320	22300	179
	100,00	—	582,477	—	4751

W odniesieniu do 1 Nm³ gazu stanowi on sumarycznie przeszło 52 g/Nm³, z czego ok. 27 g przypada na etylen i etan, a resztę stanowią węglowodory o trzech atomach węgla. Jak widać zawartość tzw. ciężkich węglowodorów w gazie jest ilościowo wysoka. Wartościowo natomiast są to cenne surowce przemysłu chemicznego, zwłaszcza, że węglowodory o trzech atomach węgla stanowią cenne paliwo motorowe, jako tzw. płynny gaz, względnie surowiec do syntezy paliw wysokooktanowych, a przede wszystkim etylen i łatwy do przeprowadzenia,

przez rozszczepienie, w etylen, etan (rys. 5). Wydobycie ciężkich węglowodorów z gazu koksowego przerasta znacznie wydobycie benzolu.

Rentowność wydobycia tych węglowodorów zależna jest od sprężenia gazu, gdyż pod normalnym ciśnieniem nie dadzą się one otrzymać w zadowalającej ilości. Wartość otrzymanych węglowodorów ciężkich w zupełności pokrywa koszty sprężenia i przeróbki, zwłaszcza przy uwzględnieniu korzyści, wynikających z odbenzolowania i odsiarczenia gazu pod ciśnieniem.



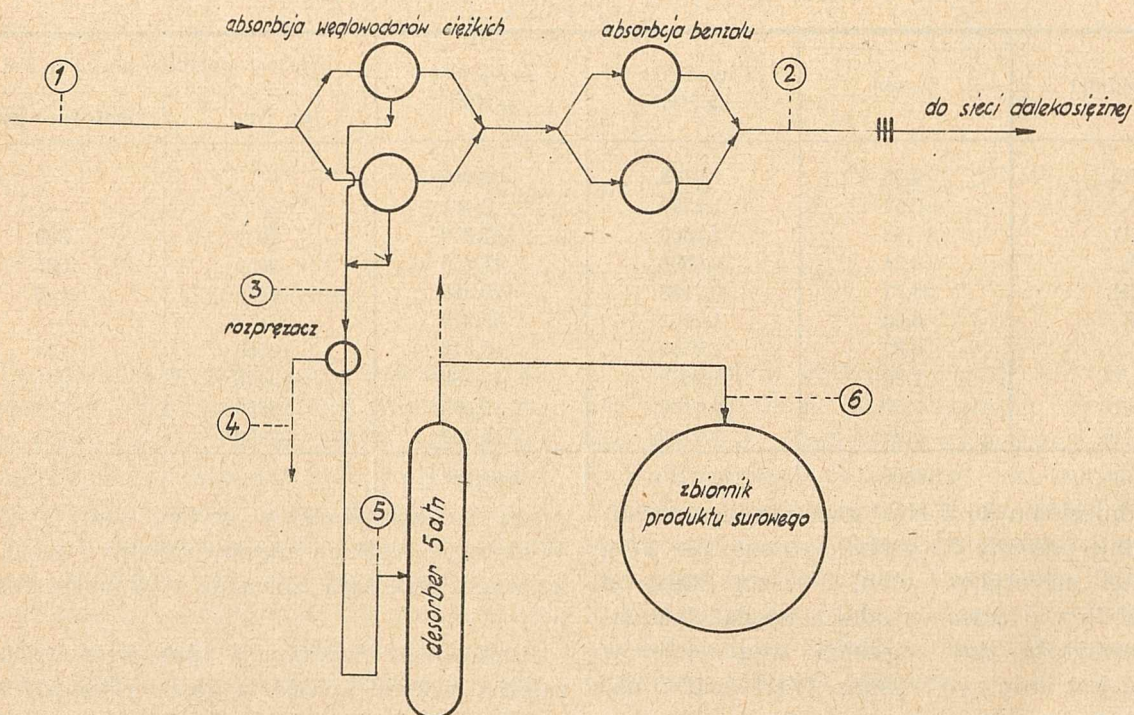
Rys. 5.

W celu wyodrębnienia ciężkich węglowodorów z gazu koksowego mogą być stosowane różne metody. Jedną z nich może być adsorpcja przy pomocy węgla aktywnego, np. metodą Lurgi. Wyodrębnianie tych węglowodorów metodami frakcjonowania w niskich temperaturach (Claude, Linde, Messer i inne) raczej nie wchodzi w większości wypadków w rachubę, gdyż jest ono opłacalne w wypadku całkowitej przeróbki gazu głównie w celu otrzymania wodoru, co nie wszędzie będzie mogło mieć zastosowanie. Drugą z metod możliwych do wykorzystania, jest absorpcja, przy czym absorbentem mógłby być benzol. W wypadku tym absorpcja węglowodorów

wodorów ciężkich musiałaby być włączona w cykl produkcyjny przed odbenzolowaniem gazu.

Podkreślenie i bliższe wyjaśnienie dalszego zastosowania ciężkich węglowodorów, zawartych w gazie koksowym, oraz opis metod adsorpcyjnych i głębokiego ochładzania, od dawna już stosowanych w różnych gałęziach przemysłu jest w ramach tego referatu niecelowe.

Naświetle bliżej sprawę absorpcji przy pomocy benzolu, oraz wpływu wyodrębnienia ciężkich węglowodorów na bilans ilościowy i kaloryczny gazu oddawanego do sieci.



Rys. 6

Na rysunku 6 przedstawiony jest uproszczony schemat instalacji, która obejmuje włączone przed odbenzolowaniem stadium absorpcji węglowodorów przy pomocy benzolu. Schemat uwzględnia jedynie drogę gazu. Tablica 2 podaje stosunki ilościowe zawartości po-

szczególnych składników w oznaczonych na rysunku numerami punktach przebiegu gazu przez aparaturę, w procentach objętościowych, przy uwzględnieniu założenia, że etylen wymyty zostaje jedynie w 40% całkowitej jego zawartości w gazie.

Tablica 2.

	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
1.	4,36	0,52	10,98	50,34	23,77	6,63	0,80	1,30	0,50	0,80
2.	3,52	0,53	11,50	53,10	22,96	6,96	0,51	0,83	0,04	0,05
3.	18,16	0,10	2,59	4,70	37,21	1,24	5,60	9,12	8,18	13,10
4.	15,87	0,32	8,48	17,46	48,72	4,06	1,22	1,99	0,72	1,16
5.	18,86	0,03	0,84	0,91	33,79	0,40	6,90	11,22	10,41	16,64
6.	19,29	0,03	0,86	0,93	34,57	0,41	6,71	10,91	10,11	16,18

Numerem 1 oznaczone jest wejście surowego gazu koksowego. Skład gazu, przekazywanego do sieci po absorpcji (2), różni się od składu gazu surowego przede wszystkim mniejszą zawartością węglowodorów, które zostały odebrane przez absorbent wraz z towarzyszą-

cymi im innymi składnikami gazu (3). Stosunki ilościowe składników zaabsorbowanych zmieniają się w momencie rozprężenia przez powstanie strat w gazach (4) i do aparatu odpadowego w absorberze dochodzą składniki w stosunku ujętym w punkcie 5.

W wyniku desorpcji dochodzi do zbiornika produkt surowy o składzie jak w punkcie 6 tablicy 2. Przeszło 78% tego produktu stanowią metan, etan, etylen, propan i propylen i ponad 19% zawartości CO₂.

W ten sposób układają się stosunki objętościowe przy poprowadzeniu absorpcji w roz-

miarach ograniczonych do wymycia 40% zawartego w gazie etylenu. Wraz ze zmianą stopnia absorpcji ciężkich węglowodorów zmieniać się będą stosunki składu gazów. Tablica 3 ilustruje, w jaki sposób zmieniają się stopnie wymycia poszczególnych składników równolegle ze zmianą stopnia wymycia etylenu.

T a b l i c a 3

Składniki	Stopień wymycia w % objętościowych						
	12,000	17,900	23,800	29,700	35,600	41,500	47,400
CO ₂	12,000	17,900	23,800	29,700	35,600	41,500	47,400
O ₂	0,530	0,797	1,064	1,331	1,598	1,865	2,132
CO	0,680	1,013	1,346	1,679	2,012	2,345	2,678
H ₂	0,270	0,402	0,533	0,665	0,799	0,929	1,060
CH ₄	4,500	6,720	8,940	11,160	13,380	16,600	17,820
N ₂	0,530	0,797	1,064	1,331	1,598	1,865	2,132
C ₂ H ₆	20,000	30,000	40,000	50,000	60,000	70,000	80,000
C ₂ H ₄	20,000	30,000	40,000	50,000	60,000	70,000	80,000
C ₃ H ₈	83,000	89,500	93,500	96,500	98,000	98,000	98,000
C ₃ H ₆	83,000	89,500	93,500	96,500	98,000	98,000	98,000

Wraz ze wzrostem stopnia wymycia ciężkich węglowodorów z gazu zmieniać się będzie nie tylko skład i ilość gazu oddawanego do sieci, lecz również jego wartość opałowa, co należy specjalnie mieć na uwadze (tabl. 4).

T a b l i c a 4

Stopień wymycia C ₂ H ₄ w % objętościowych	Górna wartość opałowa „dalgazu” Kal/Nm ³
20	4430
30	4425
40	4376
50	4328
60	4282
70	4240
80	4196

Jak widać z tablicy 4, stopień wymycia ciężkich węglowodorów jest ograniczony koniecznością utrzymania minimalną wartością opałową gazu oddawanego, która powinna wynosić min. 4 300 Kal/Nm³. Przekroczenie więc stopnia wymycia etylenu powyżej wartości 50% obj., mogłoby być możliwe jedynie w wypadku zawrócenia do gazu oddawanego, któregoś wysoko kalorycznego składnika mieszaniny otrzymanej po absorpcji. Składnikiem tym mogłby być metan, odzyskany po rozfrakcjonowaniu surowego produktu.

Również skład surowego produktu ulega zmianom wraz ze wzrostem stopnia wymycia węglowodorów ciężkich. Zmiany te ujęte są w tablicy 5.

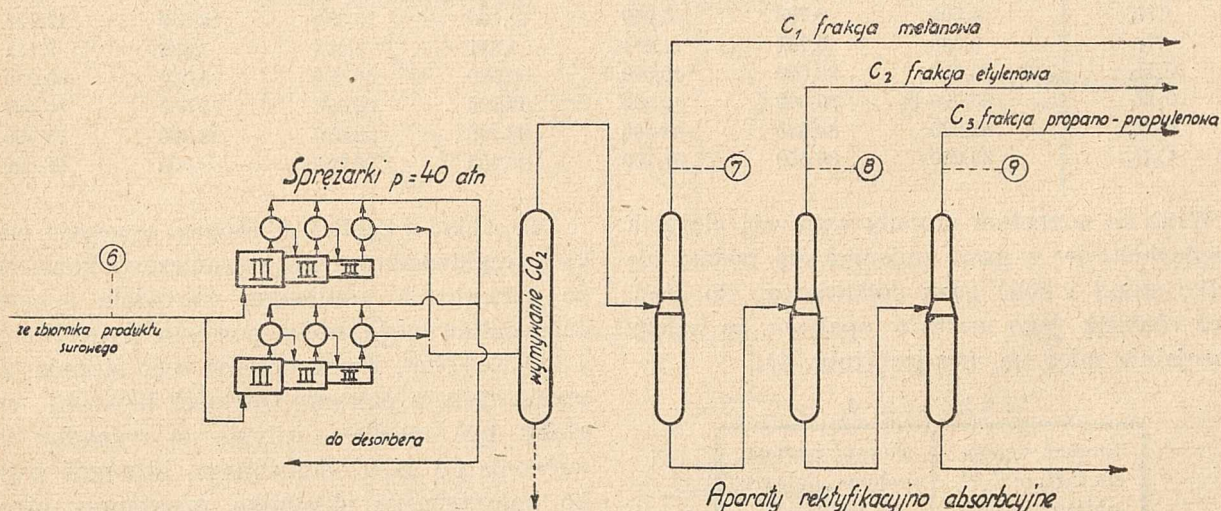
T a b l i c a 5

Składniki	Zawartość w % objętościowych przy wymyciu etylenu w granicach 20 — 80 % objętości						
	20	30	40	50	60	70	80
CO ₂	16,10	18,06	19,29	20,20	20,92	21,53	22,01
O ₂	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
CO	0,72	0,80	0,86	0,90	0,93	0,96	0,98
H ₂	0,79	0,88	0,93	0,98	1,02	1,04	1,06
CH ₄	28,81	32,35	34,57	36,20	37,51	38,60	39,47
N ₂	0,34	0,38	0,41	0,43	0,44	0,46	0,47
C ₂ H ₆	5,56	6,27	6,71	7,04	7,30	7,52	7,69
C ₂ H ₄	9,02	9,88	10,91	11,44	11,86	12,21	12,49
C ₃ H ₈	14,86	12,07	10,11	8,76	7,68	6,78	6,07
C ₃ H ₆	23,78	19,28	16,18	14,02	12,30	10,86	9,72
Suma C ₂ — C ₃	53,22	47,50	43,91	41,26	39,14	37,37	35,97

Z tablicy wynika, że zmiany te nie są korzystne dla składu surowego produktu, gdyż produkt ten jest coraz bardziej rozcieńczony metanem, który absorbuje się łatwiej niż inne węglowodory. Optymalne warunki poprowadzenia absorpcji wskazać może techniczno - ekonomiczna analiza, której wyniki zależne są od typu aparatury, dobranej do rozfrakcjonowania surowego produktu. Typ tej aparatury uważać należy za kwestię otwartą, gdyż, jak wspominałem, proces tego rodzaju nie ma jeszcze szerszego oparcia w doświadczeniu przemysłowym i żadne z możliwych do przyjęcia rozwiązań nie wykazało jeszcze przewagi nad innymi. Możliwe jest

nej modyfikacji, gdyż opracowywane były dla otrzymywania węglowodorów cięższych od węglowodorów pochodzących z gazu koksowego. Za modyfikację tego rodzaju należy uważać metodę opracowaną przez Stilla, której uproszczony schemat (tylko droga gazu) przedstawiony jest na rysunku 7.

Aparaturę tę charakteryzuje zastosowanie, jako natrysku do kolumn rektyfikacyjnych benzolu, używanego do absorpcji. W wyniku przeróbki produktu surowego w tej aparaturze, przewidziane jest otrzymywanie trzech zasadniczych frakcji, metanowej, etylenowej i propanopropylenowej. Ilość i skład tych frakcji zale-



Rys. 7.

tu zastosowanie jednej z metod frakcjonowania gazów w niskich temperaturach drogą głębokiego ochłodzenia, jak również sięgnięcie do wzorów, mających zastosowanie w przeróbce gazów węglowodorowych, pochodzących z termicznego, wzgl. katalitycznego rozkładu produktów naftowych. Te ostatnie metody musiałyby ulec pew-

żne są od stosowanego stopnia absorpcji węglowodorów z gazu. Dane te przytoczono w umieszczonych poniżej tablicach 6 i 7, przy oznaczeniu poszczególnych punktów przebiegu procesu zgodnie z numeracją przyjętą w rysunkach 6 i 7.

Tablica 6

Ilości gazów w Nm³ przy 20 — 80% wymyciu etylenu i przeróbce 1000 Nm³ gazu koksowego.

Nm ³ w miejscu oznaczo- nym	Wymycie etylenu w % obj.						
	20	30	40	50	60	70	80
1	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000
2	966,596	954,583	942,897	931,337	919,961	908,800	897,635
6	25,995	34,567	43,034	51,286	59,354	67,239	75,123
7	8,243	12,078	15,920	19,753	23,576	27,390	31,201
8	4,321	6,203	8,241	10,181	12,116	14,040	15,965
9	9,065	9,778	10,211	10,543	10,704	10,704	10,704

Tablica 7

Skład końcowych frakcji węglowodorów ciężkich w %/o objętościowych przy 20 — 80% wymyciu etylenu.

Oznaczenie w-g schematu	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	C H ₄	N ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
a) przy wymyciu 20% etylenu										
7	—	—	2,08	2,28	86,30	0,87	0,87	1,42	2,34	3,75
8	—	—	0,37	0,37	8,66	0,36	30,16	49,02	4,26	6,80
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,47	61,53
b) przy wymyciu 30% etylenu										
7	—	0,08	2,05	2,29	87,95	0,85	0,88	1,42	1,72	2,76
8	—	—	0,50	0,44	9,01	0,48	31,52	49,76	3,19	5,10
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54
c) przy wymyciu 40% etylenu										
7	—	0,09	2,06	2,30	88,76	0,85	0,90	1,48	1,37	2,19
8	—	—	0,50	0,44	9,03	0,49	31,64	51,38	2,50	4,02
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54
d) przy wymyciu 50% etylenu										
7	—	0,08	2,08	2,31	89,31	0,86	0,92	1,48	1,14	1,82
8	—	—	0,50	0,44	9,12	0,50	32,00	52,00	2,09	3,35
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54
e) przy wymyciu 60% etylenu										
7	—	0,09	2,08	2,32	89,71	0,87	0,92	1,49	0,97	1,55
8	—	—	0,50	0,45	9,19	0,50	32,27	52,44	1,79	2,86
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54
f) przy wymyciu 70% etylenu										
7	—	0,09	2,09	2,33	90,03	0,87	0,92	1,50	0,84	1,33
8	—	—	0,51	0,45	9,25	0,50	32,48	52,79	1,55	2,47
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54
g) przy wymyciu 80% etylenu										
7	—	0,09	2,10	2,33	90,28	0,87	0,93	1,50	0,73	1,17
8	—	—	0,51	0,45	9,29	0,51	32,65	53,06	1,36	2,17
9	—	—	—	—	—	—	—	—	38,46	61,54

Przytoczone powyżej uwagi i dane cyfrowe nie wyczerpują tematu z punktu widzenia opisu procesów. Zostały one jednak zebrane w celu ogólnego naświetlenia i zwrócenia uwagi na ważność i atrakcyjność poruszonego tematu.

Szczególne znaczenie ma to obecnie w początku planu 6-letniego, kiedy przed rozpoczęciem inwestycji, przewidzianych w tym planie, wiele zależy od nadania im racjonalnego kierunku.

Organizacje inwestujące sieci gazociągów dalekosiężnych, winny mieć na uwadze wspomnia-

ny już problem magazynowania gazu oraz przy wyborze ciśnienia w gazociągach winny kierować się nie tylko ściśle branżowymi względami, ale dobierać je tak, jak tego wymaga ciśnieniowa przeróbka gazu w koksowniach.

Wszystkie koksownie włączone w obwód sieci dalekosiężnych, powinny wykorzystać moment konieczności stosowania ciśnienia, dla celów dalekosiężnych gazociągów do zrationalizowania procesu przeróbki lotnych produktów koksowania i wyciągnięcia wszelkich wynikających z racjonalizacji korzyści. Poza tym koksowniom

należy zostawić otwartą drogę do wprowadzenia procesu wyodrębniania ciężkich węglowodórów z gazu koksowego.

Summary

The volatile products of coal carbonization can be utilized for long distance gas pipes and they may serve as valuable products (ethane, ethylene, propane and propylene) in the synthetic chemical industry.

Literatura

1. W. Gras — Glückauf 1942 (57 i 73) „Fortschritte u. Erkenntnisse in der Verarbeitung des Destillationsgases der Kokereien“.

2. Thau — GWF 1942 (569) „Die Kokerei als Erzeuger von Fern- und Synthesegas“.
3. A. A. Agroskin i N. P. Czyżewskij — „Koksowanie“ 1948.
4. G. I. Deszalit — „Kurs technologii koksochemiczno produkcyjnego“ 1947.
5. M. S. Litwinienko — „Koksochemicheskaja promyslenost U. S. A.“.
5. A. S. Smirnow — „Technologie uglewodnorodnych gazow“ 1946.
7. A. M. Ginstling — „Sowremennye technologie chemiczno produkcyjnego i piererabotki uglewodnorodnych gazow“ 1947.

Wyodrębnienie grafitu metodą flotacyjną

J. Tabaczyński

Omawiana praca dotyczy przerobu i wykorzystywania materiału odpadkowego, który jest produktem ubocznym, otrzymywanym obok amoniaku (produktu głównego) przy rozkładzie azotniaku pod wpływem działania przegrzanej pary wodnej.

Źródłem substancji, zawartych w tym materiale, zwanym w dalszym ciągu krótko szlamem poazotniakowym, są surowce, używane do wyrobu karbidu tj. wapniak i koks, a łańcuch przemian, które prowadzą do otrzymania tego materiału, może być schematycznie przedstawiony w sposób następujący:

1) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \uparrow \text{CO}_2$ (proces w piecu wapiennym)

2) $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \uparrow \text{CO}$ (proces w piecu karbidowym).

3) $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ (proces w piecu azotniakowym).

4) $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \uparrow 2\text{NH}_3$ (I) (rozkład azotniaku przegrzaną parą wodną).

Z reakcji tych wynika, że składnikiem, zawartym w szlamie poazotniakowym w największej ilości, jest węglan wapnia; obok niego szlam zawiera również węgiel, który jak świadczą dane z literatury (2) oraz własne badania autora posiadać musi postać grafitu. Poza tym w rozpatrywanym materiale obecne są także składniki, które znajdują się jako domieszki i zanieczyszczenia już w materiałach wyjściowych i przechodzą bez zmian, lub, ulegając pewnym przemianom, przez wszystkie procesy pośrednie. Szlam poazotniakowy zawiera poza tym

jeszcze produkty procesów pośrednich (1, 2, 3), które częściowo nie uległy dalszym reakcjom prócz reakcji końcowej. W ten sposób szlam poazotniakowy posiada w swym składzie w niewielkiej ilości takie związki chemiczne, jak SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaSO_4 , MgO oraz w znacznej ilości Ca(OH)_2 , wytworzony z CaO (produktu reakcji (1) lub z CaC_2 (produktu reakcji (2) pod działaniem pary wodnej przy procesie (4).

Całkowita analiza pewnej próbki*) szlamu poazotniakowego wykazała następujący jego skład:

CaCO_3	— 64,77%
Ca(OH)_2	— 20,19%
C	— 10,39%
SiO_2	— 2,31%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	— 1,70%
CaSO_4	— 0,18%
MgO	— ślady
H_2O	— 0,34%

Najcenniejszym składnikiem szlamu jest grafit. Tworzy się już w pewnej ilości w wysokiej temperaturze pieca karbidowego z koksu, który nie przereagowawszy z CaO , podlega przemianie termicznej na grafit i wydziela się głównie w piecu azotniakowym. Temperatura pieca azotniakowego (1000°—1200°) jest dostatecznie wysoka, by węgiel, który jest jednym z produktów zachodzącej w tym piecu reakcji (3), wydzielal się w postaci grafitu.

*) pobranej z hałdy.

W 7 różnych próbach szlamu poazotniakowego *) analiza wykazała następujące zawartości niezwiązanego C:

I	3,01%
II	10,19%
III	10,39%
IV	10,45%
V	10,80%
VI	11,05%
VII	13,20%

przeciętnie 9,86%
w zaokrągleniu 10%

Zawartości te są tak wysokie**), że tani i łatwy sposób wydobywania grafitu z odpadkowego szlamu może stać się opłacalny.

Przy wyborze metody oddzielania mogą być brane pod uwagę następujące sposoby:

- 1) rozkład kwasami,
- 2) flotacja,
- 3) metoda elektroosmotyczna,
- 4) metoda mechaniczna.

Dwa ostatnie z nich, wymienione w literaturze, dla wyodrębnienia grafitu z jego mieszanin z innymi składnikami, posiadają małe znaczenie w omawianej pracy. Metoda elektroosmotyczna polega na poddawaniu zawiesiny działaniu pola elektrycznego, pod wpływem którego cząstki grafitu, zawarte w zawieszynie, lub jego zanieczyszczenia ***) wydzielają się na jednej z elektrod ³⁾ ⁴⁾ ⁵⁾. Metoda mechaniczna oparta jest na własności, że grafit ulega tylko sprasowaniu przy rozdrabnianiu za pomocą zespołu młynów i moździerzy materiału, w którym jest zawarty, podczas gdy kruche dodatki zamieniają

się w tych warunkach w proszek i mogą być oddzielone od grafitu przez przesianie ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾. Obie te metody wymagają dość złożonych i kosztownych urządzeń i z tego powodu muszą być odrzucone.

Najprostszą w wyżej podanych i najłatwiejszą w stosowaniu jest metoda działania na szlam poazotniakowy kwasami (np. HNO_3 , HCl), które rozpuszczają większość jego składników CaCO_3 , Ca(OH)_2 , gdy grafit pozostaje nierozpuszczony. Wymaga to jednak zużycia znacznych ilości drogiego kwasu i wskutek tego, jako metoda kosztowna, nie może być stosowana na skalę techniczną. Metoda ta posiada poza tym i tę wadę, że składniki, które nie ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów (SiO_2 , Al_2O_3), oddzielają się wraz z grafitem i dają produkt mocno zanieczyszczony.

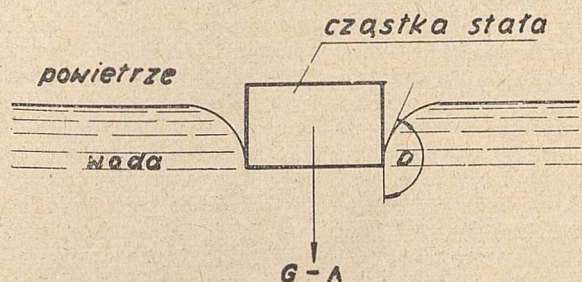
Wymienionych wad nie posiada metoda flotacji. Jest stosunkowo prosta i tania w zastosowaniu i daje możliwość rozdzielania na składniki mieszanin, z którymi nie można tego przeprowadzić żadnymi innymi sposobami.

Materiał, poddawany rozdzielaniu, po dokładnym rozdrobnieniu i przesianiu przez odpowiednie sита, miesza się z wodą i pewnymi substancjami, umożliwiającymi lub ułatwiającymi przebieg procesu flotacji. Do tak przyrządzonej mieszaniny wprowadza się pęcherzyki gazu (powietrza), które wiążą się z cząstkami źle zwilżonymi i przy niewielkim ciężarze tych cząsteczek tworzą z nimi zespoły, posiadające zdolność pływania. Tworzeniu się takich zespołów sprzyja odpowiednie rozdrobnienie materiału. Dodatek środka pianotwórczego wywołuje zbieranie się tych zespołów na powierzchni cieczy w postaci piany, która następnie zbierana jest mechanicznie wraz z wydzielanym materiałem. Piana musi być trwała, aby materiał oddzielać bez strat. Wyodrębniona z pianą część materiału, nosząca nazwę koncentratu, po odsączeniu

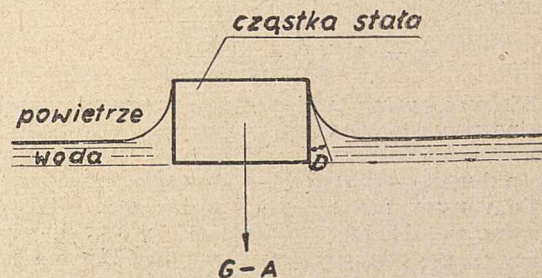
*) pobranych z różnych miejsc hałdy.

**) w odniesieniu do całej ilości materiału, znajdującego się na hałdzie, ilość grafitu w nim zawarta wynosi w zaokrągleniu 2.000 ton Biorąc pod uwagę korzyści wypływające z tego przystąpiono do badań nad opracowaniem metod jego oddzielania.

***) zależnie od doboru warunków.



Źle zwilżona cząstka



Dobrze zwilżona cząstka

G — ciężar cząstki stałej, A — siła ciśnienia hydrostatycznego.

Rys. 1.

stanowi jeden z produktów flotacji. Drugim produktem flotacji jest część, nie wypływająca na powierzchnię, nosząca nazwę pozostałości.

Podstawą zjawisk, przebiegających podczas flotacji, jest właściwość różnego stopnia zwilżania przez ciecz powierzchni rozdzielanych materiałów. Miarą stopnia zwilżania jest kąt (D), jaki się tworzy między powierzchnią cieczy i powierzchnią materialnej cząstki stałej, zanurzonej do tej cieczy, w miejscu zetknięcia się tej cząstki z powierzchnią cieczy ⁹⁾ ¹⁰⁾ ¹¹⁾ (dla cząstek dobrze zwilżalnych kąt ten wynosi od 0° do 90° , dla źle zwilżalnych od 90° do 180°) (rys. 1).

Źle zwilżalne cząstki o niewielkich wymiarach utrzymują się na powierzchni cieczy, mimo, że ich ciężar właściwy jest większy od ciężaru właściwego cieczy. *). Natomiast dobrze zwilżane przez wodę toną. To pozwala na łatwe oddzielenie dwóch substancji stałych z mieszaniny, o ile jedna z nich jest łatwo zwilżana przez wodę, a druga nie. Wystarczy tylko odpowiednio drobno zmielić materiał i rozmieszać go z odpowiednią ilością wody. **) Dla ułatwienia wydostania się cząstek z głębi cieczy na powierzchnię, przepuszcza się przez ciecz pęcherzyki gazu (powietrza). Pęcherzyki te mają własność przyczepiania się do cząstek źle zwilżonych i wynoszenia ich na powierzchnię. Dla zwiększenia powierzchni wody (a więc i powiększenia wydajności metody) dodaje się środków pianotwórczych. W pęcherzykach piany tkwią wyniesione na powierzchnię cząstki stałe i razem z pianą dają się łatwo zbierać.

*) Z równowagi wymienionych sił można obliczyć największe wymiary cząstek stałych, konieczne, aby utrzymywać je jeszcze na powierzchni cieczy. Jeżeli oznaczyć przez s napięcie powierzchniowe (dla wody w 18° $s = 72,82$ dyn/cm), przez c ciężar właściwy cząstki stałej, przez g gęstość cieczy, przez x przyspieszenie ziemskie, a przez l długość krawędzi sześciangu, wyobrażającego dowolną cząstkę stałą, to:

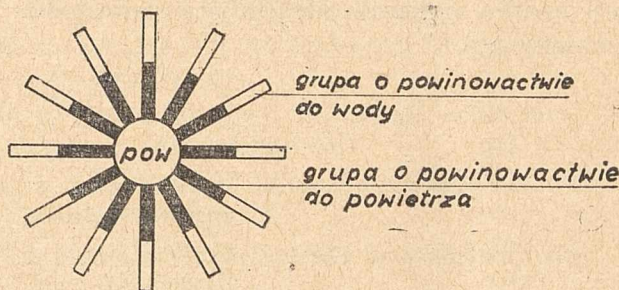
$$s \cdot 4 X + X^3 g b = X^3 g c$$

skąd:

$$x = 2 \sqrt{\frac{s}{g c - g b}}$$

**) Zdolność tworzenia piany przez pewne odczynniki polega na procesie adsorpcji. Cząsteczki tego rodzaju substancji mają budowę dwubiegunową i składają się z grup o dużym powinowactwie do wody (są to przede wszystkim grupy, zawierające tlen) i z grup o dużym powinowactwie do gazu (powietrza). Pęcherzyk gazu, tworzący pianę, otoczony jest błoną (wg Perrina posiadającą co najmniej 2 warstwy cząsteczek), składającą się z wody i środka pniącego, w ten sposób, że grupy odczynnika pianotwórczego o dużym powinowactwie do gazu przyczepione są do tego pęcherzyka ¹²⁾, ¹³⁾, (rys. 2).

woda wzgl. tęg



Rys. 2

Naturalna różnica zwilżalności przez ciecz składników materiału, poddawanego flotacji, zwykle nie wystarcza, aby wywołać ich rozdzielanie. Różnicę zwilżalności powiększa się wówczas przez dodanie do cieczy substancji — zwanych zbieraczami — które otaczają cienką warstewką powierzchnię cząstek stałych jednego ze składników. Obecność takiej warstewki powoduje p. zważnie *) zmniejszenie stopnia zwilżania powierzchni cząstki stałej (powiększenie kąta D). Jako zbieracze używa się olejów mineralnych (np. o charakterze węglowodorów parafinowych) albo olejów pochodzenia roślinnego (np. oleju sosnowego — pine oil) a również i pewnych soli organicznych np. ksantogenianów (Perkins 1921) palmitynianów i innych **). Badania wykazały (Langmuir), że otaczające warstewki zbieraczy na cząstkach są jednocząsteczkowej grubości. Spostrzeżenie to wyjaśnia, dlaczego flotację prowadzić można przy bardzo małych stężeniach zbieraczy. Np. przy flotacji rud miedzi pracuje się z ilością 200 g ksantogenianu na tonę flotowanego materiału; ponieważ jednak męt ***) zawiera 1 część substancji

*) Istnieją również substancje, które zwiększają stopień zwilżalności cząstek stałych ¹⁴⁾, ¹⁵⁾.

**) Działanie zbieraczy o charakterze soli organicznych tłumaczy się biegunową budową ich cząsteczek, które posiadają grupy hydrofilową (zwilżającą) i hydrofobową (niezwilżającą). Grupa hydrofobowa składa się zwykle z reszt węglowodorów i jest niereaktywna. Grupa hydrofilowa natomiast jest siedliskiem reaktywności. Ta ostatnia przyczepia się do powierzchni cząstki stałej, a grupa hydrofobowa leży wtedy na zewnątrz i stanowi zewnętrzną powierzchnię zaadsorbowanej warstewki zbieracza. Cząsteczki odczynników dwubiegunowych w warstwie granicznej cząstka stała — woda wykazują więc określoną orientację (badania Langmuira i Harkinsa). W ten sposób np. przyłączanie warstewki palmitynianu sodu do cząstki stałej apatytu można zobrazować w sposób następujący: (rys. 3), ¹⁶⁾, ¹⁷⁾, ¹⁸⁾.

***) Pod nazwą tą rozumie się mieszanie cieczy z rozdrobnionym materiałem stałym, który tworzy w niej zawiesinę.



Rys. 3

stałej na 4 części wody, stężenie ksantogenu w cieczy wynosi tylko 0,005% *)¹⁹⁾. O ile dodawane zbieracze jednakowo zachowują się wobec wszystkich składników w mieszaninie, stosuje się wtedy jeszcze dodatkowo substancje, które, wywołując pewne zmiany w powierzchni niektórych składników, zmieniają ich stopień zwilżalności i powodują inne zachowanie się ich wobec dodawanych zbieraczy. Jako tego rodzaju substancji używa się zwykle elektrolitów, które, tworząc w wyniku pewnych reakcji [np. $\text{ZnS} + 2\text{NaCN} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Zn}(\text{CN})_2$] nierozpuszczalne powłoki na cząstkach stałych, umożliwiają przyłączenie lub chronią przed przyłączeniem warstewki zbieracza, wywołując selektywne oddzielenieżądanego składnika²⁰⁾. Ważną choć dokładnie jeszcze zupełnie nie wyjaśnioną rolę odgrywa obecność w roztworze jonów wodorowych. Każdemu rodzajowi flotacji i charakterowi wydzielanego produktu powinien odpowiadać inny, ściśle określony wykładnik wodorowy, pH.

Dobór wszystkich wymienionych czynników, zależnie od rodzaju materiału, poddawanego flotacji i jej celu ma decydujący wpływ na jakość otrzymanego produktu. W praktyce trudności spotyka się już przy dokładnym rozdzielaniu dwóch zmieszanych składników. Jeszcze

trudniejsze jest wydzielenie jednego składnika w stanie czystym z mieszaniny, zawierającej więcej niż dwa składniki. Wymaga ono bardzo starannego doboru środków flotacyjnych dla doprowadzenia do takiego różnicowania własności powierzchni cząstek jednego składnika w porównaniu z innymi, aby spowodować wydzielanie się tylko tego składnika. Zwykle z jednym materiałem oddzielają się w mniejszym lub większym stopniu i inne, wskutek czego otrzymuje się produkt zanieczyszczony, a flotacja prowadzi właściwie tylko do otrzymywania koncentratu wzbogaconego w jeden ze składników w porównaniu z materiałem wyjściowym. (Pozostałość wzbogaca się równocześnie w składniki pozostałe).

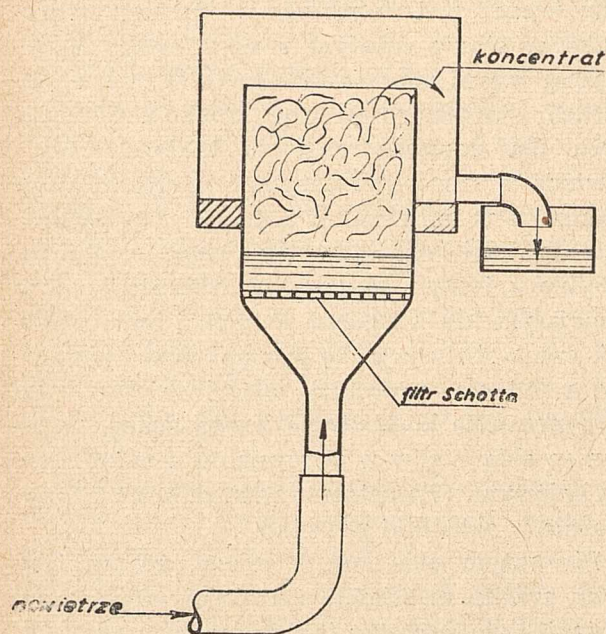
Pierwszym zadaniem w pracy nad oddzieleniem grafitu ze szlamu poazotniakowego drogą flotacji było dobranie takich środków (odczynników) flotacyjnych, któreby dawały koncentraty o jak największej zawartości grafitu. W literaturze znaleziono publikacje²¹⁾—²⁴⁾ dotyczące flotacyjnego wydzielania grafitu z naturalnych rud kopalnianych, posiadających jednak zupełnie inne składniki, niż szlam poazotniakowy; nie napotkano natomiast ani jednej wzmianki o flotacji materiału omawianego w tym artykule. Zdecydowano się wypróbować wszystkie podane dla tych rud środki flotacyjne *) oraz niektóre inne dostępne, nadające się do tego celu. Pierwsze doświadczenia wykonano w jednokomorowym aparacie szklanym, składającym się z leja o kształcie kielichowatym z wtopionym szklanym filtrem (Schotta) tuż nad przewężeniem (rys.4).

Na filtr ten nalewano przyrządzony męt wraz ze środkami flotacyjnymi i od dołu tłoczono powietrze, które przeciskało się przez pory filtra i w postaci drobnych pęcherzyków przedstawiało się przez ciecz, porywało cząstki stałe i powodowało wydzielanie się ich w tworzącej się pianie. Piana z wydzielonym materiałem (koncentratem) przelewała się do płaszcza, skąd sypiała do odbieralnika.

W wyniku prób, przeprowadzonych w aparacie szklanym, stwierdzono, że do flotacji szlamu poazotniakowego najlepiej nadają się następujące odczynniki flotacyjne: olej sosnowy

*) Dodawane ilości zbieraczy są tak małe, że przeważnie nie wystarczają nawet do utworzenia jednocząsteczkowej warstwy na całej powierzchni cząstki stałej. Badania (Langmuir) wykazały, że w tym przypadku nie jest konieczna nieprzerwana powłoka warstwy nośnej na cząstce stałej, ale teoretycznie wystarczy, gdy na powierzchni cząstki stałej wytworzy się tylko pierścień nośny. Efekt może być wtedy ten sam, jak gdyby cała jej powierzchnia była zajęta przez grupy cząsteczek hydrofobowych¹⁹⁾.

*) są nimi olej sosnowy (pine oil), olej parafinowy, olej krezotowy, m-krezol, nafta, gazolina, alkohol izoamylonowy, fenol, d-naftyloamina, saponina, żełatyna, glina, szkło wodne, wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, cjanek sodu, siarczek sodu, węglan sodu, siarczan sodu, siarczan cynku, siarczan żelazawy.



Rys. 4
Szklany aparat do flotacji.

(pine oil) lub flotol*), gazolina lub benzyna, szkło wodne, soda (Na_2CO_3)**). Oprócz tego stwierdzono, że przed wprowadzeniem materiału do cieczy dobrze jest zwilżać szlam przy pomocy olejów mineralnych.

Następnie przeprowadzono doświadczenia, których celem było zbadanie zależności między czasem trwania flotacji, a procentową zawartością grafitu (wolnego C) w koncentracie i pozostałości (zawartość wolnego C w pozostałości ma wpływ na wydajność flotacji). Ustaloną zależność przedstawiono w postaci wykresów. Przekonano się, że w ciągu krótkiego czasu od rozpoczęcia flotacji, zawartość C***) w koncentracie silnie wzrasta, a w pozostałości silnie maleje; przyczem w koncentracie dochodzi do maksimum, po czym powoli się zmniejsza, a w pozostałości maleje powoli (rys. 5).

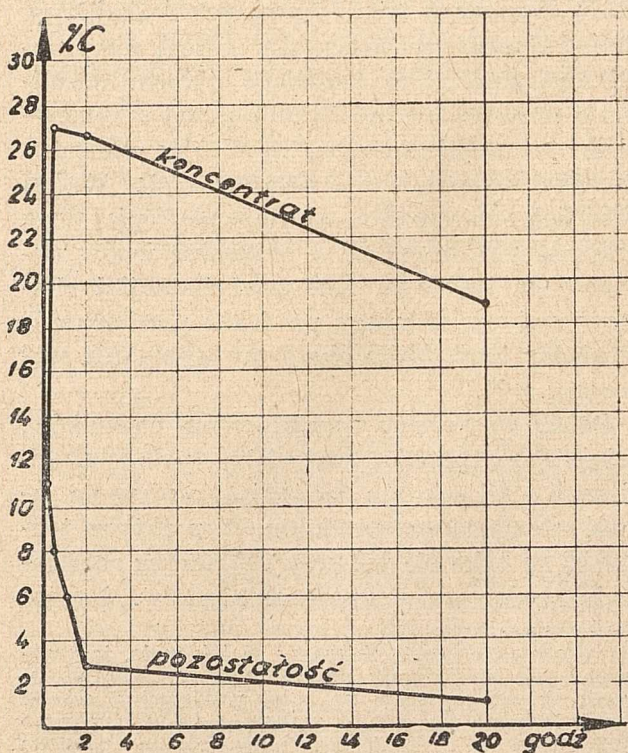
W ostatecznym wyniku otrzymuje się pewne wzbogacenie koncentratu w grafit; aby uzyskać dalsze wzbogacenie, otrzymany koncentrat, odebrany z aparatu flotacyjnego poddawano (po oddzieleniu pozostałości) nowej flotacji, która dała dalsze wzbogacenie; z nowym koncentratem, uzyskanym w wyniku flotacji dru-

giej, postępowano znów tak samo, jak z koncentratem pierwszym tj. poddawano go dalszej — trzeciej z kolei — flotacji (rys. 6).

Korzystny dla wyniku jest właściwie tylko pierwszy okres każdej z przedstawionych na powyższym wykresie flotacji tj. do chwili, dokąd zawartość wolnego C w koncentracie wzrasta, a w pozostałości silnie maleje. Okres ten, jak widać z wykresu, trwa od $\frac{1}{2}$ do 4 godzin. Przewodzenie flotacji po tym okresie jest właściwie nie celowe, gdyż daje spadek zawartości C w koncentracie. Dlatego w dalszym ciągu przerywano flotację w pobliżu końca tego pierwszego, korzystnego okresu, a otrzymany w tym czasie koncentrat poddawano flotacji ponownej i czynność tę powtarzano kilkakrotnie, otrzymując wyniki, przedstawione na podanych poniżej wykresach (rys. 7)*):

Równocześnie ze wzrostem zawartości wolnego C w koncentracie (przy każdej następnej flotacji) ma miejsce również z reguły wzrost zawartości niezwiązanego C w pozostałości, co niekorzystnie wpływa na wydajność.

Zamiast powtarzać flotację w aparacie jednokomorowym, uzyskując stopniowe wzbogacanie koncentratu w grafit, postanowiono zbudować aparat, składający się z wielu komór tak,



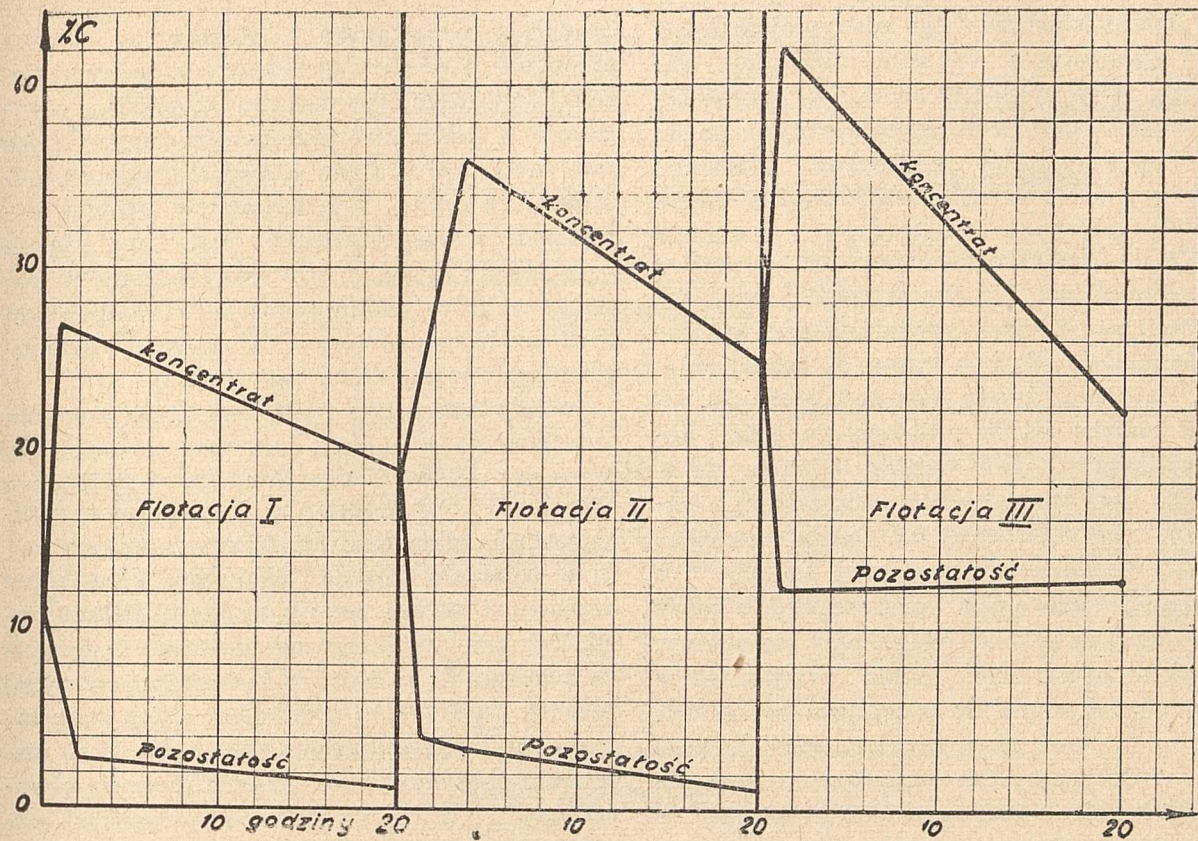
Rys. 5.

*) Jest to środek syntetyczny o charakterze alkoholu terpenowego 32), wytwarzany z dwupentenu w przemysle kamforowym 33).

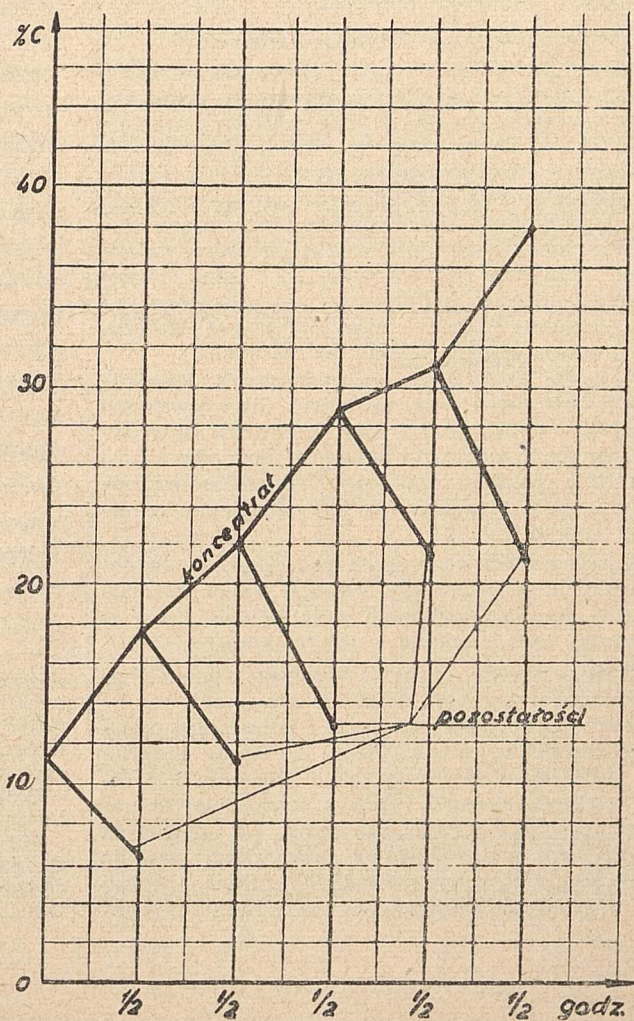
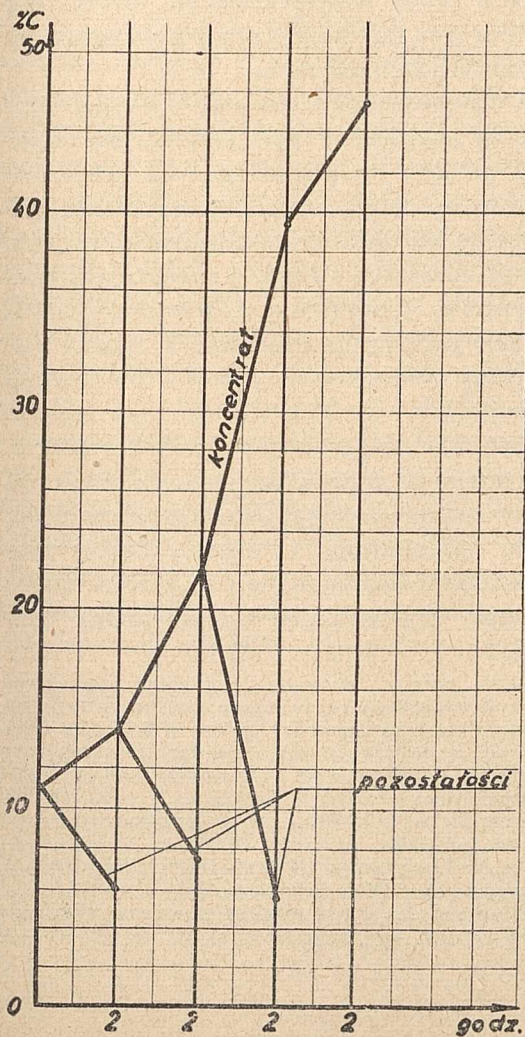
**) W próbach w aparacie szklanym stosowano na 60 g materiału wyjściowego 180 cm³ wody, 1 g sody oraz po 0,1 g pozostałych środków flotacyjnych.

***)) Cały czas mowa będzie tu o zawartości procentowej C w odpowiednim materiale.

*) Opisany sposób prowadzenia doświadczeń określono mianem flotacji wielokrotnej.



Rys.6



aby w każdej komorze mógł mieć miejsce jeden stopień wzbogacenia. Takiemu rozwiązaniu zagadnienia sprzyja spostrzeżenie, że skrócenie czasu trwania flotacji korzystnie wpływa na jej wynik (wykresy!) Zaprojektowano i wykonano aparat*), posiadający 12 komór. Każda komora miała przekrój kwadratowy i posiadała filtry**) do powietrza, umieszczone na pewnej wysokości od dna. Tuż poniżej górnej krawędzi po zewnętrznej stronie przedniej ściany znajdowała się lekko pochylona rynna, do której przelewała się piana. Rynna była podzielona na odcinki, z których każdy przylegał do jednej komory aparatu***). Dno każdego odcinka rynny połączone było bezpośrednio przewodem z następną komorą tak, by piana mogła przelewać się tym przewodem do następnej komory****). W ścianach, dzielących poszczególne komory tuż nad samym filtrem, znajdowały się otwory, przez które pozostałość mogła przepływać w kierunku przeciwnym do przepływu koncentratu.

Aparat flotacyjny tak obnyślony przy odpowiedniej liczbie komór powinien pracować w sposób ciągły. Każdej komorze odpowiada ściśle określona zawartość wolnego C w koncen-

*) Aparat wykonany był z blachy cynkowej.

**) Ważnym zagadnieniem była sprawa zastosowania w aparacie odpowiednich filtrów. Stosowano początkowo filtry płócienne, przytwierdzone do ścian i uszczelniane za pomocą stałej masy (np. kitu), filtry te jednak okazały się nieodpowiednie, gdyż ciśnienie powietrza, działające na cały filtr od spodu, powodowało odrywanie uszczelnienia, tworzenia się szpar, przez które do cieczy przedostawały się duże pęcherze, co powodowało burzenie się (bąblawienie) całej cieczy w komorze i ustawianie flotacji. Filtry płócienne zastąpiono następnie filtrami z masy porcelitowej, którym z biegiem czasu nadano kształt jak na rys. 8. i bez trudności przerobiono na nich szereg doświadczeń. Aby zastosować z powodzeniem filtry płócienne musiano tak przerobić aparat, aby dna komór były odłączane i skręcane z całością na śruby. Pomiedzy miejscami zetknięcia się den z aparatem wkładano uszczelnienia gumowe, a pomiędzy nie filtry płócienne w następujący sposób (rys. 9.).

***). W przegrodach dzielących poszczególne odcinki rynny znajdowały się otwory, które w czasie normalnego biegu aparatu zamykano przy pomocy korków i które można było otwierać w miarę potrzeby.

****). Wlot przewodu, doprowadzającego pianę z rynny do następnej komory, powinien się znajdować w tym miejscu, gdzie ciecz styka się z powstającą pianą (jeżeli będzie głębiej to ciecz, która się wtedy znajdzie również w przewodzie, ulega także pienieniu i przeszkadza ściekaniu piany z rynny z poprzedniej komory). Aby uniemożliwić przedostawanie się powietrza i piany do tych przewodów, na zewnętrznej stronie przedniej ściany komory nakładano osłonę, której kształt i wygląd podaje rys. 10.

tracie i w pozostałości*). Koncentrat (piana) przepływa z komory do komory w jednym kierunku, ulegając wzbogaceniu w grafit, pozostałość w kierunku przeciwnym, zmniejszając swą zawartość grafitu. Koncentrat zostaje odbierany (z rynny) z jednej strony aparatu, pozostałość z drugiej strony. Męt z materiałem wyjściowym powinien być wprowadzany do komory, w której skład pozostałości odpowiada (pod względem zawartości wolnego C) składowi szlamu poazotniakowego (rys. 11).

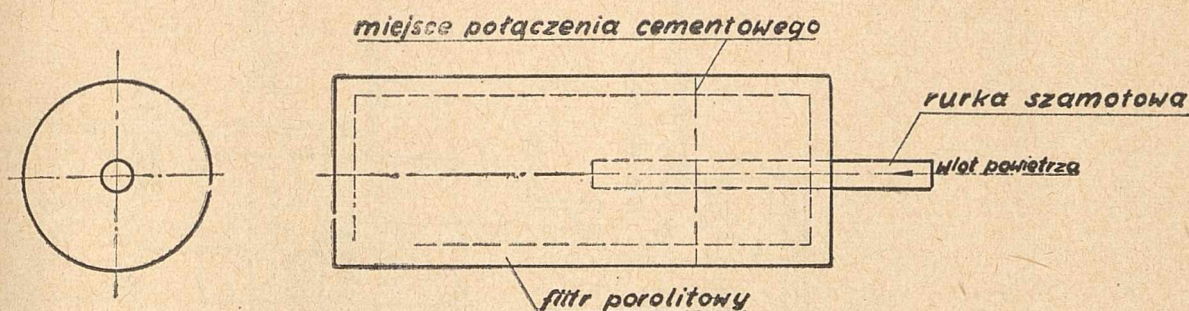
Surowy szlam poazotniakowy po wysuszeniu proszkowano w młynie kulowym, przesiewano przez sito o 900**) oczkach na cm², odważano w określonej ilości, dodawano do niego oleju zwilżającego i poddawano (dla lepszego zmieszania) znów działaniu młyna kulowego, a następnie mieszano z wodą i innymi środkami flotacyjnymi. Tak przygotowany męt wlewano do kociołka z mieszałem, który był ustawiony powyżej aparatu (rysunek!) i przewodem z dna wprowadzano do czwartej lub piątej komory. Ciecz wypełniała natychmiast cały aparat poprzez otwory, znajdujące się w ścianach, dzielących poszczególne komory. Powietrze tłoczono pod filtry jeszcze przed doprowadzeniem cieczy, tak że przebieg flotacji rozpoczynał się równocześnie z doprowadzeniem mętu.

Okres wstępny pracy aparatu, trwający około 8 godzin poświęcony był ustaleniu się odpowiednich „stężeń“ w poszczególnych komorach (rozbiegowi aparatu), na początku bowiem panują te same warunki we wszystkich komorach. Dopiero po ukończeniu tego okresu rozpoczynano odbieranie koncentratu i pozostałości***). Początkowo próbowano pracować w sposób ciągły, ale przy tym sposobie pracy w pierwszych doświadczeniach dochodzono do zbyt niskich wyników zawartości wolnego C w koncentracie, wskutek czego w doświadczeniach dalszych zastosowano metodę półciągłą, dodając nowe ilości materiału wyjściowego i odprowadzając produkty pewnymi dawkami, łącząc pewne komory w grupy, uruchamiając kolejno grupy tych

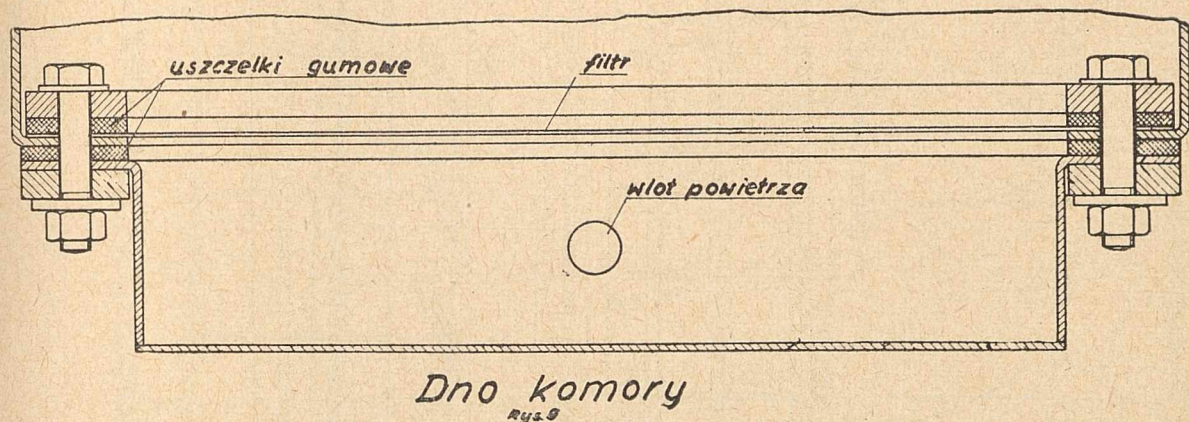
*) Istnieje pewna analogia pomiędzy aparatem rektyfikacyjnym (destylacyjnym) a opisanym aparatem flotacyjnym, przy czym rolę pól w aparacie rektyfikacyjnym spełniają tu poszczególne komory, rolę wrzającej cieczy — pozostałość, rolę unoszących się oparów — koncentrat.

**) Przeprowadzono również próby, przesiewając materiał przez inne sita.

***). Czas, w którym aparat pracował podczas jednej flotacji w różnych doświadczeniach, był różny i dochodził do 35 godzin. Im dłużej aparat pracował, tym dawał lepsze wyniki.



Rys. 8.

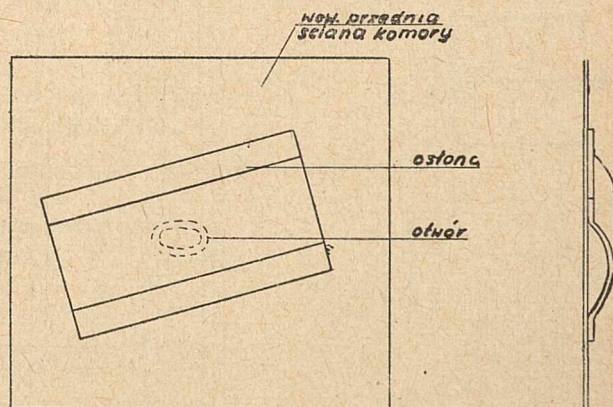


Rys. 9.

komór i stężając w ten sposób stopniowo zawartości wolnego C w koncentracji *). Poza tym przy dalszych doświadczeniach stosowano następujący sposób pracy, który dawał dobre wyniki: aparat flotacyjny dzielono na dwie części — pierwszą, składającą się z 7 komór, drugą z 5 (zatykano otwór, łączący komorę 7 i 8); pierwszą część do pewnego poziomu napełniano przygotowaną cieczą z zawiesiną, drugą czystą wodą; po przeprowadzeniu flotacji w pierwszej części w sposób już opisany pianę odebraną z komory 7 wprowadzono do wody, gdzie ulegała płukaniu i dodatkowej flotacji. Otrzymany produkt wygotowywano jeszcze z niewielką ilością stężonego kwasu solnego (rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń), po czym go odsączano i przemywano dokładnie gorącą wodą; po wysuszeniu grafit podgrzewano na parownicy, aby odpędzić zaadsorbowane podczas

flotacji oleje. Wydzielony produkt dzielono na trzy części: przez odsianie przez gęste sito (4900 oczek/cm²), przez roztarcie pozostałości na sicie i ponowne odsianie *). W ten sposób otrzymuje się trzy rodzaje grafitu 1) mialki (pył), wysokoprocentowy, 2) drobnziarnisty, niskoprocentowy (zawierający domieszki) i 3) gruboziarnisty, krystaliczny, wysokoprocentowy.

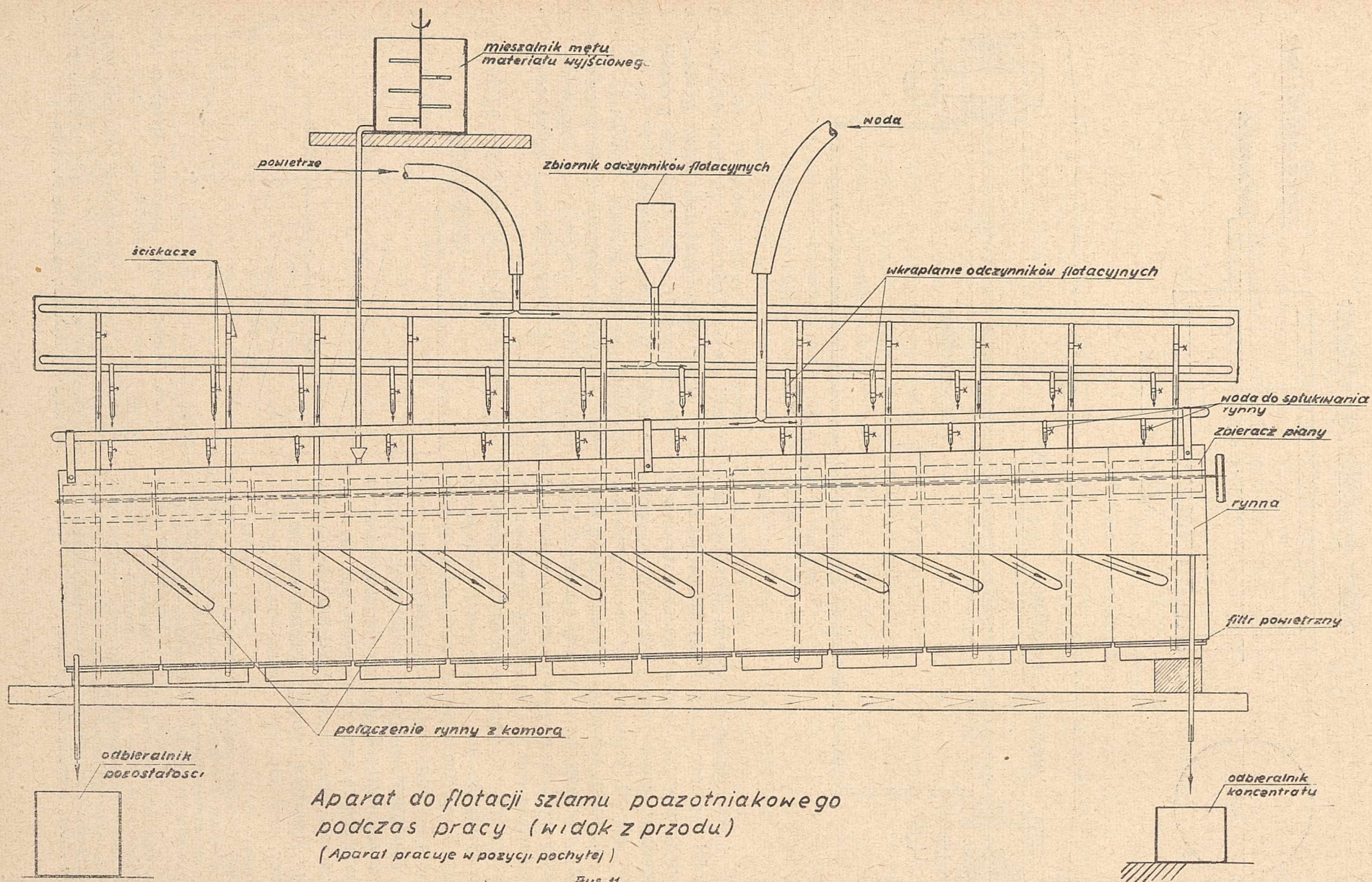
Ogółem w całej pracy wykonano 62 doświadczeń.

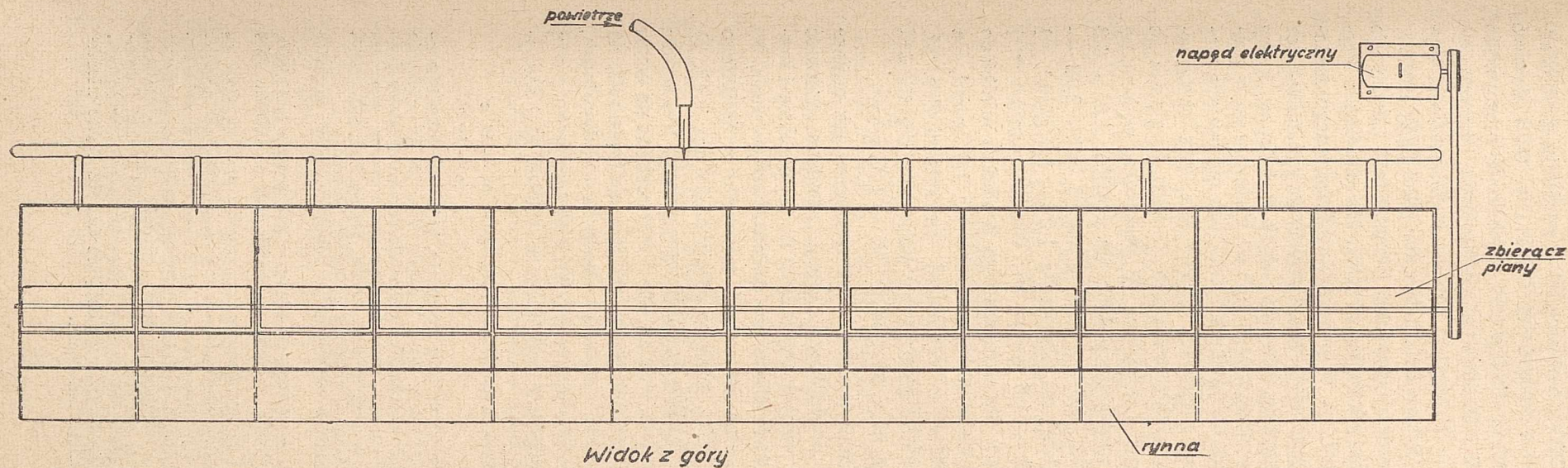


Rys. 10. Osłona otworu przewodu łączącego rynnę z komorą.

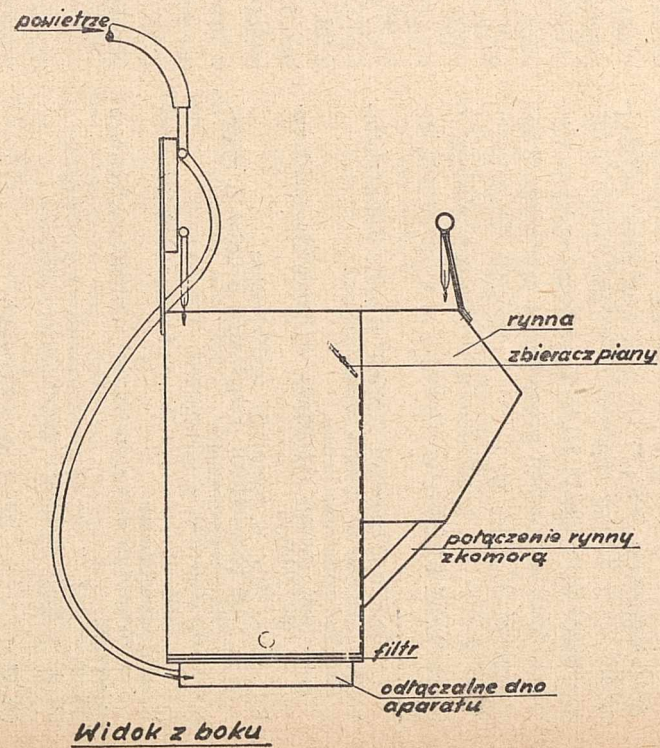
*) Przy metodzie ciągłej czas przebywania wzbogaczonej w wolny C mieszaniny w każdej komorze zmniejsza się do minimum, co wymaga (jak to wskazują wykresy, podane na rys. 4 — 6) przy ostatecznym dużym wzbogaceniu (tj. wysokiej zawartości grafitu, w odbieranym koncentracji z ostatniej komory) dużej, znacznie większej, niż 12 (co najmniej dwukrotnie) liczby stopni wzbogacania (komór). Aby przy małej liczbie komór uzyskać produkt o wysokiej zawartości grafitu, należy pozwolić materiałowi pozostawać podczas flotacji w każdej komorze dłuższy czas.

*) Korzysta się tu z wymienionej własności grafitu, że przy rozcieraniu grafit zbija się w większe kawałki, a domieszki (głównie SiO₂) ulegają dalszemu sproszkowaniu i przechodzą przez sита 6), 7), 8).





Aparat do flotacji szlamu poazotniakowego



Rys.11

czenia (w tym 22 w aparacie wielokomorowym), dochodząc stopniowo do coraz lepszych wyników. Najlepsze osiągnięte wyniki są następujące: 1) pod względem zawartości grafitu w koncentracie — koncentrat, odebrany z aparatu, po odsączeniu o zawartości grafitu 95%, po obróbce kwasem na gorąco 97%, po obróbce mechanicznej 99,05%; pozostałość z tego doświadczenia zawierała 2,16% wolnego C, wydajność doświadczenia 80% *) 2) pod względem wydajności — z 10 kg materiału wyjściowego o zawartości wolnego C 10,12% w ostatecznym wyniku otrzymano: 748 g produktu miakiego o zawartości 97,24% w. C. **) i ciężarze właściwym 2,00 g/cm³, 65 g produktu drobnosiarnistego o zawartości 61,28% w. C. ***) i o ciężarze właści-

wym 2,00 g/cm³ oraz 92 g produktu grubosiarnistego o zawartości 77,65% w. C, o ciężarze właściwym 2,32 g/cm³, wydajność rzeczywista flotacji 99,19% *), wydajność poorna **) 82,83%. Zawartość grafitu w pozostałości wynosiła w tym doświadczeniu tylko 0,09% ***).

Otrzymany produkt (koncentrat) wykazuje wyraźne własności grafitu. Ma charakter krystaliczny, co w przypadku otrzymanego materiału grubosiarnistego widoczne jest nawet bez powiększenia. Posiada połysk metaliczny, który łatwo poznać szczególnie po roztarciu go w palcach lub na papierze. Cech tych nie posiada węgiel bezpostaciowy. Ciężar właściwy otrzymanego produktu wskazuje również, że się ma do czynienia z grafitem. W literaturze podano na c. wł. następujące dane dla grafitu: 1,9 — 2,3 g/cm³ ³⁴⁾, 1,8 — 2,25 g/cm³ ³⁵⁾ albo 2,22 — 2,26 g/cm³, ³⁶⁾ dla węgla 1,2 — 1,3 g/cm³, ³⁴⁾ lub 1,2 — 1,6 g/cm³, ³⁵⁾. Własne pomiary ****) wykazały dla otrzymanego produktu miakiego o zawartości 99,05% w. C c. wł. 1,87 g/cm³, dla produktów o mniejszej zawartości C c. wł. 2,00 — 2,32 g/cm³. Takie same pomiary dla węgla dają na c. wł. liczby 1,25 — 1,33 g/cm³.

W czasie pracy nad otrzymaniem jak najlepszych produktów flotacji zbadano również wpływ różnych czynników na jej przebieg i wyniki. Stwierdzono, że dodatni wpływ mają 1) zmniejszona zawartość materiału wyjściowego w mące (tj. większe rozcieńczenie np. 1:4), 2) niezbyt wielkie rodrobienie szlamu pozostniakowego (np. według sita o 900 oczkach na cm²), 3) zwiększona ilość środków zwilżających, 4) zmniejszone stężenie środków flotacyjnych, oraz że 5) rodzaje środków flotacyjnych mogą być wzajemnie zastępowane (flotol, olej sosno-

*) Wydajność procesu flotacji szlamu pozostniakowego obliczano w sposób następujący:

Kolejno oznaczono przez:

A — ilość (wagę) materiału wyjściowego poddane-
go flotacji

a — % grafitu w materiale wyjściowym

B — ilość pozostałości otrzymanej z ilości A mate-
riału wyjściowego

b — % grafitu w pozostałości

C — ilość otrzymanego koncentratu z ilości A mate-
riału wyjściowego

c — % grafitu w koncentracie i ułożono następujące
zależności:

(1) $aA = bB + cC$ (bilans materiałowy grafitu).

(2) $A = B + C$ (bilans materiałowy całości) i

(3) $W = \frac{cC}{aA}$ (wzór na wydajność)

Równanie (1) podzielono przez aA i otrzymano

$$1 = \frac{bB}{aA} + W \text{ skąd, } W = 1 - \frac{bB}{aA}$$

Równanie (2) podzielono zaś przez A i otrzymano

$$1 = \frac{B}{A} + \frac{C}{A} \text{ czyli } \frac{B}{A} = 1 - \frac{C}{A}$$

$$\text{a stąd } W = 1 - \frac{b}{a} \left(1 - \frac{C}{A} \right)$$

ponieważ z równania (3) $\frac{C}{A} = W \frac{a}{c}$, więc

$$W = 1 - \frac{b}{a} \left(1 - W \frac{a}{c} \right), \text{ co}$$

$$\text{po przekształceniu } W = 1 - \frac{b}{a} + W \frac{b}{c}$$

$$\text{daje } W = \frac{1 - \frac{b}{a}}{1 - \frac{b}{c}} = \frac{(a - b) c}{(c - b) a};$$

znajomość procentowej zawartości grafitu w materiale wyjściowym w pozostałości i koncentracie daje więc możliwość obliczenia wydajności flotacji.

**) Zbyt niska zawartość C w tym produkcie spowodowana była potraktowaniem go przed odsianiem kwasem solnym i przemywaniem potem na sączku wodą tylko na zimno.

***) Skład zanieczyszczeń w produkcie o zawartości 61,28% w. C był według analizy następujący: SiO₂ = 55,53%, Fe₂O₃ = 2,33%, Al₂O₃ = 39,52%, CaO = 1,22%, MgO = 0,35%, SO₃ = 0,27%.

*) Obliczona według wzoru $W = \frac{(a - b) c}{(c - b) a}$

**) Po pominięciu materiału, który po flotacji pozostał w aparacie. Przy ciągłym sposobie prowadzenia procesu flotacji wydajność, obliczona ze stosunku ilości otrzymanego produktu do ilości surowca, wprowadzonego w tym samym czasie winna być taka sama, jak obliczona z powyżej podanego wzoru.

***) Analiza wykazała następujący skład pozostałości:

CaCO₃ = 75,70%, Ca(OH)₂ = 5,39%, CaO = 13,92%, SiO₂ = 0,40%, Fe₂O₃ = 4,16%, C = 0,09%, Mg, SO₃ = ślady.

****) Oznaczanie wykonywano w ten sposób, że w dokładnie skalibrowanej kolbie miarowej pojemności 50 cm³ odważono ściśle pewną ilość sproszkowanego grafitu, a następnie dolewano do kreski z biurety dokładnie odmierzoną ilość benzolu (cieczy dobrze zwilżającej grafit) i z różnymi objętościami kolbki i dołanego benzolu określano objętość grafitu w kolbie. Podzielenie wagi przez objętość dawało ciężar właściwy badanego materiału.

wy, benzyna, gazolina, szkło wodne oraz nie wymieniony dotąd olej, otrzymywany przy suchej destylacji drewna), co nie ma decydującego znaczenia i 6) pewne stężenie elektrolitu stanowi optimum (0,33%).

Decydującym czynnikiem dla wyników jest sposób, oraz staranność i dokładność pracy, od czego w pierwszym rzędzie zależy rodzaj otrzymywanych produktów.

Zużycie środków flotacyjnych, które stopniowo doprowadza się podczas pracy przy flotacji szlamu poazotniakowego jest niewielkie: na 10 kg (1012 g wolnego C) materiału, z którego otrzymano 905 g produktu (w trzech gatunkach o sumarycznej zawartości 838,52 g w. C) zużyto 1,6520 g (60 kropel) oleju sosnowego, co daje na tonę surowca zużycie 165,2 g środka flotacyjnego. Zużycie sody wynosi 10 kg (na 1 tonę) a kwasu solnego (1,19) 20 litrów.

Summary

The article deals with the separation of graphite from the break down products of calcium cyanamide treated with superheated steam.

Flotation method is used for separation, including the following procedures:

- 1) Preparation of material for flotation.
- 2) Flotation Process.
- 3) Additional enrichment in graphite by the chemical treatment.

1 ton of starting material gives app. 75 kg of dust graphite, 10 kg of crystalline graphite containing 75 — 90% C, 7 kg of low percent graphite of 60% C. The yield is 99%.

In the flotation process 0,105 kg of flotation agents, 10 kg of soda and 20 kg of conc. HCl are used. The following flotation agents are applied pine oil, oil from wood distillation, gasoline, benzene.

Good results are obtained provided a thorough service of the installations is organised.

Literatura.

1. Ullman. Enzyklopädie der technischen Chemie. 1929. III. 24.
2. Bayerische Stickstoff - Werke A. G. Przemiany azotniaku i wydobywanie i oczyszczanie grafitu. Pat. niem. 403861. 1924 (C. 1924 II 1784).
3. Eugène Robetrano. Oczyszczanie grafitu. Pat. franc. 678609 9/11 1928 (C 1930 I 3711).
4. Colin G. Fink i James D. France. Wspólne oddzielenie miedzi i grafitu. Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (C 1928 II 2282).
5. Leonides Haffner. Elektrolityczne oczyszczanie grafitu. Pat. amer. 1600730 (C 1926 II 2836).
6. I. Szapiro. Wysokowartościowy grafit z odpadków elektrodowych. Nowości Techniki (ros.) 10 nr 8. 29 — 30. IV. 1941 (C. 1942 II 441).

7. Société Générale des Graphits. Oczyszczanie grafitu naturalnego z zanieczyszczeń glin i krzemionów przy otrzymywaniu form płatków (listków). Pat. franc. 866425 12/8 1941 (C. 1942 I 2811).
8. Edmond Jean Eugène Dumond. Wzbogacanie grafitu. Pat. franc. 543915. 12/9. 1922. (C. 1923. II. 316).
9. Eucken - Jakob. Der Chemie Ingenieur. 1933. I. 3. 277.
10. W. Luvken i E. Birbrayer. Flotacja w teorii i na praktyce. 1933. 25.
11. W. Petersen. Schwimmaufbereitung. 1936. 49.
12. Eucken - Jakob. Der Chemie Ingenieur. 1933. I. 3. 285.
13. W. Luvken i E. Birbrayer. Flotacja w teorii i na praktyce. 1933. 37.
14. W. Petersen. Schwimmaufbereitung 1936. 193.
15. W. Luvken i E. Birbrayer. Flotacja w teorii i na praktyce. 1933. 49-50.
16. Eucken - Jakob. Der Chemie - Ingenieur. 1933. I. 3. 280.
17. W. Luvken i E. Birbrayer. Flotacja w teorii i na praktyce. 1933. 36.
18. W. Petersen. Schwimmaufbereitung. 1936. 72.
19. Eucken - Jakob. Der Chemie - Ingenieur. 1933. I. 3. 281.
20. Eucken - Jakob. Der Chemie - Ingenieur. 1933. I. 3. 287.
21. M. A. Matwejew. Wpływ stężenia szkła wodnego na flotację rud grafitowych. Sawaljewskie Promyslenność stroitelnych materialow. 1941. 4. 48-51. (C. 1942. II. 2730).
22. B. W. Grandrud, G. O. Coe, C. S. Bonfield i J. N. Skelton. Flotacja rud grafitowych. Alamba. U. S. Dep. Commerce Bur. Mines Rep. Invest. 3225. IV. 1934. (C. 1934. II. 1180).
23. Alexis Désiré Joseph Elié. Metoda flotacji. Pat. ang. 355211 (C. 1932. I. 734).
24. N. M. Lubman. Tworzenie piany i zdolność flotacyjna proszków w roztworach powierzchniowo aktywnych. Zwetnye Metally. (ros.) 1931. 854. (C. 1932. II. 3606).
25. Nevin Hal Mc Key. Sole rozrzedzalne jako środki flotacyjne. Engin. Mining. Journ. 128. 920. 14/12. 1929 (C. 1930. I. 1360).
26. W. I. Truszkiewicz. Wzbogacanie grafitu Kureika U. S. R. R. Scient. techn. Suprace Council National Economy nr 237 1928, nr 39,1 — 52 (C. 1930. II. 2171).
27. Charles Berthelot. Technika stężenia przez flotację. Chim. et. Ind. 19. Scnd — Nr 397 — 403 (C. 1928. II. 2394).
28. André Liotard. Aparat do oczyszczania grafitu itp. przez flotację. Pat. franc. 643068 15/1 1927 (C. 1928. II. 2588).
29. Augustin Gallous. Aparat do oczyszczania grafitu przez flotację pniącą. Pat. franc. 617697 (C. 1927. I. 2591).
30. Jean Francois Marie Reginald de Robillard. Oczyszczanie grafitu przez flotację. Pat. franc. 621414 (C. 1927. II. 482).
31. Alexis Désiré Joseph Elié. Wzbogacanie metali rud a w szczególności przez emulgowanie i flotację. Pat. franc. 602202. 17/7 1925 (C. 1926. II. 105).
32. W. Petersen. Schwimmaufbereitung. 1926. 163.
33. B. I. O. S. Final Report Nr 1240 Item. Nr 22 German Camphor Industry. 27.
34. Tschermak. Mineralogia. 1931. 457.
35. Kalendarz Chemiczny. 1939. 46.
36. W. A. Roth. Modyfikacja grafitu. Ztsch. angew. Chem. 41. 273. (C. 1928 I. 2667).
37. E. W. Mayer u. H. Schranz. Flotation. 1931.

Zastosowanie fal dźwiękowych i ultradźwiękowych do odpylania gazów i spalin

W. Riedl

Działanie dyspergujące fal ultradźwiękowych po raz pierwszy zaobserwowali Wood i Loomis na przykładzie emulgowania oleju z wodą. C. Bondy i K. Soelner kojarzyli to z powstawaniem w cieczy bardzo krótkotrwałych, pustych przestrzeni, w następstwie czego miało zachodzić rozproszenie jednej z faz. Za tłumaczeniem tym przemawiał fakt odgazowywania cieczy przez fale ultradźwiękowe. Rozpuszczony gaz dyfunduje do tych przestrzeni, tworzy pęcherzyki, a wreszcie uchodzi z układu. Oprócz działania dyspergującego może mieć miejsce działanie koagulujące. Stosując stałą częstotliwość drgań, nie można otrzymać emulsji o dowolnym stężeniu. Dochodzi się do momentu, w którym

stężenie to $\frac{a}{a+b}$ się ustala i dalej już nie

ulega zmianie. (Rozpatrywany jest układ z fazą rozproszoną „a” i fazą zwartą „b”). Jeżeli nie zmieniając parametrów pola dźwiękowego usunąć z wierzchu, lub spodu naczynia niezemulgowaną ciecz „a”, układ zareaguje na to zmniejszeniem stężenia emulsji, czyli innymi słowy część fazy rozproszonej „a” ulegnie koagulacji. Ustala się więc równowaga uwarunkowana szybkością dyspergowania i koagulacji, zależna między innymi od częstotliwości drgań.

Ponieważ w wypadku aerozoli, dyspergowanie odgrywa rolę tak podrzędną, że nie ma ona praktycznego znaczenia, należałoby przeto oczekiwać jedynie działania koagulującego. Przypuszczenia zostały w pełni potwierdzone doświadczalnie. Fale dźwiękowe w wysokim stopniu przyspieszają usunięcie fazy rozproszonej aerozolu. O. Brandt, K. Freund i E. Hiedemann tłumaczyli zjawisko to przeniesieniem drgań gazu na cząstki w nim zawieszone. Stosunek amplitud zależny jest przede wszystkim od ich bezwładności, a więc pośrednio od średnicy. Trzej wyżej wymienieni badacze podali następującą zależność:

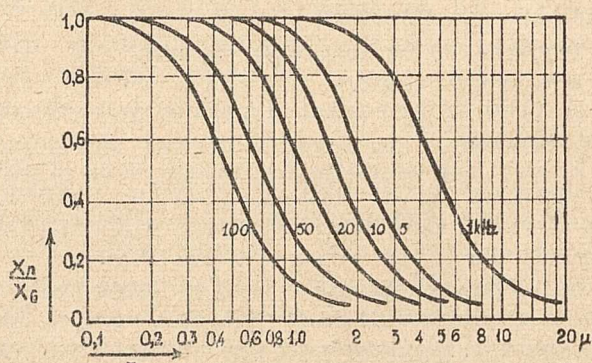
$$\frac{X_p}{X_g} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{4\pi r^2 v d}{9\eta}\right)^2 + 1}}$$

gdzie X_p oznacza amplitudę drgań akustycznych
 X_g „ „ „ „ cząstki
 r i d promień i gęstość cząstki
 v częstotliwość drgań akustycznych
 η lepkość gazu

Wykres (rys 1) podany przez nich jest obrazem stosunku X_p/X_g , jako funkcji promienia cząstek i częstotliwości drgań akustycznych. Promienie naniesiono na oś odciętych logarytmicznie. Krzywe opadają z początku łagodnie, aż wreszcie od promienia, określonego jako krytyczny, stromo. Godnym uwagi jest fakt, że pochodne dla $v \neq \text{const.}$

$$\left(\frac{\partial \frac{X_p}{X_g}}{\partial \log v}\right)_{\eta, d} = \text{const.}$$

przybierają dla różnych częstotliwości praktycznie te same wartości. Krytyczne punkty wyznacza prosta M, przecinając się z krzywymi.



Rys. 1

W układzie dyspersyjnym ciało stałe/gaz, zawieszone cząstki posiadają zawsze mniej lub więcej różne wymiary, czego następstwem są różne amplitudy drgań. Fakt ten podwyższa prawdopodobieństwo wzajemnego zderzenia. Według teorii Smoluchowskiego, samorzutna aglomeracja jest tym szybsza, im wyższe jest stężenie aerozolu, lecz maleje z jego spadkiem w czasie. W tych warunkach działają przede wszystkim siły wywołujące ruchy Browna i te tylko należy czynić odpowiedzialnymi za aglomerację. W polu dźwiękowym dodane zostają jeszcze inne składowe. Oprócz wyżej opisanego zjawiska synchronicznego drgania cząstek z drganiem gazu, nie bez znaczenia są hydrodynamiczne siły przyciągania i odpychania oraz

tw. ciśnienie radiacyjne. Zaobserwowane przyspieszenie koagulacji jest wyższe, aniżeli obliczone teoretycznie przy założeniu, że szybszą aglomerację przypisywać należy jedynie zjawisku opisanemu przez B. andta, Freunda i Hiedemanna.

Siły hydrodynamiczne dochodzą do głosu, w wypadku dużej prędkości gazu względem dwóch, bardzo blisko siebie znajdujących się cząstek. Jego strumień zostaje z obu stron ograniczony i ściśnięty, przez co wzrasta szybkość, co skolei wywołuje, zgodnie z prawem Bernouillego, spadek ciśnienia, czego następstwem jest powstanie siły przyciągania. Rzecz ma się odwrotnie, gdy do czynienia mamy z drganiami nie w kierunku poprzecznym do przepływu gazu lecz zgodnym. Występują wówczas siły odpychania między sąsiednimi bardzo bliskimi cząstkami. Oba rodzaje tych sił powodują tworzenie się cienkich płatków przez doczepianie się cząstek w kierunku prostopadłym do kierunku drgań. W stałym polu fal stojących płatki takie osiągały niekiedy średnicę kilku centymetrów.

Liczne doświadczenia wykazały, że wiązka promieni ultradźwiękowych o dostatecznie wysokiej częstotliwości jest w stanie wywrzeć ciśnienie na ciała, które znajdują się w jej zasięgu. (Np. metalowa moneta może być przez dłuższy czas utrzymywana w powietrzu w równowadze). Fale dźwiękowe wywołują działanie równoważące pionowy wektor siły grawitacji. Dla fal o równej częstotliwości jest ono periodyczną funkcją odległości o okresie połowy długości fali, przyjmującej wartości zero w miejscach nody i antynody, zaś wartości maksymalne pomiędzy nimi. (Dwie proste fale o tych samych amplitudach i długościach lecz przeciwnie skierowane, w pewnych rejonach się wzmacniają, w innych anulują. W wypadku, gdy ekran odbijający znajduje się w odległości większej o całkowitą ilość razy od połowy długości fali, występują tzw. fale stojące, których amplituda jest funkcją odległości, niezależną od czasu. Dokładna analiza matematyczna z uwzględnieniem rozproszenia energii wykazała, że odległość ta nie jest zupełnie równa wielokrotności półfali).

Ciśnienie radiacyjne zależy od powierzchni i długości fali. Zakładając, że zawieszona cząstka jest kulą o promieniu r , maksymalna wartość siły działającej na nią wynosi:

$$F = \frac{10}{3} \frac{\pi^2 r^3}{\lambda} E$$

gdzie λ oznacza długość fali, E — gęstość energii. Wstawiając $\frac{4}{3} r^3 = V$, otrzymuje się

$$F = \frac{5}{2} \frac{\pi}{\lambda} V E$$

Zależność powyższa ważna jest dla kul o bardzo małym promieniu w stosunku do długości fali. Siła, jaką wywiera ciśnienie radiacyjne na cząstkę, umożliwia umiejscowić ją w rejonach nody lub antynody, tak że narażona jest ona na zgniatanie. Jest rzeczą oczywistą, że w układzie wielocząstkowym w rejonach antynod nastąpi ich zagęszczanie.

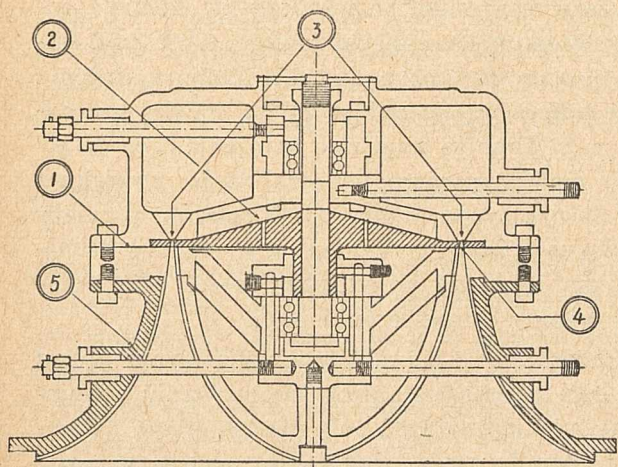
W praktyce nie mamy nigdy do czynienia z falami prostymi, sinusoidalnymi. Towarzyszy im zazwyczaj kilka harmonicznych. Zamiast pojedynczego rejonu antynodowego, występuje kilka płaszczyzn antynodowych. Zmiana stężenia jest procesem, zachodzącym dla każdej harmonicznej. Mimo że względne natężenie tych ostatnich maleje ze wzrostem ich rzędu, powiększa się ilość antynod, czemu prawdopodobnie należy przypisać fakt, że aglomeracja falami dźwiękowymi zachodzi, po większej części, dzięki nieliniowemu rozmieszczeniu pola.

Przeprowadzając próby z osadzaniem dymu chlorku amonowego przy zastosowaniu stosunkowo niskich natężeń pola dźwiękowego, na kilka sekund przed flokulacją zaobserwowano w rejonach antynodowych wyraźne smugi, powstałe wskutek wędrówki cząstek pod wpływem ciśnienia radiacyjnego. Następstwem tego było utworzenie się zawieszonych płatków o płaszczyźnie prostopadłej do kierunku drgań, w odstępach równych długości półfali.

Próg gęstości energii, przy której zachodzi flokulacja, wynosi 50 ergów na centymetr sześcienny. Szybki proces odpylania wymaga ponad 100 ergów na centymetr sześcienny. Odpowiadające natężenie wynosi kilka watów na centymetr kwadratowy. Amplituda wynagana przez gęstości 100 i 1000 ergów na centymetr sześcienny, przy częstotliwości drgań 10 kHz, leży między 80 a 250 mikronami.

Przeglądając literaturę na temat odpylania przy pomocy fal dźwiękowych i ultradźwiękowych, rzucał się w oczy fakt, że zasadniczo wszystkie badania ograniczały się do prób w skali laboratoryjnej. Usuwano pył ze strumienia gazu, płynącego z szybkością 0,3 do 3,0 metrów sześciennych na minutę stosując generatory ultradźwiękowe elektryczne i powietrz-

ne o mocy 10 do 100 watów. Odpylanie gazów w przemyśle tą metodą opłaca się dopiero przy osiągnięciu wydajności 250 do 3000 metrów sześciennych na minutę. Zadaniu temu sprostał później skonstruowany generator typu syrenowego (rys. 2). Składa się on z rotora (2) i statora (1) z precyzyjnie dopasowanymi szczelinami wzdłuż ich obwodu. W czasie obrotu rotora, szczeliny statora otwierają i zamykają się na zmianę, przepuszczając sprężony gaz, doprowadzany do generatora. Powstała fala dźwiękowa zostaje skierowana przy pomocy rogu akustycznego (5) w żądanym kierunku. Rotor jest napędzany silnikiem elektrycznym o zmiennej liczbie obrotów, w połączeniu z autotransformatorem. Zużycie gazu, sprężone-



Rys. 2

go do 0,56 atn. wynosi 0,63 metra sześciennego na minutę. Kompresor dostarczający gazu wymaga silnika o mocy 10 KM. Wyżej opisany generator może znaleźć zastosowanie do odpylania gazu, przepływającego z szybkością 84 metrów sześciennych na minutę. Opłaca się zestawić pięć takich generatorów równolegle, aby podwyższyć wydajność urządzenia do 420 metrów sześciennych na minutę. Duże modele generatorów o nieco odmiennej konstrukcji są w stanie odpylać 1400 metrów sześciennych gazu w ciągu minuty. Większych nie opłaca się budować, lecz raczej ustawić równolegle kilka takich jednostek.

Teoretycznie przebieg procesu zależy od trzech parametrów: natężenia pola dźwiękowego, czasu działania tego pola na poszczególne cząstki, oraz częstości drgań. Pierwszy z nich mierzy się decibelami (ponad 10^{-16} watów na centymetr kwadratowy). Wartość wywołująca dostrzegalną aglomerację wynosi 140 deci-

beli (przy normalnej szybkości przepływu). Dla celów przemysłowych podnosi się ją do 150 db.

Efektywne zużycie energii dźwiękowej zależy od geometrycznego kształtu komór i przewodów, w których zachodzi proces. W praktyce konstruuje się komory, będące kompromisem, godzącym wymagania akustyczne z aerodynamicznymi i ekonomicznymi. Praktycznie 40% do 60% energii sprężonego gazu zamienia się na energię dźwiękową. Im dłuższy czas działania, tym większe prawdopodobieństwo zderzania się dużej ilości cząstek i zlepiania się ich w większe aglomeraty. Istnieje jednak granica, powyżej której dalsze przedłużanie procesu staje się bezcelowe ze względu na zbyt powolne odpylanie, co pociąga za sobą spadek wydajności. Przy dostatecznym natężeniu pola dźwiękowego oraz zastosowaniu odpowiedniej częstości drgań, czas ten nie powinien przekraczać kilka sekund. Częstość drgań powinna być zasadniczo tak dobrana do wymiaru cząstek aerozolu, aby zapewnić maksymalny ruch względny między nimi.

Naogół częstość ta wynosi około 1 kHz dla cząstek wielkości jednego mikrona i jest nieco wyższa dla cząstek mniejszych. Ponieważ wydajność generatora i komory są funkcjami częstości, tę ostatnią dobiera się, biorąc pod uwagę cały układ odpylający. Optymalne wielkości najczęściej wyznacza się doświadczalnie.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki zastosowano generatory dźwiękowe, między innymi w fabryce opartej na metodzie kontaktowej do usuwania z płynących gazów mgły kwasu siarkowego oraz do odzyskiwania sodu w przemyśle celulozowym. Gazy opuszczające wieże absorpcyjne wprowadza się do komory, gdzie zostają wysyczone wilgocią przy pomocy tuszu wodnego, co powoduje utworzenie kropelek kwasu o wymiarach od 0,5 do 5 mikronów średnicy (rys. 3).

Szybkość przepływu gazu wynosiła 672 metrów sześciennych na minutę w temperaturze 52° C. Gaz wprowadzano od dołu po stycznej do wieży aglomeracyjnej, wysokości 10,6 metra, średnicy 2,4 metra. Gaz był tam poddawany działaniu pola dźwiękowego o natężeniu 150 db. w ciągu 4 sekund, a następnie wypuszczany przez separator cyklonowy w atmosferę. Zawartość stuprocentowego kwasu siarkowego została zredukowana do 70 do 110 mg. w metrze sześciennym, tj. 0,07 do 0,11 mg. w litrze. Do usu-

wania aerozolu sody zastosowano wieżę podobną do wyżej opisanej, z tą różnicą, że szybkość przepływu wynosiła 1400 metrów sześciennych na minutę w temperaturze 93° C. Przeciętna średnica cząstek leżała poniżej jednego mikro-

dymu widzialnego, poniżej której odpylanie dźwiękowej przestaje się opłacać.

Temperatura przepływającego medium może być zawarta w bardzo szerokich granicach, poddyktowanych jej wpływem na materiały, z jakich jest zbudowana aparatura, a nie obniżeniem wydajności. Dalszą zaletą metody dźwiękowej w porównaniu z elektrostatyczną, jest brak zaburzeń procesu, spowodowanych przez niekorzystne własności elektryczne aerozolu. (Jak wiadomo cząstki będące bardzo dobrymi izolatorami, nie są wydajnie usuwane metodą Cottrella). Zastosowanie dalej rozciąga się na gazy łatwopalne, które stwarzają duże niebezpieczeństwo przy metodzie elektrostatycznej, z uwagi na możliwe iskrzenie elektrod, mogące spowodować zapłon.

Czynnikiem ograniczającym do pewnego stopnia zastosowanie metody jest fakt, że wymaga ona dostatecznego stężenia aerozolu, poniżej którego przestaje być wydajna. Wartość ta dla zakresu wielkości cząstek od jednego do 10 mikronów wynosi około 3,5 grama w metrze sześciennym; przy wymiarach mniejszych maleje. Zjawisko to tłumaczy się brakiem wystarczającej ilości zderzeń, w wyniku czego stopień aglomeracji jest stosunkowo niski. W wypadkach tych stosuje się rozpylanie odpowiedniej cieczy (najczęściej wody) i osiąga przez to utworzenie drugiego aerozolu, obniża się temperaturę nawilgoconego uprzednio gazu i wywołuje kondensację pary, a czasem w wypadku dostatecznie gorących gazów ochładza się je bez nawilgacania, zmniejszając przez to ich objętość.

Jak widać z przytoczonych przykładów, trudności te w wielu wypadkach dają się usunąć, tak że zakres zastosowania metody odpylania falami dźwiękowymi, można rozciągnąć na wiele dziedzin przemysłu chemicznego, hutniczego i metalurgicznego.

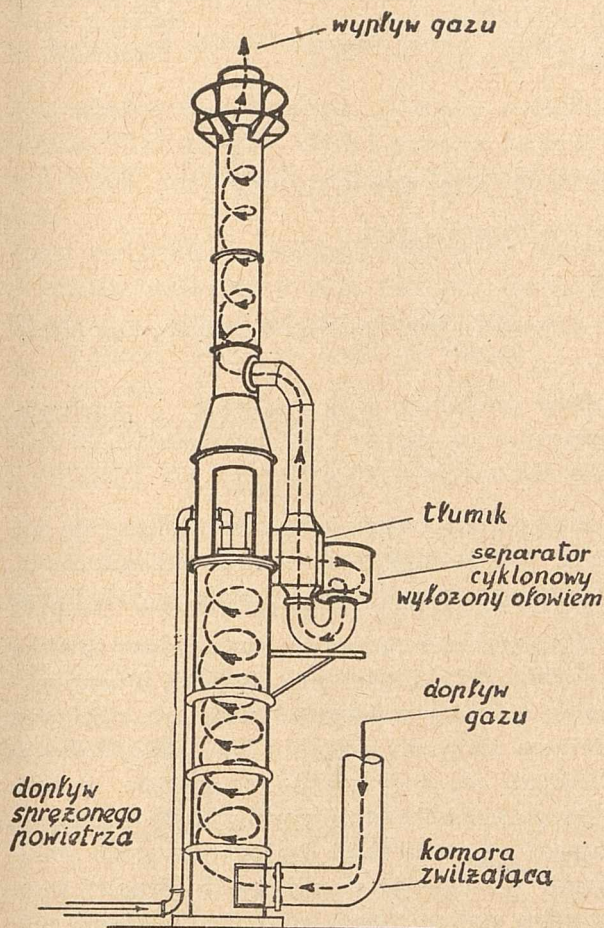
Summary

After a theoretical introduction a syrene generator for cleaning the combustion gases is described. Cleaning of this kind is possible with an output of 250 — 300 m³ of combustion gases per minute. Large generator can clean about 1400 m³ of gas per minute.

The process depends on the intensity of the sound field, time of its action and the vibration velocity.

The efficiency of sound energy is dependant on the shape of chambers and conducting tubes.

The suspended particles below 10 μ and even below 1 μ are removed by this method.



Rys. 3

na. Koszty urządzenia amortyzowały się w przeciągu 12 do 20 miesięcy dzięki odzyskanemu pyłowi sodowemu.

W wielu wypadkach koszty inwestycyjne związane z budową aparatury do odpylania przy pomocy fal dźwiękowych są niższe od elektrostatycznej. W warunkach amerykańskich każdy metr sześcienny pojemności kalkuluje się poniżej 140 dolarów.

Ogólnie rzecz biorąc, poza wyżej przytoczonymi przykładami, metoda ta znajduje zastosowanie do usuwania zawieszonych w gazach cząstek o wymiarach poniżej 10 mikronów, a przede wszystkim poniżej jednego mikrona, tj. w wypadkach, w których wydajność separatorów cyklonowych gwałtownie spada. Wydaje się, że nie ma granicy średnicy cząstek pyłu lub

Temperature at which the gases are cleaned is limited only by the resistance of the material of which the apparatus is made.

The main advantages of the method are:

- 1) Lack of the disturbances caused by aerosol.
- 2) Safety at the work.

The method requires high concentrations of aerosol, in case of lower concentrations an additional moistening of gases is necessary.

L i t e r a t u r a :

1. Bondy, Soelner, Trans. Faraday Soc. 31 835 (1935).
2. Brandt, Freund, Hiedemann — Kolloid Z. 77 103 (1936).
3. Brandt, Freund, Hiedemann — Trans. Faraday Soc. 32 1101 (1936).
4. Brandt, Freund, Hiedemann — Z. Physik 104 511 — 33 (1937).
5. Clair, Danser, Neumann — Ind. Eng. Chem. 41 2434 — 42 (1949).

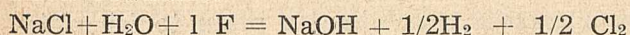
○ wzajemnym uzupełnianiu się elektrolizy diafragmowej i amalgamowej

M. Bicz

W związku z rosnącym u nas w kraju zapotrzebowaniem na chlor do produkcji mas plastycznych, celulozy, rozpuszczalników, związków chloroorganicznych i preparatów fitofarmaceutycznych oraz związanym z tym zapotrzebowaniem na sodę żrącą, zagadnienie budowy nowych chlorowni, nabiera coraz to większego znaczenia.

Rozwiązanie tego zagadnienia w warunkach najkorzystniejszych dla gospodarki krajowej nie jest łatwe i winno uwzględnić cały szereg czynników, jak: wybór metody, rozmieszczenie chlorowni w stosunku do odbiorców, surowca, źródeł energii itp.

Chlor na skalę techniczną najwygodniej otrzymywać na drodze elektrolizy wodnych roztworów soli kuchennej. Ogólnie przedstawia to poniższe równanie:



W praktyce proces ten może być prowadzony na różnych drogach; najczęściej stosowane są dwie metody: diafragmowa i amalgamowa (czyli rtęciowa), przy czym w każdej z nich wyróżniamy jeszcze szereg różnych systemów.

Znamy dobrze elektrolizery Billitera-Siemensa, ostatnio budzi zainteresowanie elektroliza systemem Hookera. Elektrolizer Krebsa jest typem udoskonalonym z przeponą pionową.

Elektroliza diafragmowa charakteryzuje się tym, że poszczególne elektrolizery rozdzielone są sztywną żelazną katodą, osłoniętą przeponą, na przestrzeń anodową, gdzie znajdują się elektrody grafitowe i wydzielają się chlor i na — katodową, gdzie powstaje NaOH i wydzielają się wodór.

Surowiec dla elektrolizy diafragmowej stano-

wi zawsze świeża chemicznie oczyszczona solanka.

Przy produkcji, poza chlorem i wodorem, otrzymuje się katolit tzw. ług cienki, czyli roztwór zawierający 120 g NaOH i 175 g NaCl/1 l.

Przy podgęszczaniu ługu cienkiego zostaje sól, która jako prawie chemicznie czysta warzonka, po rozpuszczeniu, wraca ponownie do elektrolizy.

Otrzymywana tą metodą soda żrąca zawiera 2 — 3% NaCl. Elektrolizę rtęciową przeprowadza się w dwóch oddzielnych wannach, z których pierwsza służy do rozkładu NaCl na chlor wydzielający się przy grafitowej anodzie i sól, który po rozładowaniu rozpuszcza się w przepływającej warstwie rtęci (katoda) tworząc amalgamat. Amalgamat przepływa do drugiej wanny, gdzie pod wpływem wody destylowanej, rozkłada się dając NaOH o stężeniu do 750 g/l i wodór.

Jako surowiec przy elektrolizie rtęciowej stosuje się wyłącznie sól stałą, którą dosyca się solankę, zubożając w czasie elektrolizy. Solanka ta podlega częściowo oczyszczeniu i powraca do elektrolizerów. Soda żrąca otrzymywana tą metodą, jest praktycznie wolna od chlorku sodowego.

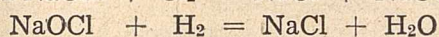
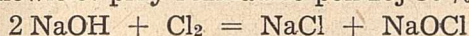
Projekt połączenia elektrolizy diafragmowej z elektrolizą rtęciową oparty jest na wydzielaniu się prawie chemicznie czystej soli warzelnej z katolitu w elektrolizie diafragmowej i na korzystnej możliwości stosowania tej soli dla dosycania solanki w elektrolizie rtęciowej. W elektrolizie diafragmowej, poza innymi parametrami, znana jest zależność wydajności prądowej od stopnia rozkładu NaCl, wyrażonego stężeniem NaOH i NaCl w katolicie.

Wydażność tę, zależną od stopnia rozkładu NaCl i stężenia NaOH w katodzie, podaje w przybliżeniu poniższe zestawienie:

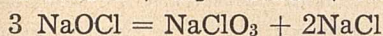
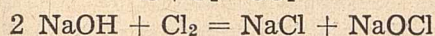
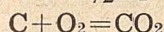
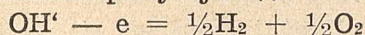
Procentowy rozkład NaCl	40	50	60	70	80%
Wydażność prądowa	92	93	90	81	80%
Stężenie NaOH	95	121	149	178	208 g/l
„ NaCl	2,8	177	145	111	76 g/l

Jak wynika z zestawienia, w miarę wzrostu rozkładu NaCl powyżej 50% i wzrostu koncentracji NaOH, wydażność silnie, prostoliniśnie spada.

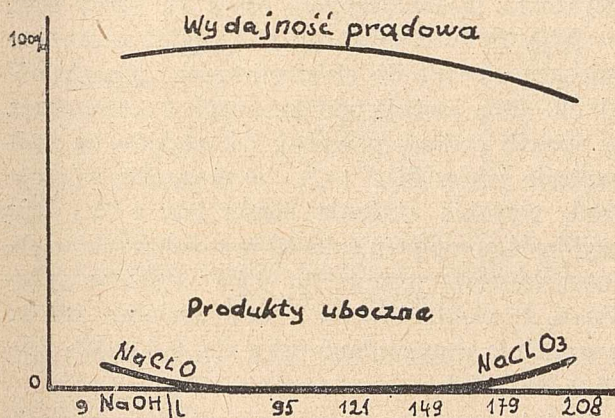
Przy elektrolizie diafragmowej, poza samą elektrolizą, zachodzą i inne uboczne reakcje, a mianowicie: przy rozkładzie poniżej 50%:



i przy rozkładzie powyżej 50%:



Poniższy schematyczny wykres przedstawia zależność wydażności prądowej od stopnia rozkładu NaCl (wyrażonego przez stężenie NaOH w katodzie) z uwzględnieniem niektórych reakcji ubocznych:



Rys. 1.

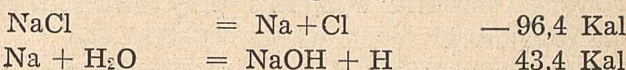
Porównanie obu metod wykazuje następujące różnice:

Przy elektrolizie diafragmowej stosujemy jako surowiec solankę, przy rtęciowej sól stałą. Solanka do elektrolizy diafragmowej ze względu na trwałość elektrod i czas pracy diafragmy, musi być prawie chemicznie czysta, wolna od siarczanów i metali ziem alkalicznych. Solanka do elektrody rtęciowej może zawierać do 0,4 g Ca, 0,8 g SO_3 i 10 g NaClO_3/l .

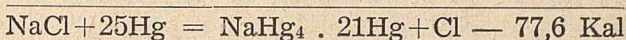
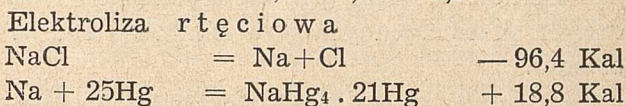
Oczyszczanie solanki dla elektrolizy diafragmowej jest łatwe i wymaga prostej, niewielkiej, żelaznej aparatury. Dla elektrolizy rtęciowej, ze względu na rozpuszczony chlor oraz pięciokrotnie większą ilość krążącej solanki, dosycanie jest trudniejsze, wymaga dużej, skomplikowanej i chloroodpornej, a więc ceramicznej względnie gumowanej aparatury.

Ilość zużywanej pary dla podgrzewania ługu cienkiego, zawierającego 120 g aż do otrzymania ługu stężonego o zawartości 750 g NaOH/l, wymaga dużych ilości bo około 6,5 t pary/1 tonę NaOH, przy czym otrzymany ług gęsty musi się odstać i być chłodzony do 20° C dla uzyskania optymalnej zawartości 2 — 3% NaCl. Ilości pary potrzebne do ewentualnego utrzymywania temperatury komory rozkładowej dla amalgamatu są raczej nieznaczące.

Napięcie rozkładowe przy elektrolizie diafragmowej jest znacznie niższe, niż przy elektrolizie rtęciowej. Poniższe reakcje, wyprowadzone wg Reguły Thomsona, wykazują różnice: Elektroliza diafragmowa



$$\begin{array}{lcl} \text{Napięcie} & & \\ \text{rozkładowe} & = & 53,0 : 23,11 = 2,29 \text{ V} \end{array}$$



$$\begin{array}{lcl} \text{Napięcie} & & \\ \text{rozkładowe} & = & 77,6 : 23,11 = 3,35 \text{ V} \end{array}$$

Jak wynika z wielkości napięć rozkładowych, elektroliza diafragmowa wymaga do rozkładu mniejszych ilości prądu niż rtęciowa. Elektroliza diafragmowa zużywa natomiast większe ilości pary dla podgrzewania ługów cienkich. Dlatego w krajach, dysponujących tanim prądem (elektrownie wodne), gdzie węgiel jest drogi, korzystniej jest stosować elektrolizę rtęciową. W Polsce porównanie kosztów eksploatacyjnych przemawia raczej za metodą diafragmową.

Również i koszty inwestycyjne, mimo konieczności budowy aparatury wyparniczej są dla metody diafragmowej nieco niższe, niż dla metody rtęciowej. Prowadzenie ruchu przy elektrolizie rtęciowej jest trudniejsze i wymaga bardziej wyspecjalizowanej obsługi.

Soda żrąca, wyprodukowana metodą diafragmową, ze względu na wspomnianą zawartość chlorku sodowego nie znajduje zastosowania w przemyśle sztucznych włókien, w innych gałęziach przemysłu może być z powodzeniem stosowana.

Koncepcja wzajemnego dopełniania się obu metod wyłoniła się w trakcie studiów nad sześcioletnim planem Z. Z. P. N., przy rozważaniach nad najracjonalniejszą metodą technologiczną oraz nad najodpowiedniejszym miejscem dla budowy chlorowni. Koncepcja ta w oparciu o solankę bezpośrednio eksploatowaną ze złóż solnych, jako najtańszą postać częściowo już uszlachetnionego surowca, pozwala na wydatne obniżenie kosztów inwestycyjnych i produkcyjnych oraz stawia ją na pierwszym miejscu pod względem rentowności i racjonalności.

Jak wiadomo, przeważna część fabryk, produkujących chlor metodą elektrolityczną z soli kamiennej, sprowadza surowiec z kopalń w postaci stałej. Stosowanie solanki, pobieranej wprost z kopalń, było dotychczas rzadko praktykowane i możliwe wyłącznie przy elektrolizie diafragmowej.

Różnica między kosztem solanki otrzymanej przy odbudowie złoża solnego metodą ługowania, a kosztem solanki, otrzymanej przez rozpuszczanie soli stałej, jest bardzo znaczna i wg danych przedwojennych wynosiła 11,65 zł/1 m³ solanki.

Przyjmując do rozważań elektrolizę diafragmową o rocznej produkcji 5 000 ton chloru i zapotrzebowaniu 27 000 m³ solanki, uzyskujemy na koszcie samej solanki 314 000 zł oszczędności rocznie. Dla produkcji 5 000 ton chloru metodą rtęciową, potrzeba 8 440 ton soli warzelnej, zastępowanej w danym wypadku solą powrotną, znacznie od soli warzelnej czystsza. Oszczędność na 1 tonie takiej soli wynosi 284 zł/t, czyli rocznie 2 356 000 zł.

Razem uzyskana oszczędność przy produkcji 10 000 t chloru rocznie i przy zastosowaniu omawianych metod wynosi 2 670 000 zł podstawowych.

Ponieważ wymieniona oszczędność wynika ze stosowania solanki, czyszczenia tejże i stosowania soli powrotnej, wskazane jest bliższe poznanie wszystkich szczegółów, związanych z takim postępowaniem.

Sól surowa i surowa solanka, otrzymywane wprost z kopalni, zawierają szereg zanieczysz-

czeń, głównie sole Ca Mg/Al i Fe, siarczany i domieszki mechaniczne. Dla oczyszczenia roztworów soli surowej lub przefiltrowanej solankę zadaje się na ciepło w pierwszej fazie czyszczenia roztworem BaCl₂, który wytrąca siarczany, a następnie, w drugiej fazie, w tym samym aparacie zadaje się roztworem Na₂CO₃ i NaOH, które strącają Ca i Mg oraz resztę Ba. Następnie solanka jest dekantowana i przesyłana na elektrolizę do zakwaszenia kwasem solnym.

Sól powrotną rozpuszcza się w innym aparacie, ewentualnie utlenia zebrany z aparatury Fe(OH)₂, filtruje i razem z poprzednią solanką przesyła na elektrolizę. W ten sposób otrzymana solanka jest prawie chemicznie czysta i zawiera 310 — 315 g NaCl/l.

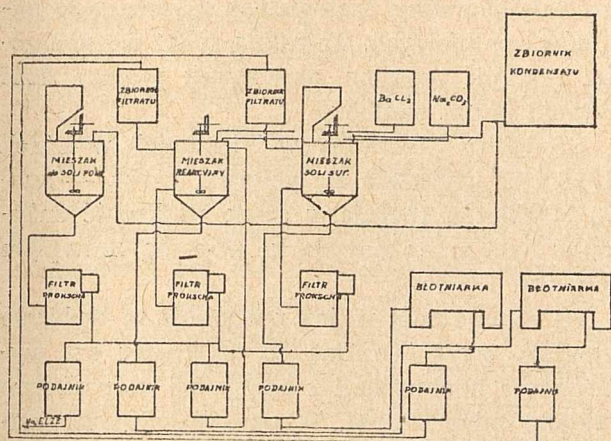
Ze względu na przeznaczenie soli powrotnej dla dosycania solanki z elektrolizy rtęciowej żadnej dodatkowej aparatury się nie przewiduje.

Dosycanie solanki powrotnej z elektrolizy rtęciowej przy pomocy stałej, o wyżej wymienionym składzie, soli surowej polega na przeprowadzaniu przez saturatory solanki o stężeniu 260 g NaCl i 1 g Cl₂/l i wysyceniu do 310 g NaCl/l.

Cała solanka zostaje zdekantowana od zanieczyszczeń mechanicznych, część tj. około 60% podlega przefiltrowaniu i bez czyszczenia chemicznego wraca do elektrolizerów, pozostałość tj. ok. 40% zostaje odchlorowana i oczyszczona w sposób podany powyżej. Ze względu na nad napięcie jonów SO₄²⁻ i Ca²⁺ w stosunku do elektrod, wysokie stężenie jonów Na⁺ i Cl⁻, dużą szybkość przepływu solanki w stosunku do szybkości wędrówki jonów SO₄²⁻ i Ca²⁺ solanka wchodząca do elektrolizerów, może zawierać jak to poprzednio wspomniano 0,4 g Ca, 0,8 g SO₃ i do 10 g NaClO₃/l.

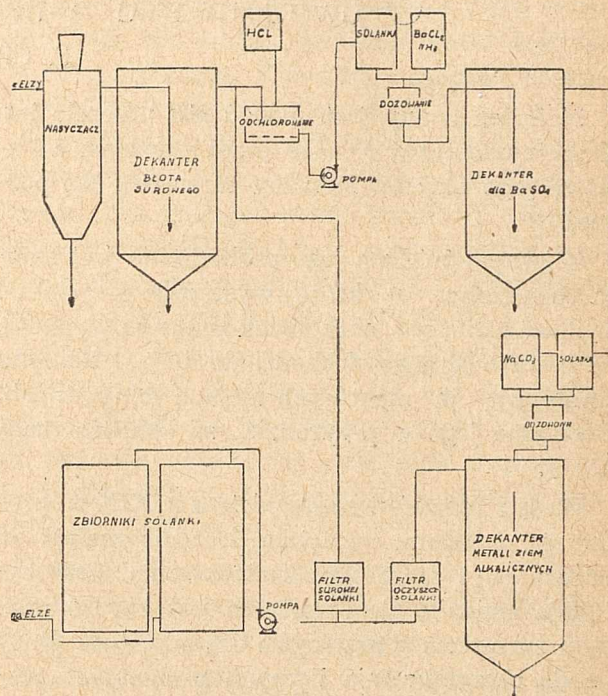
Należy zaznaczyć, że przy odchlorowywaniu solanki zachodzą pewne straty chloru dochodzące 3 — 5%. Również około 0,3% krążącej solanki zostaje dziennie wycofane z produkcji, celem usunięcia nadmiaru NaClO₃ i doprowadzenia go do podanej powyżej normy (10 g/l). Dosycanie solanki przy pomocy soli powrotnej w wysokim stopniu upraszcza aparaturę i sposób czyszczenia. Solanka przepływa przez saturatory, a następnie bezpośrednio przechodzi przez filtry i idzie do elektrolizy. Stosowanie dekontera dla osadzania Fe(OH)₃ i grafitu z elektrod jest raczej zbędne. Straty chloru spa-

dają do minimum. Różnice, zachodzące przy czyszczeniu solanki oraz różnice w aparaturze i kosztach inwestycji ilustrują poniżej podane schematy:



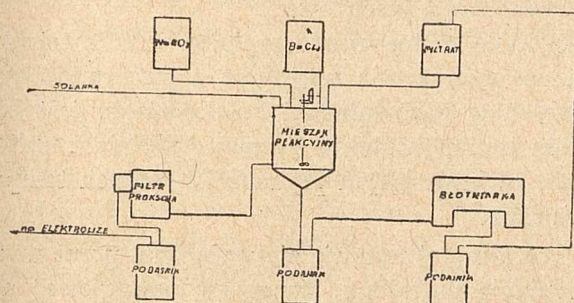
Rys. 2.

Schemat rozpuszczalni i oczyszczalni solanki, otrzymywanej z soli surowej, wyłącznie dla elektrolizy diafragmowej



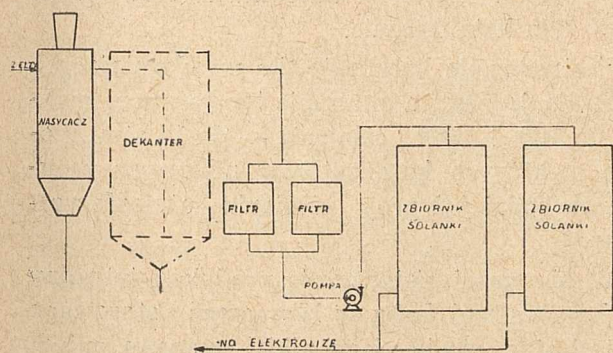
Rys. 4.

Schemat dosycalni i oczyszczalni solanki, otrzymywanej z soli surowej dla elektrolizy rtęciowej



Rys. 3.

Schemat oczyszczalni kopalnianej solanki, uwzględniający pobór soli powrotnej dla elektrolizy rtęciowej



Rys 5

Schemat dosycalni solanki, otrzymywanej z soli powrotnej dla elektrolizy rtęciowej

Jak wynika z porównania najkorzystniejsze i najtańsze rozwiązanie zarówno pod względem konstrukcyjnym, inwestycyjnym jak i eksploatacyjnym łączy się z koncepcją dopełniania się dwóch metod elektrolizy.

Możliwości zbytu sody żrącej o zawartości 2 — 3% NaCl nie nasuwają żadnych wątpliwości wobec rosnących zapotrzebowań przemysłu.

O ile chodzi o wybór miejsca do budowy nowej chlorowni, jako najkorzystniejsze z wielu względów należy przyjąć sąsiedztwo Zakładów Sódowych. Położenie to zapewnia dostateczną ilość solanki z pobliskiej kopalni soli, centralne położenie w stosunku do konsumentów i możliwość wyzyskania do ostatecznego podgęszczania sody żrącej, aparatury znajdującej się w tychże Zakładach.

Summary

Both amalgam and diaphragm electrolysis are characterised considering raw material and apparatus problems. Combination of both methods is suggested as the most economic one.

Literatura

1. Jean Billiter — Technische Elektrochemie T II 1924 r. i 1930 r.
2. Gösta Angel — Die Alkalichloridelektrolyse in Diafragmazellen 1933 r.
3. Paul Akenazy — Einführung in die Techn. Elektrochemie 1916 r.
4. John Eggert — Lehrbuch der Phys. Chemie 1926 r.

O uwodornianiu naftalenu — przegląd metod

S. Ciborowski

Naftalen znany jest już od stu przeszło lat. Odkryty został w r. 1819 przez Gardena, a budowę jego określił Faraday w siedem lat później.

Głównym źródłem jego pochodzenia jest smoła powęglowa, w której występuje przeciętnie w ilości około 5%, aczkolwiek znane są wypadki, że zawartość jego dochodzi do 10%. Ponadto występuje w niektórych olejach mineralnych. Pochodne jego w przyrodzie są bardzo rzadkie¹⁾.

Wraz z rozwojem gazownictwa w XIX w. produkcja naftalenu wzrastała, lecz nie znalazł on od razu zbyt szerokiego zastosowania. Dziś sytuacja zmieniła się i naftalen jest bardzo ważnym surowcem w przemyśle organicznym. Służy on do otrzymywania licznych pochodnych stosowanych w syntezie barwników, bezwodnika ftalowego, materiałów wybuchowych oraz produktów uwodorniania: tetraliny i dekaliny.

Nad tym ostatnim zastosowaniem naftalenu chciałbym zatrzymać się w niniejszym artykule. Na wstępie podam niektóre własności fizyczne naftalenu i produktów jego uwodorniania.

Tablica I²⁾

Własności fizyczne naftalenu, tetraliny i dekaliny

	naftalen $C_{10}H_8$	tetralina $C_{12}H_{12}$	dekalina $C_{10}H_{18}$
temp. topnienia	80,1°	-31°	-125°
temp. wrzenia	218°	206,5°	189°
temp. zapłonu	—	78°	58,5°
ciężkość właściwa	ok. 0,4 cal/g	ok. 0,4 cal/g	ok. 0,4 cal/g

U w a g a: Istnieją dwa izomery dekaliny: cis i trans. Różnią się one własnościami fizycznymi np. temp. wrzenia cis — dekaliny wynosi 193°, izomeru trans — 185°. Dane w tablicy odnoszą się do mieszaniny 10% cis i 90% trans, taki bowiem skład ma dekalina otrzymywana przez uwodornianie naftalenu.

Pierwsze prace nad uwodornianiem naftalenu datują się z 1901 r., lecz zasługą G. Schroetera pozostaje uruchomienie produkcji na skalę techniczną w Niemczech. Produkcja ta została zresztą podjęta w specyficznych okolicznościach, mianowicie podczas I Wojny Światowej. Niem-

cy, wskutek szybkiego rozwoju motoryzacji i lotnictwa przy ograniczeniach importowych odczuwały poważny brak paliwa płynnego do silników spalinowych. Tetralina może w zupełności zastąpić benzynę, aczkolwiek posiada dość wysoki punkt zapłonu.

Produkcja tetraliny w Niemczech w latach 1916/1917 wyrażała się pokaźną liczbą — zgorą 30000 ton rocznie, z czego większość zużywana była przez marynarkę wojenną do napędu silników Diesla.

Po zakończeniu wojny produkcja ta wybitnie zmalała, gdyż tetralina co do kosztu nie wytrzymuje konkurencji z benzyną i naturalnymi olejami mineralnymi. W okresie międzywojennym produkcja jej w Niemczech utrzymywała się na poziomie około 3600 t rocznie³⁾. Służy ona jako namiastka terpentyny do past i lakierów, jako rozpuszczalnik tłuszczów i żywic, do ekstrakcji węgla brunatnego, do regeneracji kauczuku, a łącznie z pirydyną i chinoliną — do zwalczania insektów.

Główne zastosowanie znalazła jednak tetralina do wymywania naftalenu z przewodów gazowych w gazowniach i koksowniach, jest bowiem tanim i dobrym rozpuszczalnikiem naftalenu, zachowującym płynność w niskich temperaturach.

Tetralinę otrzymuje się wyłącznie przez uwodornianie naftalenu. Ze smoły powęglowej nie wyodrębnia się jej, gdyż występuje tam w zbyt małych ilościach.

Ogrzewanie naftalenu z wodorem przy wysokich temperaturach i ciśnieniach prowadzi do krakowania, szczególnie w temperaturach powyżej 450°. Materiał autoklawu (stal) działa przy tym katalitycznie.

Zastosowanie katalizatorów uwodorniających pozwala jednak na obniżenie temperatury reakcji do 100 ÷ 200° i ciśnienia — do 15 atm. Wobec niektórych katalizatorów niklowych reakcja zachodzi już przy ciśnieniu atmosferycznym.⁴⁾

W pierwszej historycznie produkcji tetraliny w Rossiau nad Łabą w Niemczech stosowano katalizator, zawierający nikiel, mangan, miedź i kobalt. Temperatura reakcji wynosiła 180° a ciśnienie 15 atm. Uwodornianie szarży 5000 kg trwało 2 — 3 godz.⁵⁾

Stosowane dzisiaj katalizatory do uwodorniania naftalenu podzielić można na cztery grupy, a mianowicie:

- 1) Molibden (siarczek)
- 2) Sód, potas (metaliczne)
- 3) Nikiel (metaliczne)
- 4) Miedź, chrom, mangan (związki tlenowe).

Katalizatory niklowe są najbardziej aktywne spośród wyżej wymienionych, wymagają stosowania niższych ciśnień i temperatur niż pozostałe, a mianowicie około 15 atm, 100 — 200°. W kontaktach tych nikiel osadzony jest zwykle na nośnikach jak Al_2O_3 czy SiO_2 , lecz może też być użyty bez nośników, np. nikiel Raneya. Wadą kontaktów niklowych jest duża wrażliwość na zatrucie, zarówno związkami siarki, znajdującymi się w naftalenie jak i zanieczyszczeniami wodoru pochodzącego z gazu koksowniczego (głównie CO) ^{5), 6)}.

Katalizatory molibdenowe natomiast są zupełnie niewrażliwe na te czynniki, wymagają jednak stosowania wysokich ciśnień (250 — 300 atm.) i temperatur (ok. 400°). Dają też znacznie mniej czysty produkt. Najczęściej stosowanym katalizatorem molibdenowym jest MoS_3 ^{7), 8)}.

Dwie pozostałe grupy kontaktów zajmują miejsce pośrednie. Katalizatory sodowe są stosunkowo mało aktywne, jakkolwiek reakcja wobec nich zachodzi już przy 40 atm. i 263°. Dodatek potasu pozwala na obniżenie ciśnienia i temperatury do 15 atm. i 230°. Zanieczyszczenia naftalenu i wodoru nie przeciwdziałają reakcji, lecz powodują zwiększone zużycie katalizatora. ^{9) 10)}

Katalizatory, zawierające tlenki miedzi, chromu i manganu wymagają ciśnień wyższych — powyżej 50 atm. i temperatur 250 — 300°. CO i CO_2 nie działają na nie, natomiast są one zatrutowane przez związki siarki. ¹¹⁾

Jak wynika z powyższego przeglądu wstępne oczyszczanie naftalenu od związków siarki i zastosowanie wodoru czystego umożliwia przeprowadzenie uwodorniania w procesie niskociśnieniowym wobec katalizatorów niklowych.

Jeżeli chodzi o produkcję czystego wodoru, sprawa dawno jest już rozwiązana w związku z innymi syntezami, jak np. syntezą amoniaku. Obecnie znacznie trudniejszym zagadnieniem jest oczyszczanie naftalenu od związków siarki.

Siarka występuje w naftalenie głównie w postaci tionaftenu. Wobec bliskich temperatur

wrzenia (naftalen — 218°, tionaften 222°) związków tych nie można rozdzielić przez destylację lub sublimację. Tionaften można usunąć jedynie na drodze chemicznej.

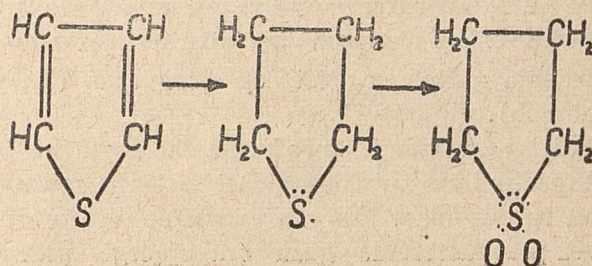
Zawartość siarki w naftalenie waha się w bardzo szerokich granicach, zależnie od jego pochodzenia. Np. naftalen polski produkcji „Knuowa“ zawiera 0,13—0,16% S, pewne gatunki naftalenu amerykańskiego — do 8%. Przeciętnie trzeba jednak przyjąć około 0,25% ¹²⁾.

Oddawna stosowanym sposobem oczyszczania naftalenu jest ogrzewanie go ze stopionym sodem. Metoda ta jest prosta i pewna, dlatego też jest ona najczęściej stosowana w przemyśle. Ilość zużytego sodu wynosi około 1% w stosunku do naftalenu ^{13), 14)}.

Niekiedy dla zmniejszenia zużycia sodu stosuje się wstępne oczyszczanie ługiem sodowym w celu związania fenolu i krezolów.

Stosowane w przemyśle są też metody, polegające na pochłanianiu zanieczyszczeń przy użyciu ziem chłonących ¹⁵⁾ oraz za pomocą katalitycznego uwodorniania zanieczyszczeń siarkowych do H_2S , który można już łatwo oddzielić ^{16), 17), 18)}. Co do spotykanych w literaturze wzmianek o oczyszczaniu naftalenu przy użyciu wodorotlenków sodu i potasu, soli metali ciężkich, krystalizacji, przemywania kwasem siarkowym i innych, jest rzeczą wątpliwą czy dają one produkt dostatecznie czysty dla uwodorniania wobec katalizatorów niklowych.

Ogłoszone w ostatnich latach prace uczonych angielskich rzucają wiele światła na istotę zatrutowania się kontaktów związkami siarki ¹⁹⁾. Stwierdzono mianowicie, że trującymi są substancje, w których atomy siarki posiadają wolne pary elektronowe. Przyłączenie dwóch atomów tlenu do dwuwartościowej siarki w związku organicznym czyni dany związek nieszkodliwym dla wielu katalizatorów, np. trujący jest tiofen, nietrujący — ceterometylenosulfon. Ponieważ tiofen nie daje się bezpośrednio przeprowadzić w ten ostatni, podaje się następujący schemat odtruwania tiofenu:



W pierwszym etapie następuje uwodornianie w celu wyeliminowania podwójnych wiązań, w drugim — utlenienie.

Wspomniane wyżej prace nie znalazły jeszcze technicznego zastosowania. Jeżeli okażą się one słuszne, metody o nie oparte zastąpią być może stosowane dziś metody oczyszczania naftalenu i wielu innych związków, idących do dalszej kontaktowej przeróbki.

Katalizatory nikłowe przewyższają kontakty miedziowo - manganowo - chromowe i sodowo-potasowe pod jeszcze innym względem, mianowicie uwodornianie naftalenu wobec nich nie zatrzymuje się na tetralinie, lecz idzie dalej — do dekaliny¹¹⁾. Własność tę częściowo posiadają także kontakty molibdenowe, użycie ich nie prowadzi jednak do produktu czystego. Zwykle otrzymuje się mieszaninę tetraliny, dekaliny i olejów powstałych wskutek krakowania.

Przy uwodornianiu naftalenu wobec kontaktów niklowych powstaje najpierw tetralina. Gdy wszystkich naftalen przejdzie w tetralinę, szybkość reakcji zmniejsza się. Aby temu zapobiec podnosi się ciśnienie do 40 atm., a temperaturę do 220 — 240°. Otrzymuje się w ten sposób czystą dekalinę.

Dekalina ma zastosowania podobne do tetraliny, głównie stosuje się ją jako rozpuszczalnik w mieszaninie z tetraliną. Mieszanina ta, tzw. „tetralina ekstra“ ma lepsze własności rozpuszczające niż każdy ze składników osobno. Dekalina czysta jest stosowana rzadziej, gdyż jest droższa od tetraliny. Powodem tego jest znacznie większe zużycie wodoru przy uwodornianiu do dekaliny, mianowicie około 1000 m³ na tonę naftalenu. Przy uwodornianiu do tetraliny zużywa się wodoru przeszło dwukrotnie mniej, bo 380 — 400 m³. Pewne znaczenie ma też oczywiście konieczność podwyższenia temperatury i ciśnienia, co podnosi koszt aparatury.

Typ aparatury stosowanej do procesów uwodorniania uległ od czasu uruchomienia pierwszej produkcji tetraliny znacznej zmianie. W Rosslau uwodornianie naftalenu przeprowadzano w autoklawie o średnicy 2 m i wysokości 4 m. Autoklaw ogrzewany był przegrzaną wodą, podczas reakcji chłodzono go, gdyż reakcja uwodorniania naftalenu jest egzotermiczna (20,8 kcal/mol.).

Dzisiaj do reakcji uwodorniania stosuje się już rzadko duże autoklawy, zastępując je aparatami rurowymi, w których mieszanie osiąga się przez przepuszczenie gazu reagującego przez

ciecz. Nieprzereagowany przy jednokrotnym przejściu przez reaktor gaz zawraca się do procesu. Zastosowanie elementów rurowych stwarza lepsze warunki wytrzymałościowe.

Aparaty tego typu dzielą się na dwie zasadnicze grupy:

- 1) w których katalizator jest nieruchomy,
- 2) w których katalizator jest ruchomy, zawieszony w cieczy.

W pierwszym wypadku stosuje się katalizator o ziarnie wielkości paru lub kilku milimetrów. W drugim wypadku katalizator w postaci pyłu przepływa przez reaktory razem z cieczą, po każdorazowym obiegu oddziela się go od fazy ciekłej zwykle na filtrprasie i następnie zawraca do procesu.

Summary

A survey of bibliography concerning hydrogenation of naphthalene is presented.

Naphtalene is hydrogenated in the presence of catalysts at elevated temperature and pressure. The reaction products are: tetrahydronaphtalene C₁₀H₁₂ and decahydronaphtalene C₁₀H₈. The following contacts are used: 1) Molybdenum oxide or sulfide, 2) metallic sodium or potassium, 3) metallic nickel, 4) copper, chromium or manganese oxides.

Nickel contacts are the most active but the naphtalene should be freed from sulphur compounds and hydrogen freed from carbon monoxide. Naphtalene is purified from sulphur compounds by heating with metallic sodium.

Literatura

1. Encyclopaedia Britannica, t. XVI, str. 70.
2. Dane z tablic Landolta / Börnstaina.
3. Ullmann, t. VII, str. 787.
4. F. P. 304403.
5. D. R. P. 300052.
6. Chemiker Zeitung 58, 9—10 3/I 1934 r.
7. Koks i Chimija, 4, Nr 7, 58—61, 1934 r.
8. Destruktywna Gidrogenizacja Topliw, 1.275—85, 1934.
9. A. P. 2073973.
10. D. R. P. 472183.
11. J. Am. Chem. Soc., 60. 664—69, 8/3, 1938.
12. Encyclopaedia Britannica, t. XVI str. 74.
13. Ullmann, t. VII, str. 786.
14. D. R. P. 299012, D. R. P. 299013, D. R. P. 324861/3.
15. D. R. P. 324861.
16. Ullmann, t. VII, str. 785.
17. Fr. Krczil „Technische Adsorptionsstoffe der Kontaktkatalyse“, 1938 r., str. 389.
18. D. R. P. 324862.
19. Journal of the Chemical Society, r. 1947, str. 624.

Zużycie ciepła w instalacjach odwadniających spirytus metodą azeotropową

E. Treszczanowicz

Podane niżej materiały zebrane przed wojną przy udziale dr inż. St. Bąkowskiego, inż. B. Rumińskiego i mgr E. Treszczanowicza nie były dotychczas publikowane.

Z powodu braku odpowiednich danych w literaturze, dotyczących zużycia ciepła na odwadnianie spirytusu, praca mimo kilkuletniego okresu, jaki upłynął od jej wykonania nie utraciła wiele ze swej wartości.

Prowadzone w skali półtechnicznej w roku 1938 próby nad odwadnianiem spirytusu nową metodą azeotropową przy użyciu chlorku metylenu wykazały duże zalety opracowanej metody¹⁾, jak niskie zużycie ciepła na odwadnianie (w ilości ok. 130 kg. pary na hl spirytusu odwodnionego), oraz prostotę aparatury.

W związku z tym wysunęła się konieczność zbadania i zorientowania się w wielkości zużycia ciepła przy odwadnianiu spirytusu metodą azeotropową przyjętą wówczas ogólnie w Polsce.

Odpowiednie pomiary ciepłne przeprowadzono: w Zakładach odwadniających „Żyrardów”; w instalacji f-my „Baczewski” we Lwowie; oraz w Zakładach Chemicznych „Kutno”²⁾. Zakłady istniejące w Polsce przed wojną pracowały na zasadzie patentów Société Anonyme des Destilleries des Deux-Sèvres (Melle, Francja), stosując jako czynnik azeotropujący mieszaninę benzol - benzyna.

Ogólne zużycie ciepła w instalacjach badanych można było ustalić: a) na podstawie zużycia pary w kotłowni w przypadkach, gdy kotłownia nie obsługiwała jednocześnie innych aparatów, b) jako sumaryczne zużycie ciepła w poszczególnych aparatach instalacji odwadniającej.

Zużycie ciepła w kolumnie rektyfikacyjnej można określić na podstawie: 1) ilości zużytej pary ogrzewającej, 2) ilości ciepła odbieranego w skraplaczach.

Przy tym, aby móc obliczyć zużycie ciepła w kg pary na hl spirytusu odwodnionego, trzeba było znać wielkość zasilania aparatu odwadniającego surówką i wielkość produkcji na godzinę.

Oznaczenie bezpośrednie zużycia pary w aparatach ogrzewanych przeponowo. Mierzono:

a) ciśnienie i temperaturę pary; b) ilość wody odbieranej z garnka kondensacyjnego aparatu destylacyjnego. Pomiar ten ze względów technicznych nie zawsze był możliwy do wykonania.

Oznaczenie ciepła pobieranego przez wodę chłodzącą w skraplaczu. Mierzono: a) temperaturę wody chłodzącej, wchodzącej do skraplacza, przez bezpośrednie przyłożenie termometru do rury doprowadzającej, względnie pomiar temperatury w głównym zbiorniku z wodą; b) temperaturę wody wychodzącej termometrem umieszczonym w strumieniu przed rurą wylotową; c) ilość wody chłodzącej.

Celem wykonania ostatniego pomiaru (c) zamykano szybko wylot rury odlotowej wewnątrz płaszcza skraplacza i mierzono stoperem czas w ciągu którego woda w płaszczu podniosła się np. o 15 cm. Do zamykania odpływu nadawała się zwykła piłka gumowa przymocowana do deski. Znając średnicę płaszcza skraplacza łatwo było obliczyć objętościową szybkość przepływu wody.

Oznaczenie zużycia pary przy ogrzewaniu bezprzeponowym W tym przypadku trzeba było znać dodatkowo: a) temperaturę wody odwarowej; b) ilość odpływającej z kolumny wody.

Tę ostatnią wielkość można było obliczyć na podstawie ogólnego bilansu materiałowego aparatu. W przeprowadzonych pomiarach cieplnych zużycie ciepła na odwadnianie oznaczono przez bezpośredni pomiar pary zużywanej w poszczególnych kolumnach. W tym celu przy przeponowym sposobie ogrzewania kolumny mierzono ilość wody kondensacyjnej, przepływającej na godzinę przez każdy garnek kondensacyjny. Przy bezprzeponowym sposobie ogrzewania z pomocą barbotera mierzono ilość wody kondensacyjnej wypływającej z kolumny, przy czym utrzymywano stały poziom cieczy w kubie odpowiedniej kolumny.

Do pomiarów tych wprowadzono poprawkę na ilość wody doprowadzanej do przemywania azeotropu oraz ilość wody otrzymywanej z odwadniania. Wszystkie pomiary ilości wody kondensacyjnej prowadzono dla wszystkich kolumn równocześnie w ciągu około pół godziny. Pomiar powtarzano trzykrotnie, biorąc ostatecznie

wielkości średnie. Rozchód ciepła wyrażono w kg pary na hl spirytusu odwodnionego. Dla porównania i sprawdzenia dla instalacji f-my „Baczewski” wykonano jednego dnia (równocześnie) pomiar rozchodu ciepła również na podstawie pomiaru ciepła odbieranego w skraplaczach.

ZUŻYCIE PARY W APARATURZE II ZAKŁ. CHEM. „ŻYRARDÓW” (quatrieme technique)

Pomiar na podstawie bezpośredniego oznaczenia ilości zużywanej pary

W Zakładach Chem. „Żyrardów” istniały dwie równoległe, identyczne aparatury do odwadniania spirytusu. Opis ich działania oraz schemat fabrykacyjny podano już dawniej³⁾.

Do odwadniania doprowadzano spirytus o mocy 93°. Wielkość produkcji wynosiła 915 l/godz. spirytusu odwodnionego o mocy 99,9°. Do odwadniania stosowano mieszanę 2:1 benzol-benzyna frakcyjna 100 — 101°. Oznaczenie aparatów odpowiada schematowi:

- | | | |
|--------------------------------|------|------|
| a) Kolumna odwadniająca VII A | | |
| Garnek kond. VII D | 1200 | |
| b) Kolumna wzmacniająca VIII A | | |
| Garnek kond. VII D — 900 | 1200 | |
| kg pary/godz. | | |
| Barboter — 300 | | |
| kg pary/godz. | | |
| c) Kolumna fuzyjna X A | | |
| Garnek XC | 36 | |
| d) Kolumna eterowa IX A | | |
| Garnek IX B | 17 | 2453 |

Mniej:

Ilość wody doprowadzonej do prze-
mywania azeotropu 180 kg.
wody/godz.

Ilość wody usuwanej ze spirytusu
(91 kg wody/godz.)

Ogólne zużycie pary

co odpowiada

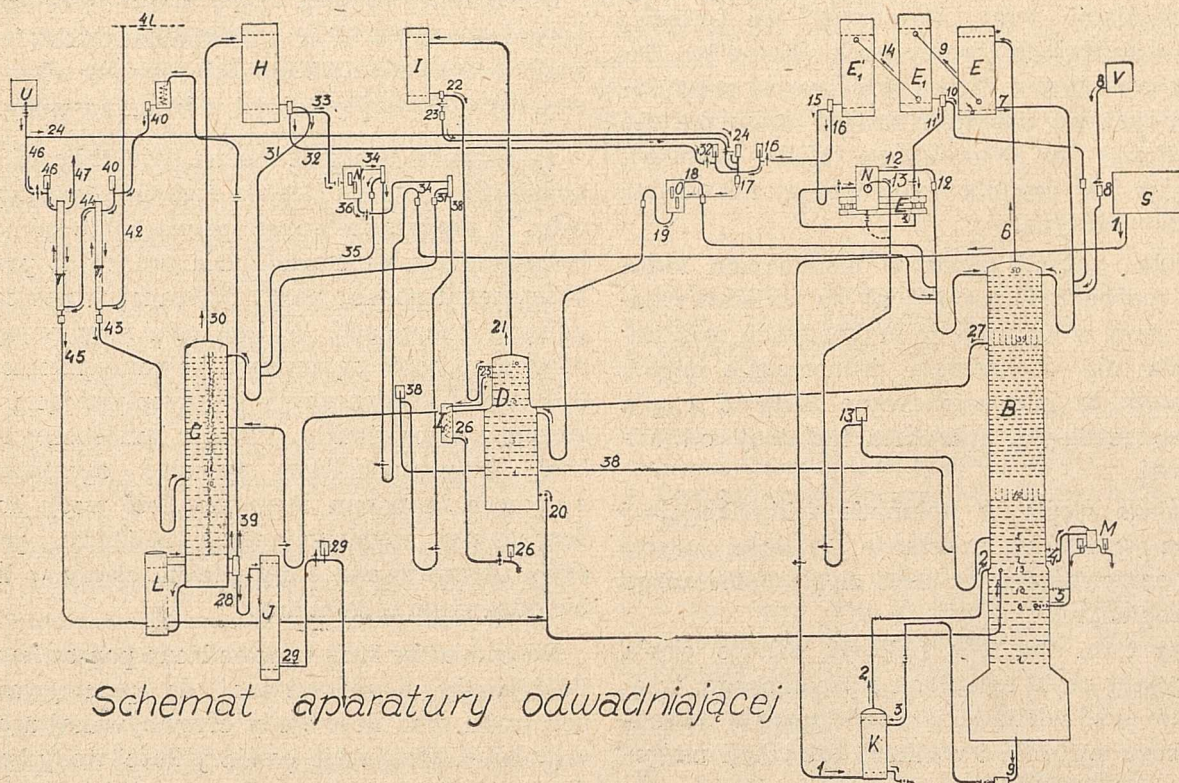
239 kg. pary/hl produktu

271

2182

Zużycie pary oznaczone na drodze bezpośredniego pomiaru pary zużywanej zgadzało się bardzo dobrze z oznaczonym wcześniej na podstawie ciepła odbieranego w skraplaczach.

Zużycie pary w aparaturze f-my „Baczewski”



Schemat aparatury odwadniającej

Rys. 1

Pomiar na podstawie bezpośredniego oznaczania ilości pary zużywanej.

Surówkę ze zbiornika (G) przewodem (1) doprowadzano do przeciwpądowego wymiennika ciepła (K), w którym ulegała ona podgrzaniu kosztem ciepła wody odciekowej, dopływającej z kolumny (B) przewodem (3). Ogrzana surówka przez przewód (2) dostawała się na półkę 13 dolnej części kolumny głównej (B). Woda odciekowa z kolumny (B) odpływała przewodem (3). Fuzle odbierano z półek 8 i 10, przez przewód (5) oraz z półek (1) i (3) górnej części kolumny przez przewód (4). Fuzle ulegały oziębieniu w chłodnicy (M). Pary azeotropu trójskładnikowego alkohol-woda-środek odwadniający odchodziły przewodem (6) do deflegmatora (E). Jako środek odwadniający stosowano w tym zakładzie przy odwadnianiu spirytusu, zawierającego znaczne ilości aldehydu octowego, mieszaninę równych objętości benzolu i benzyny frakcyjnej, zebranej w granicach temperatur 100—101°. Kondensat z deflegmatora (E) zawracano przewodem (7) na kolumnę (B), pary przez przewód (9) przechodziły do deflegmatora (E₁). Kondensat tego deflegmatora dzielił się na 2 części: część (10) zawracała na kolumnę, część (11) przepływała przez chłodnicę (E₂) do rozdzielacza (N). Warstwa górna z rozdzielacza zawracała przewodem (12) na kolumnę (B), warstwa dolna przez przewód (3) i latarkę (13) dostawała się na 5 półkę górnej części kolumny (B).

Pary z deflegmatora (E₁) przechodziły do deflegmatora (E'₁), gdzie ulegały całkowitemu skropleniu. Część kondensatu (15) wchodziła do rozdzielacza (N), część (16) przez latarkę pomiarową (16) dostawała się do mieszalnika (17), w którym mieszała się z wodą, dopływającą ze zbiornika (U) przewodem (24) przez latarkę (24). Z mieszalnika ciecz dopływała do rozdzielacza (O), gdzie dzieliła się na dwie warstwy: górną warstwę (18) zawracano na kolumnę (B), dolna (19) dostawała się na półkę 9, kolumny (D). Jako odciek z kolumny (D) otrzymywano rozcieńczony spirytus, który zawracano na półkę 13 kolumny (B). Z półki 14 przewodem (25) i (26) przez chłodnicę (I₁) odbierano „lekkie frakcje“, zawierające aldehydy, wreszcie pary z głowicy kolumny przechodziły przez deflegmator (I), gdzie ulegały skropleniu. Część kondensatu (22) zawracała na kolumnę (D), część (23) doprowadzano do mieszalnika (17).

Ciecz z półki 39 górnej części kolumny (B) przewodem (27) doprowadzano na półkę 20 ko-

lumną odwadniającej (C). Spirytus odwodniony z kolumny (C) sphywał przewodem (28), przez chłodnicę (I) i latarkę (29) do zbiornika. Pary azeotropu z głowicy kolumny (30) przechodziły przez skraplacz (H). Otrzymany kondensat dzielił się na trzy części: część (32) doprowadzano przez latarkę (32) do mieszalnika 17, część (31) zawracała na kolumnę (C), wreszcie część (33) kierowano do rozdzielacza (N₁) gdzie ulegała ona rozwarstwieniu. Warstwa górna (34) dzieliła się skolei na 2 części: część (35) zawracała na kolumnę (C), część (34) — na kolumnę (B). Warstwa dolna (36) dzieliła się również na 2 części: część (37) dostawała się na kolumnę (C), część (38), przez latarkę (38), na 5 półkę kolumny (B).

Gazy wychodzące z przewodów odpowietrzających (41) doprowadzano przewodem (42) od dołu do wieżyczki (T₁), wypełnionej pierścieniami Raschiga. Z góry przez latarkę (40) w przeciwpądzie doprowadzano spirytus odwodniony, który otrzymywano przez kondensację w chłodnicy (40) par spirytusu wychodzących przewodem (39) z kolumny (C). Gazy uwolnione od par środka odwadniającego, natomiast nasyczone parami spirytusu przechodziły przez drugą wieżyczkę (T), gdzie przemywano je wodą, spływającą ze zbiornika (U) przez latarkę (46). Rozpuszczony w wodzie, „wymyty“ spirytus przewodem (45) i (20) doprowadzano na półkę 13 kolumny (B).

Do odwadniania doprowadzano spirytus mocy 93°. Wielkość produkcji wynosiła 840 l/godz. spirytusu odwodnionego mocy 99,9°.

Oznaczenia aparatów wg schematu fabrycznego (rys. 1).

		Zużycie pary w kg. parę godz.	
a) Kolumna główna (B)			
Wody kondensacyjnej odpływaj.		1450	
„ „ odpływaj.			
przez wymiennik (K)		190	1640
b) Kolumna odwadniająca (C)			
Garnek kond. kol. odwadniającej		950	950
Razem			2590
Mniej:			
Ilość wody doprowadzonej do prze- mywania azeotropu		140	
Ilość wody doprowadzonej do prze- mywania fuzli		80	
Ilość wody usuwanej ze spirytusu		80	300
Ogólne zużycie pary			2290
co odpowiada			
273 kg. pary/hl. produktu			

Pomiar na podstawie ilości ciepła odbieranego w skraplaczach

Równocześnie z bezpośrednim pomiarem pary wykonano oznaczenie ilości ciepła odbieranego w skraplaczach.

	Zużycie ciepła w Kal/godzinę	
a) Kolumna główna (B)		
Ciepło odbierane w skr. $E_1 + E$	327000	
" " w skr. E'_1	197000	
Ciepło odbierane z chłodnicy (E_2)	170000	
Ciepło unoszone przez wodę odwaro- wą:		
a) z odwadniania	6400	
b) doprow. do przem. azeotropu	11200	
c) " " fuzli	6400	
Straty ciepłne w kolumnie (B)	25900	
Razem	590900	
Mniej = ciepło wprowadzone z su- rówką	30000	560900
b) Kolumna odwadniająca (C)		
ciepło odbier. w skr. (H)	495000	
ciepło odbier. w chłodn. spir. odw. (I)	24000	
straty ciepłne w kol. (C)	13200	532200
c) Kolumna eterowa (D)		
ciepło odbierane w skr. (I i I_1)	78000	
straty ciepłne w kol. (D)	1400	93000
Ogólne zużycie ciepła		186100
co odpowiada		
263 kg pary/hl produktu.		

I w tym również wypadku zużycie pary oznaczone obu metodami pomiarów było zgodne.

Streszczenie i wnioski

W związku z opracowaniem w Chemicznym Instytucie Badawczym w r. 1938/39 w skali półtechnicznej nowej metody odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu, charakteryzującej się niskim zużyciem ciepła w ilości 130 kg pary/hl spirytusu odwodnionego oraz prostotą aparatury, przeprowadzono porównawcze pomiary rozchodu ciepła w zakładach istniejących wówczas w Polsce.

Pomiary przeprowadzono (w obecności przedstawiciela Państw. Mon. Spir.) w Zakładach Chemicznych „Żyrardów” (quatrième technique) i w firmie „Baczewski” we Lwowie. Wymienione zakłady pracowały na zasadzie patentów Société Anonyme des Destilleries des Deux-Sèvres. tzw. met. D. D. S.) przy użyciu mieszanki azeotropującej benzol — benzyna.

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów rozchód ciepła w Żyrardowie wynosił 239 kg pary/hl spirytusu odwodnionego a w instalacji firmy „Baczewski” 263 — 273 kg pary/hl.

Summary

The method of dehydration of alcohol by means of methylene chloride was worked out at the Chemical Research Institute in 1938—39.

Simplicity of installations and good heat efficiency: 130 kg of steam per 1hl of dehydrated alcohol, characterised the method in comparison with the other techniques used by chemical plant Żyrardów (239 kg of steam per 1hl of dehydrated alcohol) and „Baczewski” Lwów (263 — 273 kg of steam per 1hl of dehydrated alcohol).

Przypisy

1. Próby prowadzono w aparaturze o wydajności około 8 l. spirytusu odwodnionego/godzinę, patrz Przemysł Chemiczny, 22, 266 (1938).
2. Materiały, dotyczące Zakł. Chem. „Kutno” zaginęły.
3. Przemysł Chemiczny, 20, 290 (1936).

Główny Instytut Chemii Przemysłowej

A. Justaś

Zakończona wojna, ogromne zniszczenia i wielkie przemiany jakie dokonywują się w Polsce Ludowej stworzyły nowe warunki i konieczność nie tylko odbudowy, ale i rozbudowy i to w możliwie szybkim tempie całego naszego życia gospodarczego, a w szczególności przemysłu zrujnowanego i zniszczonego przez najeźdźcę.

Odbudowa, a następnie rozbudowa przemysłu przewidziana w planach: 3-letnim i 6-letnim, postawiły Instytuty Naukowo-Badawcze wobec

nowych i ważnych zadań, przekraczających zakres działania naszych placówek badawczych przedwojennych.

Stworzyło to nową atmosferę, w której powstające Instytuty musiały nadążać i sposobie się do stale wzrastających zadań, przez organizowanie swoich warsztatów pracy, wyposażenie w aparaturę i sprzęt dla swych pracowników naukowo-badawczych oraz w najważniejszy czynnik działania — w odpowiedniego człowieka o kwalifikacjach do pracy naukowo-ba-

dawczej. Mimo znanych trudności w tym względzie, uzasadnionych zresztą warunkami powszechnej i intensywnej odbudowy naszego Kraju, Instytuty Naukowo - Badawcze rozwijały się szybko. Ten szybki i samorządny rozwój i narastające zagadnienia stworzyły konieczność koordynacji i uregulowania w skali państwowej problemu naukowo - badawczego dla uniknięcia dublowania prac, rozpraszania wysiłków itp.

Już w grudniu 1946 roku Minister Przemysłu powołał Komisję Organizacyjną, zlecając jej opracowanie ramowych projektów statutów i zarządzeń, mających na celu uporządkowanie zasad organizacji ogólnej, podstaw prawnych i finansowych, organizacji wewnętrznej, jak również stosunku Instytutów do samego przemysłu.

Rok 1948 zapoczątkował nowy etap w rozwoju i organizacji Instytutów Naukowo - Badawczych Przemysłu. Dotychczas bowiem Instytuty Naukowo - Badawcze były podporządkowane w mniejszym, lub większym stopniu poszczególnym Centralnym Zarządom Przemysłu.

Zarządzenia Ministerstwa Przemysłu i Handlu wyodrębniły Instytuty spod kompetencji Centralnych Zarządów, połączyły pokrewne branżowo Instytuty w tak zwane Główne Instytuty, podporządkowując je bezpośrednio Ministerstwu Przemysłu i Handlu. W ten sposób Instytuty Naukowo - Badawcze znalazły się w szeregu tzw. Instytucji Centralnych.

Ogółem w ramach ówczesnego Ministerstwa Przemysłu i Handlu powstało 8 tzw. Głównych Instytutów Naukowo - Badawczych:

- 1) Główny Instytut Metalurgii i Odlewnictwa,
- 2) Główny Instytut Mechaniki,
- 3) Główny Instytut Paliw Naturalnych,
- 4) Główny Instytut Włókiennictwa,
- 5) Główny Instytut Elektrotechniki,
- 6) Główny Instytut Lotnictwa,
- 7) Główny Instytut Pracy z Filią,
- 8) Główny Instytut Chemii Przemysłowej.

Te 8 Głównych Instytutów wraz z wchodzącymi w ich skład Instytutami Specjalnymi stanowią ośrodki naukowo - badawcze naszego Przemysłu.

Tematem niniejszego referatu będzie Główny Instytut Chemii Przemysłowej, dla nas chemiczków najbardziej bliski i interesujący.

Zadania i usprawnienia

Zadaniem Głównego Instytutu, Instytutów Specjalnych i Zakładów jest prowadzenie przyścisłej współpracy z przemysłem — prac naukowo - badawczych, mających na celu rozwój produkcji przemysłowej. Wiąże się z tym śledzenie postępu technicznego i naukowego, inicjowanie nowych działów produkcji, usprawnienie metod stosowanych w przemyśle, dokształcanie specjalne odpowiednich sił naukowo - technicznych, prowadzenie dokumentacji, informacji naukowej i technicznej itp. Toteż w tym celu Główne Instytuty są uprawnione do organizowania Instytutów Specjalnych i Zakładów, prowadzą biblioteki, archiwa dokumentacyjne, wzorcownie przyrządów i urządzeń. W dziedzinie wydawniczej działalność Głównych Instytutów polega na wydawaniu książek, czasopism, biuletynów, sprawozdań, instrukcji itp.

Władzami Głównego Instytutu są: Rada Naukowa i Dyrekcja.

Radę w liczbie co najmniej 12 osób mianuje na okres 3 lat Minister spośród przedstawicieli przemysłu, nauki, świata pracy, zainteresowanych instytucji i wybitnych znawców różnych specjalności. Stanowi ona organ nadzorczy. Posiada prawo inicjowania prac naukowo-badawczych, kontroluje i opiniuje budżet oraz działalność i program prac Głównego Instytutu.

Odpowiednikiem Rady Naukowej przy Instytutach Specjalnych będą tzw. Komitety Naukowe, sprawujące poza tym doradztwo naukowe i ewentualnie współpracujące czynnie przy rozwiązywaniu trudniejszych zagadnień.

Dyrekcja Głównego Instytutu składająca się z Dyrektora Naczelnego, Naukowo - Technicznego i Finansowo - Administracyjnego — kieruje odpowiedzialnie całokształtem spraw i prac Głównego Instytutu.

Organizacja

Główny Instytut Chemii Przemysłowej został utworzony Zarządzeniem Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 1.IV.1948 r.

W skład jego wchodzi:

- 1) istniejący od roku 1945 Instytut Przemysłu Chemicznego, jako Specjalny Instytut Chemiczny,
- 2) Instytut Tworzyw Organicznych, świeżo powołany do życia odpowiednim Zarządzeniem Ministra Przemysłu i Handlu w sierpniu 1948 roku.

3) Filia Instytutu Chemicznego na Śląsku.

Główny Instytut Chemii Przemysłowej sprawuje kierownictwo i władzę nadrzędną nad Instytutami Specjalnymi za pomocą Działów Naukowo - Technicznych z Dyrektorem Naukowo-Technicznym na czele i za pomocą Dyrektora Finansowo - Administracyjnego oraz Oddziału Personalnego.

Główny Instytut Chemii Przemysłowej jest zarządem Instytutów Specjalnych w sensie planowania, koordynacji, studiów naukowo-technicznych, obsługi warsztatowej oraz kierownictwa administracyjnego, finansowego i polityki osobowej.

Działy naukowo - badawcze znajdują się w Instytutach Specjalnych i tam jest ześrodkowana praca badawcza.

Instytut Chemiczny

Praca działów naukowo - badawczych Instytutu Chemicznego rozwija się w ramach różnych specjalności dzisiejszej wiedzy chemicznej. Doświadczalne produkcje w skali laboratoryjnej i półtechnicznej, dziedziny syntezy kontaktowej, syntezy związków wielkocząsteczkowych, środków leczniczych, toksykologii przemysłowej, przemysłu nieorganicznego, fizyki, fizyko-chemii, chemii analitycznej, inżynierii chemicznej itp., oto liczne kierunki, w których idą studia i prace Instytutu Chemicznego.

Dzieje powstania i działalność Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej wiążą się ściśle i nierozdzielnie z dziejami Instytutu Przemysłu Chemicznego, tej pierwszej chemicznej naukowo - badawczej placówki w Odrodzonej Polsce Ludowej.

Instytut Przemysłu Chemicznego dzięki swemu personelowi, coraz bardziej krystalizującej się organizacji wewnętrznej, nabytemu doświadczeniu i pozytywnemu dorobkowi stał się w 1948 roku trzonem, około którego wyrosła i na którym się oparła nowa organizacja, (Główny Instytut Chemii Przemysłowej) koordynująca i kierująca dziś działalnością naszych naukowo-badawczych placówek chemicznych.

Jego dzieje sięgają pierwszych dni lutego 1945 r. Taki obraz utrwała jedno ze sprawozdań Dyrektora Instytutu ś. p. prof. dra M. Świderka:

„Wówczas to bardzo nieliczna grupa pracowników Chemicznego Instytutu Badawczego zjawiała się na dawne miejsce

swjej pracy, dopiero co opuszczone przez oddziały SS, które zajmowały budynki i teren Instytutu przez czas okupacji. Aczkolwiek zastano budynki stojące na swych fundamentach, to stan ich był rozpaczliwy. Zarówno mury, jak i dachy były poważnie uszkodzone, otwory drzwi i okien ziały — prawie bez wyjątku — pustką, wewnętrzny stan budynków uragał wszelkim wyobrażeniom o porządku. Nie tylko aparatura i biblioteka, lecz wszystkie meble laboratoryjne zostały wywiezione, a instalacje gazu, wody i elektryczności kompletnie zdewastowane. Bezpośrednio przed wojną wykończony nowy gmach laboratoryjny został oprócz tego przebudowany i przystosowany do magazynowania zapasów wojskowych i prasy“.

Owa grupa pracowników z całym poświęceniem, nie szczędząc wysiłków i w najbardziej przykrych wprost warunkach podjęła pierwsze zadanie zabezpieczenia resztek majątku przed rozgrabieniem, czyściła z gruzu i śmiecia wnętrza budynków, doprowadzając je do stanu umożliwiającego pobyt i dalsze prace remontowe.

Znaczenie i konieczność odbudowy zniszczonej i rozgrabionej przez Niemców placówki, znajduje właściwą ocenę wśród sfer przemysłu. Z inicjatywy ówczesnego V. Ministra inż. Rumińskiego, Naczelnego Dyrektora Centralnego Zarządu prof. A. Zmaczyńskiego i prof. Politechniki Warszawskiej J. Zawadzkiego — zostają podjęte prace nad zorganizowaniem Instytutu Badawczego. Kierownictwo nad organizacją i odbudową — obejmuje w lipcu 1945 r. — prof. dr M. Świderek.

Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego bierze na siebie obowiązek finansowania i utrzymywania Instytutu, służąc swym aparatem organizacyjnym i wszelką pomocą. Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego — doceniając znaczenie tej nowej powstającej placówki — widzi w niej instytucję, która ma służyć nie tylko przemysłowi znajdującemu się pod jego kierownictwem, lecz również pokrewnym przemysłom chemicznym, podporządkowanym innym Centralnym Zarządom Przemysłu.

Zarządzenie Ministra Przemysłu z dnia 22.X.45 r. sankcjonuje utworzenie Instytutu Przemysłu Chemicznego w ówczesnym Ministerstwie Przemysłu. Treść zarządzenia jest ramo-

wa i pozostawia szczegóły organizacji i sposoby pracy do ustalenia w próbie warunków życiowych.

Organizowanie dalszych pracowni i ich wyposażenie opiera się początkowo na przypadkowych zakupach chemikalii, sprzętu i książek.

Właściwą podstawę zaopatrzenia pracowni stworzyła pomoc z laboratoriów przemysłowych.

Uzyskane z przydziału zdekompletowane obrabiarki pozwoliły na zorganizowanie prowizorycznego warsztatu mechanicznego, który po naprawie swych maszyn mógł przystąpić do reperacji i odnowienia uzyskanego sprzętu.

Przypadkowe odnalezienie przez prof. Estereichera — podczas rewindykacji urządzeń Wawelskich — czterdziestu paru skrzyń książek pochodzących z biblioteki dawnego Chemicznego Instytutu Badawczego, przyspieszyło odbudowę biblioteki.

Półroczny (na przełomie 1947/1948 r.) pobyt prof. dra M. Świderka zagranicą, dokąd wysłały go władze w uznaniu jego wartości zawodowych, celem umożliwienia mu zaopatrzenia się w protezę — został przez niego owocnie wykorzystany dla dobra Instytutu.

Kilkaset zakupionych niezbędnych aparatów, urządzeń, wzorcowych odczynników, najnowszych książek, wybitnie powiększyły możliwości pracy Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Do dnia dzisiejszego odremontowano 2 budynki dawnego Chemicznego Instytutu Badawczego z czynnymi pracowniami naukowymi, halę technologiczną, warsztaty, uporządkowano rozległe tereny, wykorzystane do celów aprowizacyjnych i społecznych, wybudowano stołówkę, świetlicę; zniszczone dawne szopy przerobiono na biura administracji, zorganizowano magazyny, tabor samochodowy.

Instytut Tworzyw Organicznych

Drugim Instytutem Specjalnym, powołanym do życia w sierpniu 1948 r., jest Instytut Tworzyw Organicznych. Został on powołany dla zadań i koordynacji prac badawczych z dziedziny tworzyw organicznych (masy plastyczne, lakiery, oleje, kleje), otoczenia opieką naukową tego przemysłu, wytyczenia kierunków jego celowego rozwoju. Posiada swą siedzibę przy Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej.

Zagadnienia fenoplastów, kauczuku, pochodnych krzemooorganicznych itp. są dziedzinami właściwymi dla prac tego Instytutu.

Filia na Śląsku

Zaawansowaną w rozwoju obok Instytutu Chemicznego jest również placówka badawcza, powołana do życia na Śląsku dla zaspakajania potrzeb przemysłu chemicznego położonego w tej części kraju. Jest nią Filia Instytutu Chemicznego.

Z uwagi na specjalne znaczenie i rolę tej placówki, omówimy ją szerzej.

Filia rozpoczęła swą działalność naukowo-badawczą w połowie 1948 roku. Projekt powstania takiej placówki na tutejszym terenie przemysłowym znalazł całkowite i jednoznaczne poparcie Zjednoczeń Przemysłowych, podległych C. Z. P. Ch. — na konferencji w Gliwicach dnia 21.XI.1946 r.

Wstępne prace organizacyjne Filii podjęte zostały w roku 1947.

Adaptacja budynku dla potrzeb placówki naukowo - badawczej wymagała gruntownych przeróbek wewnętrznych oraz założenia sieci wodnej, gazowej, próżniowej, wentylacyjnej, kanalizacyjnej, elektrycznej, oświetleniowej i siły, zmian podłóg itp. (Zadanie to przy szczupłości ówczesnych środków działania natury osobowej i finansowej było niełatwe).

W miarę posiadanych funduszy rozpoczęto i prowadzono roboty wstępne.

W roku 1948 organizowano niezbędny aparat administracyjny, kontynuowano prace organizacyjne i budowę nowej placówki w ramach przydzielonych funduszy budżetowych — konsumpcyjnych i inwestycyjnych.

Postęp prac pozwolił już w 1948 r. na zapoczątkowanie działalności n/Filii w działach: Analitycznym, Badawczym, Dokumentacji z Biblioteką i czytelnią.

Powołanie filii wynikało z potrzeb przemysłu chemicznego, chodziło tu w pierwszym rzędzie o:

- 1) stworzenie i zapewnienie tutejszemu przemysłowi, bezpośredniej i ścisłej współpracy Instytucji Naukowo - Badawczej,
- 2) zaoszczędzenie Przemysłowi Chemicznemu konieczności zakładania laboratoriów badawczych przy poszczególnych zjednoczeniach i zakładach pracy, zwłaszcza wobec tak bardzo i powszechnie odczuwanego

braku sił fachowych o kwalifikacjach naukowo - badawczych,

- 3) udostępnienie szerokim warstwom fachowców źródłowej literatury naukowej, przez odpowiednie zorganizowanie czytelni pism zagranicznych, biblioteki i dokumentacji.

Działalność Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej

Główny Instytut Chemii Przemysłowej — jak już wspominałem i jak to wynika z samej nazwy jego — współpracuje i obsługuje nie tylko przemysł chemiczny zarządzany przez Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego, lecz jest związany swymi zadaniami i współpracą z przemysłami pokrewnymi jak: skórzany, włókienniczy, tłuszczowy, mineralny, szklarski oraz instytucjami jak: Ministerstwo Komunikacji, Ministerstwo Leśnictwa, monopole, Instytut N. B. Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach, Instytut Badawczy, Budowlany i inne.

Opracowywanie nowych metod produkcji w skali laboratoryjnej i fabrycznej, usprawnienia, pomoc w opanowywaniu trudności produkcyjnych, studia nowoczesnych procesów technologicznych, prace badawcze, mające wykazać i wytyczyć nowe drogi rozwojowe naszego przemysłu, liczne prace analityczne rozpoznawcze, rozjemcze, ekspertyzy, opinie, działalność dokumentacyjna, bibliograficzna, wydawnicza, kierownictwo kilkuset osobowym personelem, zaopatrzenie materiałowe i administracyjne całości — oto obraz działalności Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Wymaga to dużego sztabu specjalistów z najróżniejszych dziedzin przemysłu, chemii, fizyki i technologii.

Instytut zapewnił sobie współpracę profesorów wyższych uczelni w rozwiązywaniu szeregu problemów, realizując tę współpracę w ramach prac zleconych przez tworzenie przy wyższych uczelniach pracowni Instytutowych oraz niekiedy przez unię personalną w kierownictwie naukowych komórek badawczych.

W ramach niniejszego referatu nie wystarcza miejsca dla przedstawienia wyników poszczególnych prac Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Obszerna tematyka nie tylko dla całego Instytutu, ale choćby nawet poszczególnych działów, przekracza ramy niniejszego artykułu.

Tematyka każdego działu byłaby aż nadto wystarczającym materiałem dla oddzielnego referatu. O różnorodności tematyki mówią liczebność i różnorodność utworzonych w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej działów naukowo - badawczych.

Niezwykle szybki rozwój i wyniki działalności Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej charakteryzują następujące dane zaczerpnięte ze sprawozdania Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej za rok 1948.

W roku tym wykonano w pracowniach G. I. Ch. ponad 100 prac badawczych, zgłoszono szereg patentów, wykonano kilka tysięcy analiz chemicznych i takąż ilość arkuszy fotokopii, udzielono około 200 opinii i ekspertyz.

Stan księgozbioru wyraża się liczbą 11.000 dzieł i około 500 roczników czasopism.

Stan zatrudnienia wynosi kilkaset osób w czym:

personel naukowo-techniczny stanowi	65,5%
„ administracyjny	18,5%
„ fizyczny	16,0%

Na personel naukowo - techniczny składają się następujące kategorie pracowników, podane w procentach w stosunku do całkowitego stanu zatrudnienia Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej:

profesorowie, doktorzy, inżynierowie łącznie ze współpracującymi (z wyższych uczelni)	19,5%
absolwenci wyższych uczelni	15,5%
pracownicy o średnim wykształceniu technicznym	8,0%
pracownicy o niższym wykształceniu zawodowym	7,5%
przyuczony personel fizyczny	15,0%

Razem 65,5%

Liczba więc personelu z wykształceniem akademickim, własnego i współpracującego (z wyższych uczelni) wynosi łącznie zaledwie 20% ogółu pracowników, a 29,5% pracowników grupy naukowo - technicznej.

Filia Instytutu dysponuje działem dokumentacji i obszerną biblioteką stale uzupełnianą.

Czytelnia dostępna szerokiemu ogółowi naukowo - technicznemu, umożliwia korzystanie z czasopism fachowych krajowych i zagranicznych oraz biblioteki.

Czynna pracownia fotokopii już od szeregu miesięcy wykonuje zamówienia przemysłu, wyższych uczelni i innych instytucji.

Rozpoczęte w ubiegłym roku prace spisowe nad utworzeniem centralnego spisu dzieł chemicznych w głównych bibliotekach naukowych w Polsce, są w pełnym toku. Skatalogowano ponad 16.000 pozycji w bibliotekach Śląska, Łodzi i Krakowa. Dalsze prace spisowe obejmują biblioteki Wrocławia, Poznania i Gdańska.

Dotychczasowy dorobek Działu Dokumentacji w dziedzinie bibliografii wyraża się w opracowywaniu i ogłoszeniu drukiem w Biuletynie Bibliograficznym (na łamach „Przeglądu Chemicznego”) około 1.500 pozycji bibliograficznych.

Jak wiadomo akcja dokumentacyjna ześrodkowuje się obecnie w Centrum Dokumentacji Naukowo - Technicznej.

Instytut już w najbliższym czasie rozpocznie bibliografowanie dokumentów chemii zgodnie z wytycznymi Centrum. Oddział Wydawniczy Działu Dokumentacji przystąpił w roku bieżącym do ogłaszania drukiem prac wykonywanych w G. I. Ch. w ramach czasopisma „Przemysł Chemiczny” oraz w specjalnych biuletynach.

Działy Analityczne Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej spełniają swe zadania w następującym zakresie:

Wykonywanie kontrolnych analiz niektórych produktów chemicznych przeznaczonych na eksport i surowców importowych. Udzielanie opinii i przeprowadzanie ekspertyzy niektórych artykułów zakupywanych przez Centralę Zaopatrzenia materiałowego dla przemysłu chemicznego.

Opracowanie, sprawdzanie i opiniowanie metod analitycznych dla laboratoriów zakładów przemysłowych.

Działy Badawcze Instytutów Specjalnych pracą swą związane są z przemysłem, ze zjednoczeniami i zakładami pracy. W większości wypadków praca ta polega na rozwiązywaniu zagadnień dyktowanych potrzebami chwili.

Są to:

- 1) ekspertyzy i teoretyczne opracowania problemów zleconych przez przemysł,
- 2) opracowanie dla przemysłu nowych produkcji artykułów wytwarzanych dotychczas w niedostatecznej ilości, lub importo-

wanych, a to w oparciu o surowce krajowe i odpadki naszego przemysłu, bądź o remanenty,

- 3) opracowanie nowych sprawniejszych metod.

Wszystko to w skali laboratoryjnej i półtechnicznej.

- 4) Opracowanie usprawnień produkcji w zakładach przemysłowych.

Polega ono na tym, że personel naukowy Instytutów i Filii dokonuje obserwacji i studiów procesów produkcyjnych bezpośrednio w zakładach pracy.

Na podstawie poczynionych tam pomiarów kontrolnych pobieranych prób w odpowiednich ogniach ciągu fabrykacyjnego studiów i uzupełniających doświadczeń w Instytucie i w ruchu w samej fabryce, przedstawia zakładowi pracy sposoby racjonalizacji i usprawnień produkcji, tak pod względem wydajności jak i jakości.

Ten rodzaj współpracy z przemysłem w ramach tzw. pomocy doraźnej winien oddać poważne usługi przemysłowi naszemu na drodze usprawnień i racjonalizacji procesów produkcji, zwłaszcza wobec niedostatecznej ilościowo i jakościowo obsady technicznej naszych fabryk. Pierwsze prace i ich wyniki zostały powitane przez przemysł z zadowoleniem. Na skutek tego postanowiono w ramach Planu 6-letniego stworzyć drużyny pomocy doraźnej Instytutu dla przemysłu.

Powyższy zakres działania naukowo - badawczego Instytutów uzupełnia Dział Techniczny ze swoimi warsztatami: mechanicznym, elektro-technicznym, stolarskim i szklarskim. Dział techniczny zaspokaja potrzeby działów naukowo - badawczych, jeśli chodzi o urządzenia i aparaturę.

Uzupełnieniem działalności naukowo-badawczej placówek Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej jest akcja szkoleniowa. Ma ona na celu pogłębienie i rozszerzenie zakresu wiadomości personelu. Osiąga się to przez wykłady, referaty poszczególnych dziedzin nauki, kursy języków obcych, kursy praktyczne dla opanowania i pogłębienia pewnych umiejętności specjalnych, wykłady z dziedziny społeczno - politycznej itp.

Główny Instytut Chemii Przemysłowej w planie 6-letnim

Nowy okres szerokiej rozbudowy naszego życia gospodarczego i przemysłowego w ramach Planu 6-letniego jest źródłem nowych poważnych zadań dla Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

W Planie tym ma być powiększona prawie 2,5 krotnie wytwórczość naszego kraju, a 3 krotnie przemysłu chemicznego, w stosunku do roku 1949.

Osiągnięć to drogą usprawnienia istniejących i uruchomieniem nowych możliwości produkcyjnych.

Ponieważ rozwój Instytutu musi stale wyprzedzać rozwój przemysłu, Władze Nadzórne, doceniając rolę pracy naukowo-badawczej w tym względzie, powiększyły już na rok 1950 etaty osobowe Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej o 50% i w takim stosunku zwiększają

fundusze inwestycyjne na jego rozbudowę. W ramach przyznanych kredytów inwestycyjnych ma stanąć szereg budynków specjalnych: Technologii Przemysłu Nieorganicznego, Technologii Przemysłu Organicznego, Chemii Fizycznej, Analitycznej, laboratorium technologiczne wysokich ciśnień oraz kotłownia i nowe duże warsztaty.

Na tle smutnego obrazu z roku 1945, lat trudnej, nieustępliwej walki i wysiłków, którym przodowała garstka entuzjastów pracy, pełnych poświęcenia i szlachetnego uporu ze zmarłym prof. dr Świderkiem na czele — tym wyraźniej zarysowuje się dzisiejszy Główny Instytut Chemii Przemysłowej i jego linia rozwojowa w latach 1950—55.

Summary

The history of the development of the Central Institute of Chemical Industrial Research in 1945—1950 is presented.

Przegląd piśmiennictwa

Kinetyka estryfikacji z organicznymi wymiennikami jonów jako katalizatorami

Ch. L. Levesque i A. M. Craig
Ind. and Eng. Chem. 40,96, (1948).
S 3, t 2, w 4.

Zbadano kinetykę estryfikacji butanolu i kwasu olejowego w obecności żywicy fenolowo-formaldehidowo-sulfonowej jako katalizatora. Stwierdzono, iż reakcja jest drugiego rzędu po zakończeniu początkowego wolniejszego okresu. Stała szybkości reakcji obliczona na jednostkę masy reagentów jest wprost proporcjonalna do powierzchni katalizatora. S. C.

Doświadczalna instalacja krakowania wobec fluidyzowanego katalizatora

R. P. Trainer, N. W. Aleksander, F. Kunreuther.
Ind. and Eng. Chem. 40,175 (1948).
S 8, r 7, f 1, t 1.

Podano opis powyższej instalacji, opis aparatury kontrolnej i pomiarowej oraz dane mechaniczne ważniejszych części urządzenia. Opisano przebieg procesu, metodę analizy katalizatora i produktów. Podano wnioski z przeprowadzonych prób krakowania. S. C.

Powstawanie furfuralu i jego własności

A. P. Dunlop.
Ind. and Eng. Chem. 40,204, (1948).
S 6, t 2, r 5, w 3.

Przedyskutowano krótko kinetykę powstawania furfuralu z ksylozy wobec HCl jako katalizatora. Opisano własności chemiczne furfuralu ze szczególnym uwzględnieniem jego autooksydacji. S. C.

Katalityczne uwodornianie związków furanu

B. H. Wojcik.
Ind. and Eng. Chem. 40,210 (1948).
S 7, t 6.

Opisano krótko historię katalitycznego wysokociśnieniowego uwodorniania. Podano przegląd literatury, dotyczącej uwodorniania furanu i furfuralu. Przytoczono wyniki uwodorniania furfuralu do alkoholi furfurylowego i czterowodorofurfurylowego w skali półtechnicznej. S. C.

Półprodukty otrzymywane z furfuralu

O. W. Cass.
Ind. and Eng. Chem. 40,216 (1948).
S 4, r 5.

Podano przegląd reakcji dwóch półproduktów otrzymywanych z furfuralu: czterowodorofuranu i dwuwodoropyranu. Opisano szereg reakcji, m. in. uwodornianie, utlenianie, odwodnianie, chlorowanie, polimeryzację, pyrolizę.

Kinetyka cyklizacji cytralu i cytronelalu w obecności kwasów jako katalizatorów

Ch. C. Price, M. L. Dickman.
Ind. and Eng. Chem. 40,257, (1948).
S 5, w 7, t 2.

Zbadano kinetykę przemiany cytralu i cytronelalu w rozcieńczonych wodnych roztworach kwasów. Określono rząd reakcji i wpływ stężenia kwasu. Stwierdzono, iż zachodzi tu proces cyklizacji. S. C.

Czas kontaktu w reaktorach o przepływie ciągłym dla reagentów zmieniających swoją objętość

S. R. Brinkley, Jr.

Ind. and Eng. Chem. 40, 303, (1948).

S 4, w 4.

Opisano metodę obliczania czasu kontaktu gazów z katalizatorem w systemach reakcyjnych o przepływie ciągłym w wypadku, gdy gazy podczas reakcji zmieniają swoją objętość. Podano sposób określania czasu kontaktu w reakcjach, dla których nie znamy prawa przepływu gazów.

S. C.

Acetylacja tiofenu metodą ciągłą

J. Kellett, H. E. Rasmussen.

Ind. and Eng. Chem. 40, 384, (1948).

S 6, r 3, t 4, w 6.

Proces acetylacji tiofenu przy pomocy bezwodnika octowego zachodzi w temp. 50 — 200°C wobec katalizatorów. Zbadano katalizator, zawierający SiO_2 i Al_2O_3 promotorowany kwasem fosforowym, oraz sam kwas fosforowy jako katalizator jednorodny. Opisano metodykę pracy i podano osiągnięte wyniki.

S. C.

Uwodnianie tlenku etylenu w fazie gazowej

R. R. Cartmell, J. R. Galloway, R. W. Olson, J. M. Smith.

Ind. and Eng. Chem. 40, 389 (1948).

S 4, t 2, w 2, r 2.

Jedną z metod otrzymywania glikolu etylowego polega na utlenianiu etylenu do tlenku etylenu i następnie uwodnianie tego ostatniego w fazie ciekłej do glikolu. Celem referowanej pracy było zbadanie możliwości uwodniania tlenku etylenu w fazie gazowej metodą kontaktową. Stwierdzono, że w tym wypadku dobrym kontaktem jest tlenek srebra. Ponieważ jest to katalizator stosowany już przy utlenianiu etylenu, wyłania się możliwość przeprowadzenia całego procesu w jednym stadium.

S. C.

Katalityczne utlenianie amoniaku do podtlenku azotu

K. A. Kobe, P. D. Hosman.

Ind. and Eng. Chem. 40, 397 (1948).

S 3, w 4, t 1.

W skali laboratoryjnej przeprowadzono próby utleniania amoniaku tlenem w fazie gazowej nad katalizatorem, składającym się z tlenków manganu i bizmutu. Wydajność otrzymanego podtlenku azotu wynosi 71%. Opisano metodykę pracy i podano wyniki.

S. C.

Otrzymywanie 2-metylofuranu przez uwodornianie furfura'u w fazie gazowej

L. W. Burnette, J. B. Johns, R. F. Holdren, R. M. Hixon.

Ind. and Eng. Chem. 40, 502 (1948).

S 4, t 3, r 2, w 1.

Proces przeprowadzano w skali laboratoryjnej i półtechnicznej. Zbadano szereg katalizatorów i nośników. Przy uwodornianiu pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 200 — 300°C otrzymano w skali laboratoryjnej wydajność 2-metylofuranu, dochodzącą do 90—95%, a w skali półtechnicznej nieco niższą.

S. C.

Wytrzymałość cieplna katalizatora molibdenowo-glinowego, przyspieszającego reakcję cyklizacji i odwodorniania

A. S. Russel, J. J. Stokes Jr.

Ind. and Eng. Chem. 40, 520 (1948).

S 5, w 6.

Katalizator molibdenowo-glinowy ogrzewano przy przepływie powietrza do temperatury kilkuset stopni C, a następnie badano jego aktywność w reakcji cyklizacji i odwodorniania n-heptanu do toluenu. Stwierdzono, iż katalizator ten był najaktywniejszy w temp. 600 — 700°C. Zbadano też wpływ zawartości molibdenu w katalizatorze na jego wytrzymałość cieplną.

S. C.

Otrzymywanie gazu do syntezy przez katalityczny rozkład metanolu

H. S. Seelig, P. F. Marschner.

Ind. and Eng. Chem. 40, 583, (1948).

S 4, r 2, t 3, w 1.

Opisano prostą i łatwą metodę otrzymywania gazu, zawierającego wodór i tlenek węgla w stosunku 2:1. Gaz ten otrzymuje się przez katalityczny rozkład metanolu i zawiera on jedynie nieznaczne ślady CO_2 , węglowodorów i węgla. Metodę można stosować wszędzie tam, gdzie potrzebne są stosunkowo małe ilości gazu do syntezy o wyżej podanym stosunku wodoru do tlenku węgla.

S. C.

Otrzymywanie gazu do syntezy benzyny

R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Bennet Jr., H. M. Baugh.

Ind. and Eng. Chem. 40, 620, (1948).

S 7, w 5, t 4.

Zbadano możliwości otrzymywania z metanu lub propanu, pary wodnej i dwutlenku węgla gazu do syntezy benzyny. Opracowano metodę otrzymywania gazu o żądanym stosunku wodoru do tlenku węgla w granicach od 3 do 0,5. Skład otrzymywanego gazu reguluje skład substratów. Proces przeprowadza się w obecności katalizatora niklowego.

S. C.

Katalizatory przy syntezie węglowodorów

C. H. Riesz, F. Lister, L. G. Smith, V. J. Komarewsky.

Ind. and Eng. Chem. 40, 718, (1948).

S 5, t 6, w 6, r 1.

Katalizatory przy syntezie węglowodorów winny wykazywać dwa rodzaje własności: uwodorniające i polimeryzujące. Zbadano szereg katalizatorów dwuskładnikowych, w których jeden składnik posiadał własności uwodorniające, drugi — polimeryzujące. Opisano metodykę pracy, sposób przygotowania katalizatorów, metodę analizy produktów oraz osiągnięte wyniki.

S. C.

Chemia acetylenu

W. E. Hanford, D. L. Fuller.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1171, (1948).

S 7, t 4, r 3, w 2.

Autorowie omawiają sposób postępowania ze sprężonym acetylenem oraz kontaktowe reakcje acetylenu

z alkoholem, związkami nienasyconymi, tlenkiem węgla i polimeryzację acetyleny do cyklooktateenu.

S. C.

Bezpośrednia interstryfikacja w glicerydach

E. W. Eckey.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1183 (1948).

S 8, t 8, w 4.

Interstryfikacją autor nazywa reakcję wymiany rodników między estrem i alkoholem, estrem i kwasem lub między dwoma estrami. Reakcje te przebiegają wobec katalizatorów, którymi są alkohole sodu. Podano wyniki doświadczeń dla glicerydów.

S. C.

Aktywowany boksyt jako katalizator przy polimeryzacji butylenu i jego izomerów

H. Heinemann, W. A. La Lande Jr., W. S. W. McCarter.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1224, (1948).

S 3, t 7, w 2.

Aktywność boksytu wzrasta wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia i temperatury aktywacji, aż do ok. 800°C. Selektowna polimeryzacja izobutylenu z mieszaniny izomerów jest możliwa w temp. 200 — 300°C. Polimeryzacja mieszaniny butanów i butylenów przebiega pod ciśnieniem 20 — 35 atm.

S. C.

Wpływ katalizatorów na uwodornianie węgla

M. Pelipetz, E. M. Kuhn, S. Friedman, H. H. Storch.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1259 (1948).

S 6, t 11, w 10.

W procesie uwodorniania węgla wytwarzają się niepożądane substancje asfaltowe. Zbadano szereg katalizatorów w poszukiwaniu kontaktu obniżającego zawartość ciał asfaltowych w produktach reakcji. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty dają katalizatory cynkowo-antymonowe oraz cynowo-cynkowo-antymonowe. Zbadano również wpływ rozpuszczalnika.

S. C.

Otrzymywanie 2,3-dwumetylobutanu przez alkirowanie

R. B. Thompson, J. A. Chenicek.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1265, (1948).

S 5, t 3, r 1, w 1.

2,3-dwumetylobutan otrzymuje się przez alkirowanie izobutanu przy pomocy etylenu wobec ciekłego chlorku glinu jako katalizatora i chlorku etylu jako promotora. Opisano aparaturę, metodykę pracy oraz podano wyniki doświadczeń.

S. C.

Otrzymywanie wysokocetanowego paliwa do silników Diesla przez uwodornianie

J. A. Tilton, W. M. Smith, W. G. Hockberger.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1269, (1948).

S 5, t 6, w 3.

Liczba cetanowa jest miarą łatwości zapłonu paliwa do silników Diesla. Autorowie podają metody otrzymywania olejów o wysokiej liczbie cetanowej z różnych surowców przez uwodornianie oraz krakowanie katalityczne lub termiczne.

S. C.

Oksynitrowanie benzenu do kwasu pikrynowego

E. E. Aristoff, J. G. Breckenridge, W. J. Chute, D. C. Downing, G. J. Janz, A. G. Keenan, W. G. Mac Elhinney, R. R. Mc Laughlin, G. S. Myers, J. H. Robertson, O. J. Schierholz, G. F. Wright.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1281 (1948).

S 10, r 3, f 3, w 1, t 2.

Autorowie podają metodykę pracy i analizy oraz wyniki doświadczeń przeprowadzonych na skalę laboratoryjną w aparaturze szklanej, a następnie na większą skalę — w metalowej. Jako katalizator służyły sole rtęci.

S. C.

Ftalan dwubutyłowy. Szybkość reakcji estryfikacji katalitycznej

S. Berman, A. A. Melnychuk, D. F. Othmer.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1312 (1948).

S 8, t 7, w 9.

Zbadano kinetykę estryfikacji bezwodnika ftalowego przy pomocy alkoholu butylowego wobec kwasu siarkowego jako katalizatora. Reakcja przebiega w dwóch stadiach: 1) — do ftalanu butylu i 2) — od ftalanu butylu do ftalanu dwubutyłowego. W pierwszym stadium szybkość reakcji jest bardzo znaczna, zbadano dokładnie stadium drugie, ujmując kinetykę reakcji we wzory matematyczne.

S. C.

Przemiany węglowodorów w wysokich temperaturach i pod wysokimi ciśnieniami

E. A. Kelso, J. A. Snyder.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1332 (1948).

S 5, f 2, r 1, t 1.

Opisano instalację doświadczalną do badania przemian węglowodorów w wysokich temperaturach pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatorów. W instalacji tej można badać takie procesy jak polimeryzacja, alkirowanie, aromatyzacja, izomeryzacja itd.

S. C.

Kontaktowy kwas siarkowy z siarki

M. L. Kastens, J. C. Hutchison.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1340 (1948).

S 10, f 6, r 5, t 5, w 3.

Autorowie podają przegląd najnowszych zdobyczy w dziedzinie otrzymywania kwasu siarkowego metodą kontaktową.

S. C.

Rozpuszczanie i uwodornianie węgla

M. Orchin, H. H. Storch.

Ind. and Eng. Chem. 40, 1385 (1948).

S 5, t 6, w 4.

Badano rozpuszczanie węgla i uwodornianie go przy pomocy wodoru pod wysokim ciśnieniem wobec katalizatorów. Jako katalizator służył siarczek cyny z chlorkiem amonu. Określono zależność stopnia upłynienia węgla od katalizatora i rozpuszczalnika.

S. C.

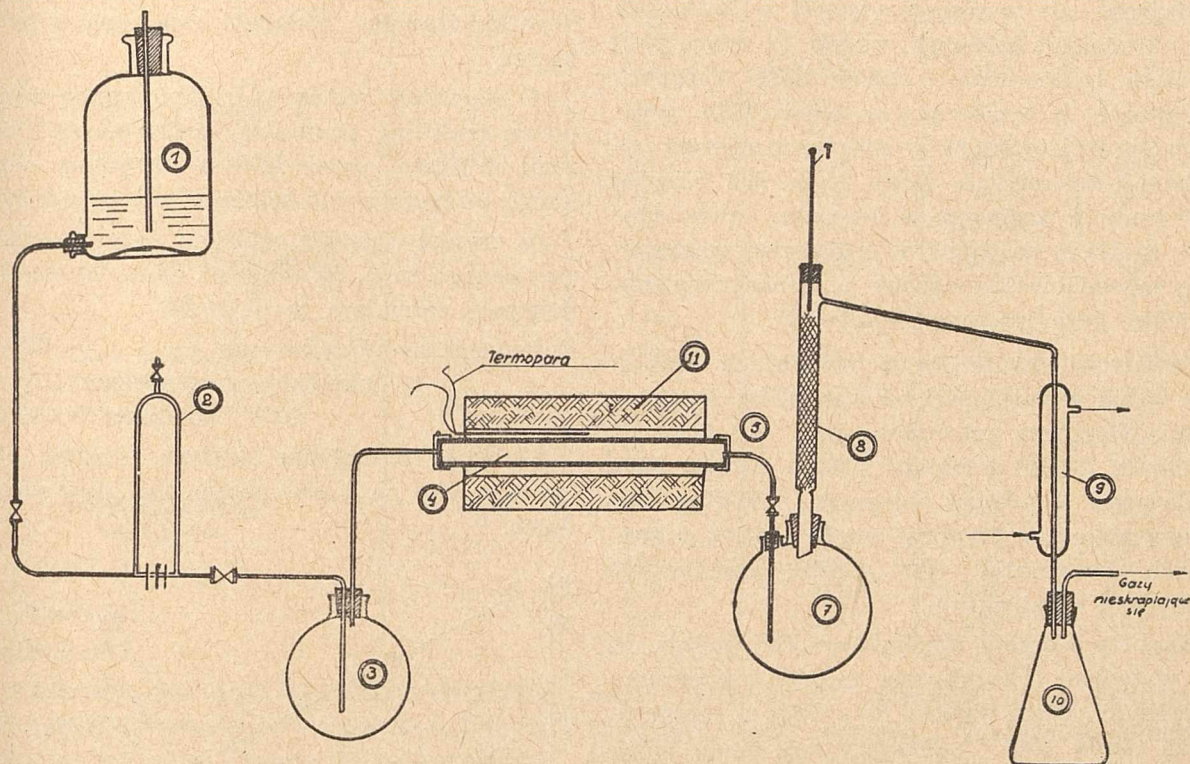
BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Otrzymywanie dwufenylu

S. Chudzyński

Znany od blisko stu lat (1862 r.), dwufenyl otrzymuje się przeważnie przez pirolizę benzen w temperaturze 750 — 850°. Istnieje kilka

Pary nieprzereagowanego benzen i ciekłych produktów reakcji wykrapłają się w chłodnicy spiralnej 9, podczas gdy nieskrapające się ga-



Rys. 1.

typów urządzeń do przeprowadzania pirolizy. W naszej pracy posługiwaliśmy się aparaturą (rys. 1), składającą się ze zbiornika benzen 1, fleometru 2 i parownika miedzianego 3, do którego wkraplano benzen w takiej ilości, aby całość momentalnie odparowywała. Komorę pirolityczną 4 stanowiła rura żelazna 110 cm długości, o średnicy 2,6 cm, ogrzewana w piecu elektrycznym 11 długości 1 m. Z komory pirolitycznej pary przechodzą przez miedzianą chłodnicę powietrzną 5 do kolby dwulitrowej 7, ogrzewanej na łaźni wodnej, z której benzen odpędza się w sposób ciągły przez deflegmator Vigreux 8, produkty zaś reakcji zostają w kolbie i są okresowo odbierane.

zy: wodór i pewną ilość lotnych węglowodorów odprowadza się z odbieralnika benzen 10 na zewnątrz.

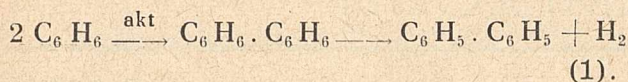
W naszej pracy wydajności podajemy w odniesieniu do dwufenylu technicznego o temperaturze topnienia 68 — 69,5°, wolnego od wielofenyli.

Części metalowe łączono nakrętkami z uszczelnieniem kulkowym lub z krążka miękkiej miedzi. Metal ze szkłem łączono do styku za pomocą kołnierza korkowego, uszczelnionego kitem nylonowym.

Temperaturę mierzono termoparą, umieszczoną w piecu obok reaktora.

Według przyjętych poglądów podczas pirolizy benzen zachodzi najpierw jego aktywacja wskutek kontaktu z rozżarzonymi ciałami sta-

lymi, głównie metalami np. ściankami reaktora; cząsteczki aktywne polimeryzują się, następnie zaś ulegają odwodornieniu na dwufenyl:



Reakcja w warunkach normalnych rozpoczyna się w temperaturze 550°, pod ciśnieniem zwiększonym już w 300°.

Reakcję katalizują metale, węgiel, pumeks i porcelana — szkło nie wywiera wpływu (4).

Zmiana temperatury nie tylko wpływa na wydajność, ale w mniejszym lub w większym stopniu zmienia kierunek reakcji. W miarę podnoszenia temperatury, rośnie ilość wyższych wielofenyli, w temperaturze około 925° pojawiają się węglowodory aromatyczne szeregu naftalenu i fenantrenu, przy czym już poniżej 950° reakcja przebiega w kierunku daleko idącego rozkładu na węgiel i najprostsze węglowodory łańcuchowe, nasycone i nienasycone np. etan lub butadien, oraz wodór (2).

Zawartość dwufenylu w produktach reakcji jest różna w zależności od warunków jej przebiegu. Niektórzy autorowie jak np. Schmidt i Schultz (1880) i Olgati (1894) podają 70% wydajności w jednym obiegu (4). Według literatury patentowej wynosi ona 8—12% w granicach temperatur 650—800°, ewentualnie z użyciem katalizatora.

Raporty Komisji Międzyzaliczkiej podają, że w wytwórni Leverkusen stopień przemiany w jednym obiegu wynosił 8—15% w temperaturze około 800°, całkowity zaś około 90%, przy czym czwartą część produktu stanowiły wielofenyle.

W ostatnim 20 leciu w związku ze wzrostem produkcji dwufenylu wyłoniło się zagadnienie podniesienia jego wydajności. Można dążyć do tego celu bądź zwiększając ogólny stopień przemiany benzenu, bądź też przesuwając równowagę między produktami reakcji na korzyść dwufenylu.

Powstawanie wyższych homologów dwufenylu zmniejsza się pod wpływem pary wodnej (4,6). Wysuwane są propozycje stosowania innych gazów: azotu, CO₂, CH₄ (1).

Obecność lotnych związków siarki, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych hamuje bieg reakcji ubocznych, powodujących zniszczenie pierścienia i tworzenie się węglowodorów łańcuchowych. Walka z tym typem procesu jest

o tyle ważna, że w wyniku rozpadu pierścienia powstaje węgiel w postaci koksu, zatykającego przewody (7, 8). Zapobiegać powstawaniu węgla ma również zresztą dodatek szeregu ciał stałych, nie zawierających siarki (CoS, NiCl₂, K₂Cr₂(SO₄)₄, CuS; As, Sb, SbCl₃, Sb₂S₅, Sn, MoSx itd.) (3).

Ogólny stopień przemiany benzenu powinno podwyższyć dodanie do benzenu organicznych związków tlenu: alkoholi, aldehydów, kwasów, estrów itp. (9).

Praca nasza miała na celu zbadanie wpływu dodatku etanolu. Składała się ona z dwóch części.

W pierwszej, wstępnej badano wpływ wypełnienia reaktora, prowadząc próby pirolizy benzenu w pustej rurze żelaznej, a potem napelnionej pumeksem lub ścinkami blachy niklowej.

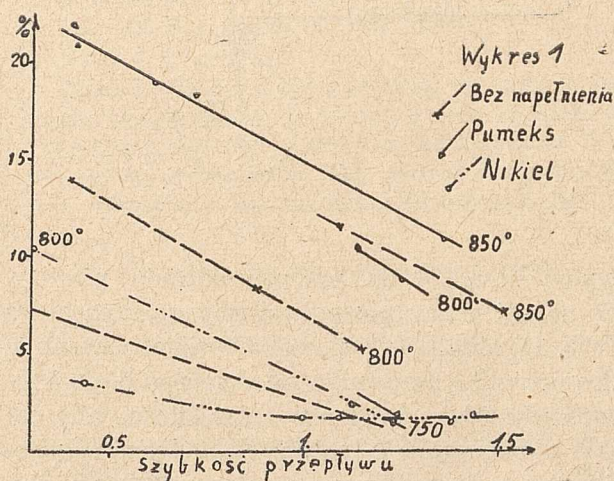
Za czynną objętość reaktora przyjęto obszar czerwonego żaru, na długości około 90 cm. Napelnienie zmniejsza tę objętość:

Pojemność reaktora pustego 475 cm³

„ „ napelnionego pumeksem 275 cm³

„ „ „ ścinkami Ni 443 cm³

Szybkość przepływu ciekłego benzenu obliczano w cm³ na 1 cm³ pojemności rury na godzinę.



Załączone, tablica 1 i wykres 1 ilustrują przebieg procesów.

Widzimy z nich, że wydajność dwufenylu zależy od szybkości przepływu par (od czasu styku), od temperatury i rodzaju kontaktu.

Nikiel okazał się katalizatorem gorszym niż żelazo, zarówno w temperaturze 750°, jak i 800°.

T a b l i c a 1
Wydażność dwufenyłu na różnych napełnieniach

Nr doś- wadczenia	Wypełnienie	Temperatura	Szybkość prze- pływu benzenu cm ³	Zużycie benzenu g	Wydażność	
			h. cm ³ poj. reaktora		g	%
1	rura bez napełnienia	750°	0,30	288	20,8	7,22
2		"	0,90	592	17,45	3,12
3		"	1,21	984	10,95	1,14
1	rura wypełniona niklem	"	0,44	640	21,6	3,38
2		"	1,0	850	14,7	1,73
3		"	1,09	810	15,15	1,8
4		"	1,44	920	16,7	1,81
1	rura wypełniona pumeksem	"	1,24	1500	27	1,8
4	rura bez napełnienia	800°	0,4	640	89,17	13,9
5		"	0,87	585	49,54	8,3
6		"	1,15	800	40,13	5,12
5	rura wypełniona niklem	"	0,27	385	40,7	10,6
6		"	1,13	800	18,6	2,32
7		"	1,23	945	14,45	1,53
2	rura wypełniona pumeksem	"	1,25	960	85	8,85
1	rura bez napełnienia	850°	1,09	1160	135	11,6
2		"	1,19	1240	105	8,47
3		"	1,52	1215	90	7,4
4	rura wypełniona pumeksem	"	0,4	480	105	22
5		"	0,41	360	75	20,8
6		"	0,61	640	122	19,—
7		"	0,72	840	154	18,3
8		"	1,36	1200	131	10,9

Przyczyną tego jest jego rozkładowe działanie, powodujące powstawanie bardzo dużej ilości produktów gazowych i węgla. W temperaturze 850° rozpad był tak gwałtowny, że w ciągu niespełna 10 min. komora pirolityczna została zatkana koksem.

Przy użyciu pumeksu otrzymuje się wyższy stopień przemiany niż bez wypełnienia. Przy tym jednak na tyle zmniejsza się pojemność reaktora, że pociąga to za sobą spadek sprawności aparatu (wykres 3).

Z tej przyczyny w drugiej serii doświadczeń posługiwaliśmy się reaktorem nienapełnionym.

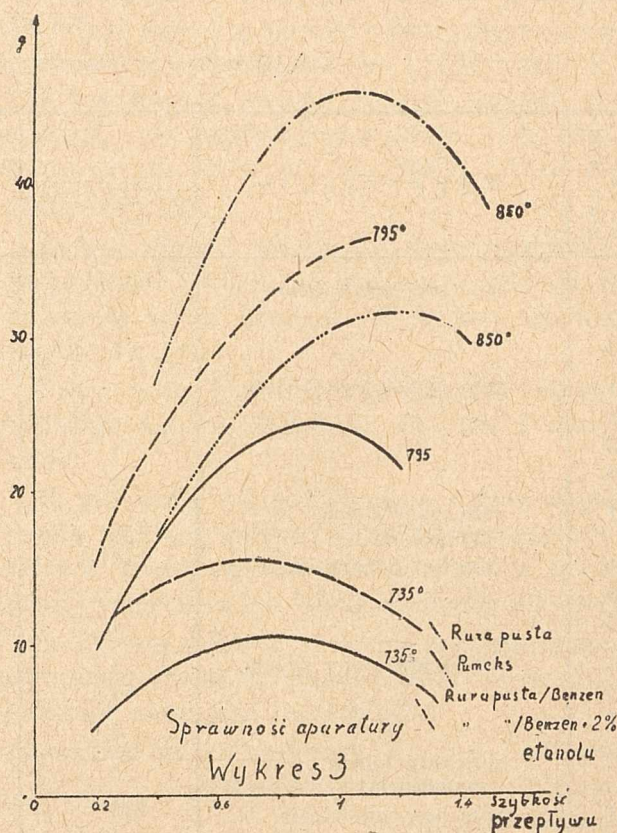
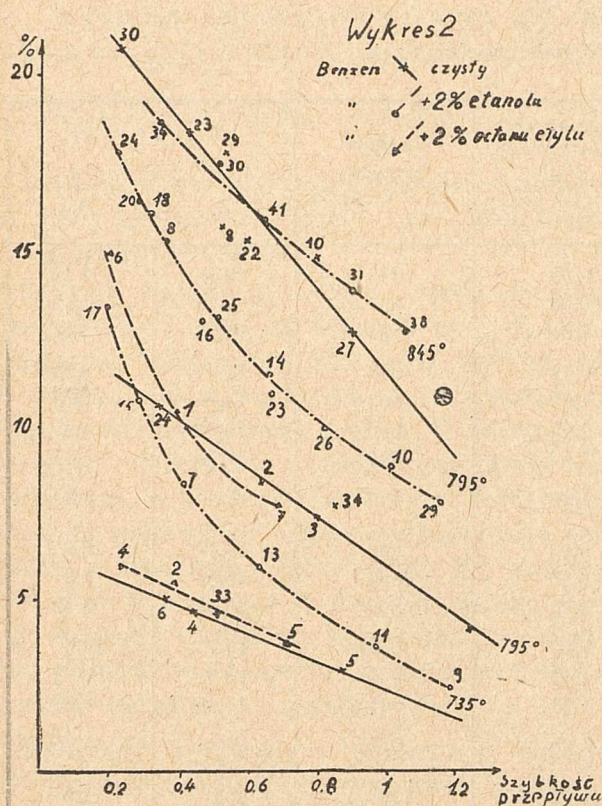
Tablica 2 i 3 oraz wykres 2 przedstawiają otrzymane wyniki. W tablicy 2 są zebrane dane, dotyczące prób kontrolnych, t. j. wydajności dwufenyłu z czystego benzenu w zależności od temperatury i szybkości przepływu.

Wyniki piroliz mieszanki benzenu z dwoma procentami etanolu są ujęte w tablicy 3. Porów-

nanie (wykres 2) wykazuje nieco odmienny charakter tego procesu. Wydajność prędkiej wzrasta w miarę zmniejszania szybkości przepływu, nie dając się już ująć w postaci zależności wyrażonej linią prostą.

Podwyższenie wydajności zaznacza się wyraźniej w niższych temperaturach (735°), podczas gdy w 850° jest bliskie zera. W najkorzystniejszym przypadku (735°, przepływ 0,18) wynosi ona około 150% w stosunku do wydajności poprzedniej.

Ciekawe zjawisko zaobserwowano podczas pierwszych prób. Temperaturę w piecu mierzone 2 termoparami, umieszczonymi na powierzchni reaktora w różnych odległościach od czoła pieca (17,5 i 30 cm — patrz rysunek). Wskazywały one różne temperatury, wyższą w głębi pieca. Gdy zamiast benzenu czystego wprowadzono jego mieszanę z alkoholem, różnica ta wzrosła wskutek podwyższenia się temperatury bliżej środka długości pieca. Doświadczeń takich wykonano sześć, zawsze z tym



T a b l i c a 2

Piroliza benzenu bez domieszek. Cechowanie pieca

Numer doświadczenia	Temperatura	Szybkość przepływu benzenu		czas pracy godz.	zużycie benzenu g	Wydajność dwufenylu	
		cm ³ /h	cm ³ benz./ h. cm ³ pojem- ności reaktora			g	%
4	735°	215	0.45	4..	757	34	4,49
5	"	425	0.89	4..	1496	42	2,81
6	"	175	0.37	4..	616	30	4,87
33	"	244	0.51	405	880	41	4,64
2	790°	300	0.63	2..	528	43	8,15
3	"	377	0.79	3..	994	70	7,14
24	"	159	0.33	4..	559	58	10,38
26	"	587	1.24	405	2116	87	4,11
34	"	406	0.85	135	572	44	7,69
8	815°	248	0.52	230	546	85.5	15,63
10	"	374	0.79	230	823	121	14,7
22	"	279	0.59	4..	981	149	15,2
23	"	197	0.42	330	603	111	18,41
27	"	421	0.89	345	1390	173	12,45
29	"	254	0.53	340	818	145	17,73
30	"	103	0.22	430	409	84	20,57

samym rezultatem. Gdy sprawdzono powtórnie wskazania termopar podczas jałowego biegu pie-

ca oraz podczas pirolizy czystego benzenu, różnica temperatur pozostała na poprzednim poziomie (Tabl. 4).

Zaznacza się tu egzotermiczny charakter reakcji. W dalszych doświadczeniach utrzymywano temperaturę na poziomie prób kontrolnych, regulując je wskazaniem głębszej termopary (wyniki przytoczonych sześciu doświadczeń nie są zamieszczone w tablicy 3).

Próby z innymi stężeniami etanolu (1,3 i 5%) dały wyniki gorsze. Podobnie słabszy wpływ wywierają fuzle. Metanol praktycznie nie wykazuje żadnego działania.

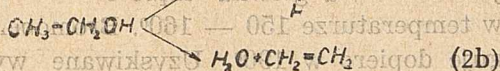
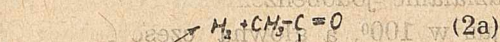
Aldehyd octowy, z którym przeprowadzono trzy doświadczenia, dał rezultaty niejasne. Dość natomiast ciekawie wypadły doświadczenia z octanem etylu. Zaobserwowano wyraźny i prawidłowy związek między wydajnością, temperaturą i szybkością przepływu oraz pewne podwyższenie wydajności w temperaturze około 800° w zakresie mniejszych szybkości. W temperaturach niższych oraz przy większych szybkościach wydajność niemal nie ulega zmianie.

T a b l i c a 3
Piroliza benzenu + 2% etanolu

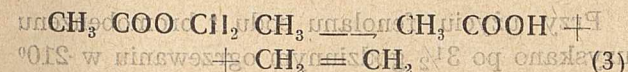
Numer doświadczenia	Jakość benzenu	Temperatura	Szybkość przepływu benzenu		Czas pracy godz.	Zużycie benzenu g	Wydajność dwufenylnu	
			cm ³ /h	cm ³ . benz h cm ³ po jemności reaktora			g	% %
7	Benzen technicz.	740–50°	193	0,41	4..	665	55	8,27
9	świeży	"	565	1,19	4..	1949	48	2,46
11	"	"	462	0,97	4..	1595	56,5	3,54
13	"	"	304	0,64	405	1074	64	5,96
15	Benzen używany	"	135	0,28	4..	466	49,5	10,62
17	"	"	84	0,18	330	255	34,1	13,38
8	Benzen technicz.	790–800°	172	0,36	3..	444	68	15,31
10	świeży	"	478	1,01	4..	1647	146,5	8,80
14	"	"	311	0,66	4..	1074	123,5	11,45
16	Benzen używany	"	220	0,46	4..	759	98,5	12,98
18	"	"	152	0,32	4..	526	81,4	16,04
20	"	"	134	0,28	4..	462	75,8	16,33
23	"	"	320	0,67	330	966	105	10,81
24	"	"	106	0,22	4..	366,5	65,5	17,87
25	"	"	244	0,51	4..	841	110,5	13,14
26	Benzen 2x używ.	"	387	0,82	4..	1362	133,5	9,80
29	"	"	544	1,15	4..	1876	145	7,73
30	"	840–50°	243	0,51	330	733	129	17,58
31	3x używany	"	426	0,90	3..	1117	154	13,79
34	"	"	162	0,34	330	487	90,5	18,58
38	4x używany	"	510	1,07	330	1540	193	12,53
41	5x używany	"	305	0,64	3..	789	124	15,77

Porównanie zachowania mieszanek benzenu z etanolem i octanem etylu jest o tyle ciekawe, że może rzucić pewne światło na reakcje, zachodzące podczas pirolizy.

Etanol w temperaturze około 600° rozkłada się dwójako: :



octan etylu zaś:



przy czym w temperaturze około 800° kwas octowy może ulec dalszemu rozkładowi.

W produktach reakcji mieszaniny benzenu z alkoholem występuje zawsze woda, w ilości wskazującej na częściowy rozkład według schematu 2 b. Ponieważ aldehyd octowy nie wykazuje wpływu na wydajność, zdaniem naszym wariant 2 a jest nieistotny dla przebie-

gu reakcji. Również dodatni efekt octanu etylu wskazuje na udział etylenu w podwyższeniu wydajności dwufenylnu, prawdopodobnie wskutek przesunięcia równowagi między tym ostatnim a wodorem. Niestety ilość doświadczeń była zbyt mała, aby wnioski mieć mogły inny niż spekulatywny charakter. Kierunek naszych prac miał często praktyczny cel zbadania wpływu etanolu na wydajność procesu otrzymywania dwufenylnu i doświadczenia z innymi dodatkami prowadzono jedynie na marginesie głównej pracy dla upewnienia się, czy nie będą one bardziej aktywne niż alkohol. Po stwierdzeniu ich mniejszej przydatności, prace nad nimi zostały zaniechane, chociaż przedstawiają one teoretycznie ciekawe zagadnienia.

T a b l i c a 4

Nr dośw.	Tempopara płytowa	Tempopara głębsza benzen	Tempopara głębsza mieszanaka
3,5	700°	735 – 40°	750 – 60°
1,4,6	750°	790 – 95°	810°
2,	800°	845 – 50°	870°

Z pozostałości po destylacji dwufenylu, nadającej się do technicznego zużytkowania, można też wyodrębnić wyższe wielofenyle.

Pomysł zastosowania ogrzewania dwufenylem w naszym laboratorium wyszedł od inż. Orszagha; jako kontynuator jego prac, pragnę podziękować Mu za przygotowanie metody i zasadniczego materiału teoretycznego.

Summary

It was the purpose of the above work to check out the influence of some organic compounds on the yield of diphenyl obtained by the pyrolysis of benzene.

In preliminary studies filling of the reaction chamber was investigated. Nickel was found to decompose the substance while pumice stone increased the yield. The

yield per unit time however being lower because of the decrease in the volume of the apparatus.

An iron chamber without filling was chosen finally for pyrolysis. Ethanol proved the strongest agent in increasing the yield. Maximum increase 150% at 735°C on long exposure to ethanol. An increase of temperature and velocity of the vapour flow makes the yield lower. At 810°C it practically equals zero.

Literatura

1. Angielski patent Nr. 369.613.
2. Chudzyński St. „Przemysł Chemiczny“, 27, 219, (1948).
3. Francuski pat. Nr. 715.017 (Federal Phosphorus Co).
4. Hurd C. D. „Pyrolysis of carbon compounds“ 1929.
5. Sorger, La Coste. „Liebig's Annalen, 230, 1, (1885).
6. U. S. P. 1.938.609 (Dow. Chemical Co).
7. „ „ 1.976.468 „
8. „ „ 1.978.069 „
9. „ „ 2.143.509 (Monsanto Chemical Co).

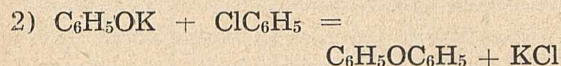
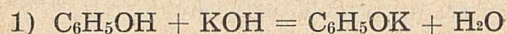
Badania nad otrzymywaniem eteru dwufenylowego z fenolanów i chlorobenzenu

A. Pilc, H. Osmólski i L. Rybacki

Znane są liczne sposoby otrzymywania eteru dwufenylowego. Jeśli pominąć metodę otrzymywania go jako ubocznego produktu w syntezie fenolu z chlorobenzenu i wodnych roztworów wodorotlenku sodowego przeprowadzonej w wysokiej temperaturze i pod wysokimi ciśnieniami, techniczne znaczenie mają przede wszystkim metody bezciśnieniowe lub niskociśnieniowe, w których czynnikami reakcji są fenolany i chlorobenzen.

Celem badań było przepracowanie tych ostatnich metod.

Eter dwufenylowy powstaje w myśl reakcji:



Woda obniża szybkość reakcji i uniemożliwia dojście jej do końca, dlatego też starano się usunąć ją ze środowiska reakcji.

F. Ullman i P. Sponagel (1 i 2) pierwsi stwierdzili w swych badaniach katalityczny wpływ miedzi, która przyspiesza kondensację fenolanu z chlorowcobenzenami.

W pracach tych 1,5 mola fenolu zadawano 1 molem KOH i powstałą wodę oddestylowywano. Następnie dodawano niewielką ilość sproszkowanej miedzi (0,1 g), 1 mol chlorowcobenzeny i ogrzewano pod ciśnieniem kilku atmosfer w autoklawie.

Mieszaninę poreakcyjną poddawano destylacji z parą wodną i odpędzony olej destylowano powtórnie.

Prowadząc reakcję z chlorobenzenem w zamkniętym autoklawie w temperaturze 180—200° otrzymywano wydajności eteru dwufenylowego stosunkowo niskie, wynoszące około 25% wydajności teoretycznej — pomimo 7 godzinnego ogrzewania.

Przeprowadzając analogiczne badania z bromobenzenem i jodobenzenem stwierdzono, że działanie jodobenzenu na fenolany zaczyna się już w 100°, a główna część reakcji przebiega w temperaturze 150 — 160°. Bromobenzen reaguje dopiero w 190°. Uzyskiwane wydajności w tych 2 ostatnich przypadkach wynosiły ca 80%.

Przy użyciu fenolanu sodu i bromobenzenu uzyskano po 3½ godzinnym ogrzewaniu w 210° wydajność ca 18%.

Duże znaczenie praktyczne mają metody, wychodzące z tańszego chlorobenzenu. Aby fenolany mogły należycie reagować z chlorobenzenem, oba reagenty muszą tworzyć możliwie jednorodny roztwór. Taki roztwór tworzy fenol w dowolnym stosunku z chlorobenzenem, fenolany zaś rozpuszczają się w nadmiarze fenoli.

Na tej zasadzie oparł Fritsche sposób otrzymywania eteru dwufenylowego (3). Uprzednio przygotowany bezwodny fenolan był rozpuszczany w nadmiarze fenolu (95% ilości zużytej na wytworzenie fenolanu) i ogrzewany w autoklawie z dwukrotnym nadmiarem chlorobenzenu w ciągu 10 — 20 godzin w temperaturze 200 — 220°.

Następnym zabiegiem było wydzielenie eteru dwufenylowego z mieszaniny poreakcyjnej przez poddanie go destylacji z parą wodną po uprzednim związaniu wolnego fenolu za pomocą KOH.

Początkowo przechodził chlorobenzen. Otrzymany w drugiej fazie destylacji eter dwufenylowy oczyszczano przez kilkakrotną ponowną destylację. Uzyskane wydajności w stosunku do bezwodnego fenolanu wynosiły około 84%.

Bezcisnieniową metodę otrzymywania eteru dwufenylowego opracowali Jeleniewski i Artamonowa (4 i 5). Badacze ci otrzymali lepsze rezultaty przez jednoczesne wprowadzenie do reaktora fenolu, chlorobenzenu i KOH, bez uprzedniego przyrządzania bezwodnego fenolanu.

Do reakcji na 1 mol chlorobenzenu stosowano 1,25 mola fenolu i 1 mol KOH. Katalizatorem był węglan miedzi dodawany w niewielkich ilościach, który w warunkach reakcji rozkładał się na CuO i miedź metaliczną. Doświadczenia przeprowadzano w kolbie szklanej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, połączoną z rozdzielaczem, umożliwiającym oddzielenie wody od chlorobenzenu, który zawracano do reakcji. W miarę oddestylowywania wody temperatura w kolbie podnosiła się stopniowo do 210—230°. W tej temperaturze utrzymywano zawartość kolby jeszcze 2,5 — 3 godzin. Cały proces trwał około 9 godzin. Wydzielanie eteru dwufenylowego przeprowadzano jak w poprzednio cytowanych pracach na drodze destylacji z parą wodną po związaniu wolnego fenolu alkaliami.

Uzyskiwane wydajności wynosiły 61 — 62% wydajności teoretycznej.

Prace własne

Zacząto od powtórzenia prac Jeleniewskiego i Artamonowej wychodząc z ilości składników wielokrotnie większej niż wymienieni badacze,

bo z 10 moli chlorobenzenu, 10 moli KOH i 12,5 mola fenolu oraz 25 g węglanu miedzi. Ogólny czas prowadzenia reakcji wynosił w tych warunkach około 20 godzin, a uzyskiwane wydajności (53%) były niższe niż wyniki radzieckich badaczy.

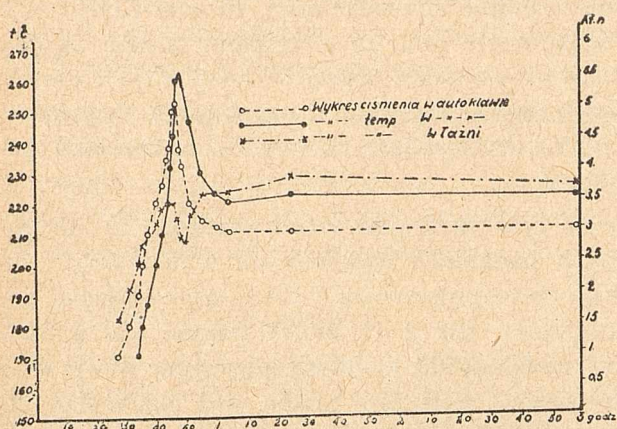
W celu skrócenia czasu procesu, w następnych badaniach wykonanych w ustalonym reaktorze o pojemności 1 litra, wprowadzono początkowo 282 g (3 mole) fenolu, 130 g 86% (2 mole) KOH i oddestylowywano wodę wraz z częścią nadmiaru fenolu pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym. Czas tej operacji wynosił od 1 — 2 godzin. Następnie uzupełniano nadmiar fenolu do 0,5 mola (w stosunku do zawartych w reaktorze 2 moli fenolanu), dodawano 2 mole chlorobenzenu i 5 g węglanu miedzi; reaktor zaopatrywano w chłodnicę zwrotną, uruchomiano mieszadło i ogrzewano. Temperatura w reaktorze wzrastała stopniowo od 135 do 224°. Temperaturę tę utrzymywano jeszcze przez 2½ godziny (łączy czas reakcji 14½ godzin). Otrzymywano wydajności od 240 — 270 g, t. j. 70 — 80% teorii w stosunku do KOH i chlorobenzenu, a więc znacznie wyższe niż wyniki badaczy radzieckich.

Różnice wydajności w obu wypadkach były spowodowane przede wszystkim mniejszymi stratami chlorobenzenu i lepszym mieszanym składników reakcji w drugiej serii doświadczeń.

W trzeciej serii doświadczeń próby wykonano w tym samym reaktorze, wychodząc z takich samych ilości składników i prowadząc odwadnianie fenolanu jak w serii drugiej.

W doświadczeniach tej serii chodziło o dalsze skrócenie czasu procesu przez przeprowadzenie reakcji fenolanu potasu z chlorobenzenem w zamkniętym reaktorze pod ciśnieniem kilku atmosfer.

Po przeprowadzonym odwodnieniu fenolanu potasowego odłączano chłodnicę od reaktora, uzupełniano nadmiar fenolu do 0,5 mola, dodawano 2 mole chlorobenzenu i 5 g węglanu miedzi, zamykano włącz reaktora, uruchomiano mieszadło i ogrzewano łącznie olejową autoklawu do 220 — 230°. Charakterystyczne zmiany ciśnienia i temperatury w zależności od czasu ogrzewania dla jednego z doświadczeń przedstawia wykres 1.



Rys. 1

Jak widać z wykresu po upływie 40 — 45 minut od chwili rozpoczęcia ogrzewania, ciśnienie i temperatura w reaktorze osiągają maksimum.

Z obserwacji wzrostu i spadku temperatury oraz ciśnienia w reaktorze wynika, że reakcja w temperaturach zbliżonych do 200° przebiega dość gwałtownie. Szybszy wzrost temperatury autoklawu od wzrostu temperatury łaźni olejowej w okresie głównym reakcji świadczy o jej egzotermiczności. Uważano, że reakcja jest zakończona, jeżeli w ciągu 1 — 1½ godziny ciśnienie w reaktorze nie ulegało dalszemu zmniejszeniu przy praktycznie niezmienniej temperaturze wewnętrznej.

Po przeprowadzonej reakcji zawartość reaktora alkalizowano około 500 cm³ 5% NaOH w temperaturze 30°. Wytworzyły się 3 warstwy, górna — eter dwufenylowy z niewielką zawartością smół, warstwa środkowa — roztwór wodny fenolanu sodowego, NaOH i KCl oraz — dolna smoły z niewielką ilością eteru dwufenylowego oraz związków miedzi.

Warstwę górną poddano destylacji próżniowej, otrzymując 262 g eteru dwufenylowego, tj. 77% wydajności teoretycznej.

W następnych doświadczeniach wykonanych analogicznie zmieniono sposób wyodrębniania eteru dwufenylowego. Mieszaninę poreakcyjną zobojętniano rozcieńczonym kwasem siarkowym, przesączano i warstwę olejową destylowano pod próżnią. Odbierano oddzielnie przedgon, a po ustaleniu się temperatury destylacji — eter dwufenylowy.

Przedgon zawracano do autoklawu do odwadniania następnej szarży fenolanu, nie wydzielając z niego eteru dwufenylowego.

W pierwszym doświadczeniu tej serii otrzymano wydajności 178 g: tj. 52,3% wydajności teoretycznej w stosunku do KOH i chlorobenzenu, w drugim — 247 g, tj. 72,5%; w trzecim — 277 g, tj. 81,4%; w następnych kilku doświadczeniach otrzymywano systematycznie 295 — 300 g eteru dwufenylowego, tj. 87—88% wydajności teoretycznej w stosunku do KOH i chlorobenzenu oraz ca 95% w stosunku do zużytego fenolu.

Destylat otrzymany w tych doświadczeniach podczas odwadniania fenolu dołączano do mieszaniny poreakcyjnej, dzięki czemu zmniejszano straty fenolu w wodach odpadkowych, zawierających znaczne ilości KCl, K₂SO₄ oraz zmniejszano ilość wody w warstwie olejowej (fenol, eter dwufenylowy i nieprzereagowany chlorobenzen).

W rezultacie przy pracy w zamkniętym reaktorze (autoklaw) pod ciśnieniem 3,3 do 5,1 atn. uzyskano bardzo dobre wydajności w stosunku do wszystkich składników reakcji i skrócenie czasu odwadniania fenolanu potasu do 1 — 2 godzin, a czasu właściwej reakcji do 2 — 3 godzin.

Opracowany schemat produkcyjny przez wykorzystanie podstawowych operacji do równoczesnej regeneracji niezwiązanych składników reakcji jest prosty aparaturowo i eksploatacyjnie.

W ostatniej serii doświadczeń starano się zastąpić drogi wodorotlenek potasowy tanim wodorotlenkiem sodowym.

W tym celu wykonano szereg doświadczeń w tym samym reaktorze, pracując stale pod ciśnieniem kilku atn. i stosując 2 mole fenolanu, 1 mol wolnego fenolu, 2 mole chlorobenzenu i 5 g węglanu miedzi. Mieszaninę poreakcyjną przerabiano w ten sposób, że po zobojętnieniu jej rozcieńczonym kwasem siarkowym i odsączeniu związków miedzi warstwę oleistą destylowano pod próżnią, zbierając przedgon do chwili ustalenia się temperatury destylacji, a następnie eter dwufenylowy.

Ilość eteru dwufenylowego w przedgonie określano przez przeprowadzenie fenolu do roztworu wodnego za pomocą rozcieńczonego roztworu NaOH i odsączenie, przemycie roztworem NaOH i wodą, osuszenie i zważenie wydzielonych kryształów.

Do obliczenia wydajności brano eter dwufenylowy, zawarty we frakcji głównej i w przedgonie.

Bezwodne fenolany otrzymywano na drodze destylacji próżniowej 2 moli wodorotlenku alkalicznego i 3 moli fenolu. Z ciężaru destylatu określano ubytek niezwiązanego fenolu w reaktorze i uzupełniano zawartość reaktora odpowiednią ilością czystego fenolu.

W doświadczeniu pierwszym tej serii użyto do wytworzenia fenolanu wodorotlenek sodu.

Reakcję właściwą przeprowadzono w 220° w ciągu 4 godzin.

Otrzymano eter dwufenylowy z wydajnością 47,6%.

W doświadczeniu drugim i trzecim użyto do wytworzenia fenolanów 1 mol KOH i 1 mol NaOH. Temperatura reakcji 220°, czas ogrzewania 5 godz. Otrzymano eter dwufenylowy z wydajnością 82,3 i 82,6%.

W doświadczeniach tych temperatura w reaktorze tylko nieznacznie przekraczała (około 10°) temperaturę oleju ogrzewczego w ciągu początkowego okresu głównej reakcji.

Maksymalne ciśnienie wynosiło 2,15 i 2,8 atm. a okres spadku ciśnienia do około 1,25 i 2,1 atm. trwał około 1 godziny, co dowodziło, że reakcja przebiega powolniej niż z czystym fenolanem (około 20 min.).

W doświadczeniach następnych do reaktora ładowano 2 mole NaOH, 3 mole fenolu i 1 mol KCl. Temperaturę reakcji utrzymywano na poziomie 220 — 230°, a ogólny czas ogrzewania reaktora wynosił 3 do 3½ godziny. Otrzymywano eter etylowy z wydajnością 80 — 82%.

W doświadczeniach tych temperatura w reaktorze była przez cały okres ogrzewania niższa niż temperatura oleju ogrzewczego, co dowodziło, że reakcja ma przebieg znacznie powolniejszy niż przy użyciu czystego fenolanu potasowego.

Dla warunków pracy w skali przemysłowej jest to korzystniejsze, gdyż niema obawy wytworzenia się w autoklawie nadmiernych ciśnień. Ciśnienie w reaktorze wzrastało w ciągu 30 — 40 minut do około 3,5 atm. a następnie spadało w ciągu następnych 2 godzin do 2,3 — 2,5 atm.

Dłuższe ogrzewanie nie powodowało dalszego spadku ciśnienia, a więc, prawdopodobnie, i wyraźniejszego zwiększania wydajności produktu.

Jak widać z powyższych doświadczeń fenolan sodowy skutkiem małej rozpuszczalności w fenolu, bardzo powoli wchodzi w reakcję z chlorobenzenem. Jeżeli jednak w reaktorze obok fenolanu sodowego znajdują się pewne ilości chlorku potasowego wówczas w temperaturze podwyższonej następuje reakcja podwójnej wymiany i tworzy się fenolan potasu, a wytrąca chlorek sodu jako trudniej rozpuszczalny. Najprawdopodobniej ilości potasu w postaci soli potasowej lub fenolanu potasu, możnaby jeszcze znacznie zmniejszyć bez wyraźniejszego wpływu na wydajność procesu, a chlorek potasowy zastąpić inną solą potasową.

Summary

In the studies on preparation of diphenyl ether from phenolates and chlorobenzene it has been proved that high yield can be secured when dehydration of potassium phenolate is carried out by distillation under atmospheric pressure with an excess of phenol.

The yield obtained by us with potassium hydroxide and chlorobenzene under few atmospheres is in agreement with the data given by the other authors. A simple and economic method has been developed for handling the post reaction mixtures.

High yield of diphenyl ether can be obtained by replacing part of potassium phenolate by sodium phenolate. Sodium phenolate can be used exclusively in the presence of an inorganic potassium salt, the negative ion of which forms with sodium the salt less soluble in the reaction mixture as compared with the added potassium salt.

Literatura

1. F. Ullmann i P. Sponagel — B. 38, 2211 (1905.II).
2. „ — A. 350, 83 (1906).
3. D. R. P. 269543 (1914).
4. Jeleniewski i Artamonowa — Z. Obszcza. Chim. 8 507 (1938).
5. Jeleniewski i Artemonowa — Z. S. R. R. Pat. 46917 (1935).
6. G. I. Ch. P., A. Pilc i L. Rybacki — Zgłoszenie Pat. 74106 (1949).

Dowtherm A jako nośnik ciepła

W. Berezowski

I. Wstęp

Najtańszym źródłem ciepła jest ciepło pochodzące ze spalania paliwa stałego, ciekłego lub gazowego i przeniesione co najwyżej za pośrednictwem ścianki do ciała, które chcemy ogrzać. Nie do każdego jednak celu takie bezpośrednie źródło ciepła może być użyte i w wielu przypadkach jest się zmuszonym stosować układ z ogniwem pośredniczącym: źródło ciepła — nośnik ciepła — ciało ogrzewane. Zachodzi to np. wówczas, gdy substancja ogrzewana wyjściowa lub produkt końcowy są wrażliwe na wysoką temperaturę i mogą ulec niepożądanemu rozkładowi wskutek przegrzania. Układy bezpośrednie nie mają prawie nigdy dostatecznie precyzyjnej regulacji temperatury i uniknięcie lokalnego nadmiernego przegrzania jest rzeczą bardzo trudną.

Zamiast więc ogrzewać reaktor bezpośrednio płomieniem, zanurza się go na przykład do kąpieli olejowej i dopiero olej grzeje gołym ogniem. Jako nośników ciepła, pośredniczących w wymianie, używa się wody, pary wodnej nasyconej, oleju, mieszanin pewnych związków organicznych, rtęci i stopów soli nieorganicznych. Najdogodniejszym nośnikiem jest niewątpliwie para wodna nasycona, odznaczająca się takimi cennymi własnościami, jak wysokie ciepło skroplenia oraz korzystny współczynnik przejścia ciepła. Toteż ma ona wszędzie zapewnione pierwszeństwo, gdy chodzi o temperatury do około 200°. Dla osiągnięcia tej temperatury wystarczy zastosować parę wodną nasyconą o prężności 16 ata. Konstrukcja reaktorów pracujących w tych warunkach nie nastęrcza specjalnych trudności. Sprawa wygląda inaczej, jeśli dostateczne ogrzanie reaktora pobierającego ciepło uwarunkowane jest koniecznością dysponowania temperaturą np. 270° C. Para przegrzana zastosowana być nie może, gdyż posiada nikiel ciepło właściwe w porównaniu z ciepłem parowania wody. Natomiast para nasycona w temperaturze 270° posiada prężność 55 ata. Temperaturę krytyczną pary wodnej = 374,2° C dałoby się osiągnąć dopiero przy ciśnieniu 217,5 ata. (Byłyby to prawie te same warunki temperaturowe, które osiąga się przy pomocy dowthermu już pod ciśnieniem 7,75 ata). Budowa aparatów dostosowanych do tych warunków,

aczkolwiek jest technicznie zupełnie możliwa, wymaga jednak znacznych nakładów pieniężnych, dlatego przemysł chętnie unika takich przypadków i, jeśli tylko jest to możliwe, zwraca się do innych metod, pozwalających na osiągnięcie wysokich temperatur bez potrzeby uciekania się do tak wysokich ciśnień. Z uwagi na temperatury, które mogą być osiągnięte przez różne nośniki bez stosowania wysokich ciśnień, można ułożyć następującą tablicę:

para wodna nasycona	200°C
olej mineralny	250°C
dowtherm A ciekły	255°C
dowtherm A jako para pod ciśn. 7,2 ata.	370°C
rtęć pod ciśnieniem 1 ata.	327°C
stop: 40% NaNO ₂ , 7% NaNO ₃ , 53% KNO ₃	530°C

Jak wynika z powyższego, olej mineralny, jak i dowtherm A ciekły obejmuje prawie ten sam zakres temperatur. Nie oznacza to jednak, że obydwa nośniki są równoważnościowe. Jeżeli założyć nawet, że świeży olej i świeży dowtherm A ciekły mają zbliżone lepkości i współczynniki przewodnictwa ciepła, to już po upływie względnie krótkiego czasu ogrzewanie oleju do temperatury 250° wywoła rozkład produktu, zgęstnienie i wzrost lepkości, to zaś pogorszy wartość współczynnika przejścia ciepła.

Z tych powodów wartość dowthermu A, jako nośnika ciekłego jest bezwarunkowo wyższa, gdyż przy przestrzeganiu dozwolonych temperatur (max. 370°C) nie ulega zmianom chemicznym i zachowuje trwale te same własności fizyczne. Jeśli sprawę rozważyć z punktu widzenia rentowności, to może okazać się, iż wskutek znacznie wyższej ceny dowthermu praca w temperaturze 250° z zastosowaniem oleju, mimo konieczności szybszej wymiany, będzie jednak tańsza. Dysponowanie wysokimi gatunkami olejów, co jednak nie zawsze ma miejsce, ogranicza, rzecz jasna, potrzebę użycia dowthermu ciekłego i odwrotnie, brak tych olejów toruje drogę dowthermowi ciekłemu.

Polska nie posiada niestety wysokich gatunków olejów i dlatego zastosowanie dowthermu ciekłego ma u nas widoki powodzenia.

Wyższość dowthermu ciekłego nad olejem i wyjątkowe własności dowthermu w stanie pa-

Tab. 1. Własności Dowthermu A. (73,5% eteru dwufenylowego + 26,5% dwufenylu).

Temp. °F	Temp. °C	Próżn. mm Hg	Entalpia Kcal/kg			Ciepło właśc. Kcal/kg °C ciecz	Ciężar gat' kg m ³ ciecz	Obj. wł. m ³ /kg para	Temp. °F	Temp. °C	Próżn. mm Hg	Entalpia Kcal/kg			Ciepło właśc. Kcal kg °C ciecz	Ciężar gat. kg/m ³ ciecz.	Obj. wł. m ³ /kg para
			Cieczy	parowa- nia	parę							cieczy	parowa- wania	parę			
53,6	12		0	91,3	91,3	0,37	1070		410	210,0	519	93,5	74,1	167,6	0,57	905	0,810
60	15,5		1,34	90,7	92,0	0,38	1065		420	215,6	483	96,7	73,5	170,2	0,58	899	0,685
70	21,1		3,45	90,2	93,6	0,38	1062		430	221,2	445	100,0	73,0	173,0	0,59	897	0,623
80	26,7		5,62	89,6	95,2	0,39	1057		440	226,8	406	103,6	72,4	176,0	0,59	893	0,517
90	32,2		7,78	89,0	96,8	0,39	1052		450	232,2	356	107,0	71,8	178,8	0,60	889	0,449
100	37,8		10,02	88,0	98,0	0,40	1049		460	238,0	305	110,2	71,2	181,4	0,60	884	0,392
110	43,3		12,25	88,0	100,2	0,40	1043		470	243,4	229	113,6	70,7	184,3	0,61	880	0,349
120	49,0		14,50	87,4	101,9	0,40	1040		480	249,0	153	117,0	69,6	186,6	0,62	875	0,299
130	54,6		16,75	86,8	103,5	0,41	1038		490	254,4	51	120,2	69,0	189,2	0,62	873	0,262
140	60,0		19,02	86,3	105,3	0,41	1031										
150	65,5		21,40	85,8	107,2	0,42	1028		500	258	1,000	123,5	68,5	192,0	0,63	867	0,224
160	71,2		23,70	85,8	109,5	0,42	1023		510	266	1,141	127,0	67,4	194,4	0,63	860	0,193
170	76,7		26,10	85,5	111,6	0,43	1018		520	271	1,281	130,5	66,8	197,3	0,64	850	0,175
180	82,2		28,50	84,5	113,0	0,43	1012		530	277	1,422	133,7	66,2	199,9	0,64	848	0,156
190	87,9		31,00	84,0	115,0	0,44	1005		540	282	1,633	137,6	65,6	203,2	0,65	845	0,143
200	93,5		33,40	83,5	110,9	0,44	1000	51,71	550	288	1,844	141,0	65,0	206,0	0,65	839	0,131
210	99,0		35,50	83,0	118,5	0,45	998	35,60	560	293	2,055	144,8	64,0	208,8	0,65	832	0,119
220	104,3		38,40	82,4	120,8	0,46	992	31,20	570	299	2,265	148,5	63,4	211,9	0,66	826	0,106
230	110,0	755	41,00	81,8	122,8	0,46	987	20,60	580	304	2,477	152,8	62,3	215,1	0,66	819	0,0935
240	115,5	752	43,50	81,2	124,7	0,46	983	18,10	590	310	2,687	156,5	61,7	218,2	0,66	815	0,0810
250	121,1	750	46,10	80,7	126,8	0,47	977	13,70	600	315	2,969	160,2	61,1	221,3	0,66	808	0,0685
260	126,8	746	48,70	80,2	128,9	0,48	974	11,22	610	321	3,250	164,5	60,6	225,1	0,67	802	0,0623
270	132,2	741	51,50	80,2	131,7	0,49	970	8,74	620	327	3,531	168,0	59,5	227,5	0,67	797	0,0618
280	138,0	736	54,25	79,5	133,7	0,49	964	8,10	630	332	3,883	172,0	58,9	230,9	0,67	790	0,0536
290	143,3	731	57,2	79,0	136,2	0,50	960	6,23	640	338	4,305	176,0	58,4	234,4	0,67	785	0,0505
300	149,0	725	60,0	79,0	139,0	0,50	955	5,18	650	343	4,726	180,0	57,8	237,8	0,67	778	0,0481
310	154,5	716	62,9	78,5	141,4	0,51	950	3,92	660	349	5,148	184,0	56,8	240,8	0,68	775	0,0468
320	160,0	706	66,1	78,0	144,1	0,52	944	3,30	670	354	5,640	188,0	56,1	244,1	0,68	766	0,0449
330	165,7	694	68,4	77,5	145,9	0,52	939	2,87	680	360	6,133	192,0	55,6	247,6	0,68	760	0,0418
340	171,1	681	71,1	76,9	148,0	0,53	935	2,43	690	366	6,625	195,5	55,0	250,5	0,68	755	0,0394
350	176,9	665	74,0	76,9	150,9	0,54	930	2,16	700	371	7,187	199,0	54,5	253,5	0,68	750	0,0368
360	182,5	648	76,7	76,2	152,9	0,54	925	1,75	710	377	7,750	203,0	53,5	256,5	0,68	742	0,0349
370	188,0	627	80,0	75,6	155,6	0,55	920	1,37	720	382	8,382	207,0	52,3	259,3	0,68	735	0,0330
380	193,5	605	83,4	75,6	159,0	0,55	918	1,25	730	388	9,015	211,0	51,7	262,7	0,68	728	0,0300
390	198,9	579	83,7	75,1	161,8	0,56	912	1,06	740	393	9,718	215,0	50,5	265,5	0,68	719	0,0274
400	204,6	551	90,0	74,6	164,6	0,57	908	0,935	750	399	10,492	219,0	50,0	269,0	0,68	710	0,0250

ry nasyconej w zakresie temperatur pomiędzy 260° i 370° zwróciły nań uwagę i doprowadziły do szerokiego rozpowszechnienia w przemyśle chemicznym Ameryki.

Nośniki te wprowadzone zostały po raz pierwszy w roku 1926 przez firmę amerykańską: „The DOW Chemical Company“ Milland Michigan. Znane są cztery gatunki dowthermu, mianowicie:

- 1) Dowtherm A — mieszanina eutektyczna, składająca się z 26,5% wag. dwufenyłu i 73,5% eteru dwufenylowego krzepnąca w temp. 12° C,
- 2) Dowtherm B — mieszanina eutektyczna eteru dwufenylowego i naftalenu,
- 3) Dowtherm C i D — mieszanina polimerów dwufenylu oraz innych polimerów benzenu.

Największe rozpowszechnienie uzyskał dowtherm A i dalej o nim tylko będzie mowa.

II. Własności dowthermu A

Na tablicy 1 podane są własności fizyczne dowthermu A, a na tablicy 2 współczynniki przewodnictwa cieplnego i lepkość dynamiczna (absolutna).

Tablica 2.

Temp. °C	Współczynnik przewodnictwa kcal/m.h.°C	Lepkość dynam. (abs)	
		10 ⁴ $\frac{\text{kg sek}}{\text{m}^2}$	C. P.
260	0,1226	0,336	0,336
266	0,1220	0,324	0,324
272	0,1214	0,314	0,314
280	0,1207	0,304	0,304
285	0,1202	0,298	0,298
300	0,1187	0,278	0,278
310	0,1177	0,266	0,266
324	0,1160	0,255	0,255
342	0,1137	0,235	0,235
352	0,1123	0,227	0,227
360	0,1110	0,219	0,219
374	0,1085	0,208	0,208
388	0,1057	0,196	0,196
402	0,1024	0,186	0,186

Wartości współczynników przewodnictwa ciepła dowthermu A w stanie ciekłym wyliczone zostały na podstawie wzoru Webera:

$$\lambda = 1,28 \gamma \text{ Cp} \sqrt{\frac{\gamma}{M}} \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h}^\circ\text{C}}$$

gdzie:

γ — ciężar gatunkowy w g/cm³,

Cp — ciepło właściwe cieczy w kcal/kg °C,

M — pozorny ciężar cząsteczkowy

dowthermu = 166.

Dobry nośnik cieplny powinien posiadać wysokie ciepło parowania, podobnie jak np. woda. Pod tym względem okazuje się, iż dowtherm A ustępuje wodzie w sposób bardzo wyraźny, gdyż jego ciepło parowania wynoszące 68,5 kcal/kg jest 7—8 razy mniejsze, aniżeli wody. Zaznaczyć jednak trzeba, że gdy chodzi o porównanie tych substancji w stanie pary będącej w ruchu, a więc posiadającej pewną określoną szybkość liniową, to miarodajną się staje ilość ciepła przenieszonego przez jednakowe objętości w jednostce czasu.

Porównanie takie da nam następujące liczby:

	Ciepło parowania 1 kg przy 1 atm	Ciężar 1 m ³	Ciepło przeniesione przez 1 m ³
Para wodna	540	0,58	314 kcal m ³
Dowtherm A	68,5	4,5	308 „

co świadczy, że pod tym względem niema istotnej różnicy pomiędzy parą wodną i dowthermową.

Jak zaznaczono wyżej, dowtherm A, jako nośnik cieplny, posiada stosunkowo szeroki zakres zastosowania jeśli chodzi o rozpiętość temperatur, gdyż można go użyć w stanie cieczy i w stanie pary. Maksymalna temperatura robocza, dająca się zastosować w praktyce wynosi 370° i do tej temperatury dowtherm może być grzany bezkarnie bez ograniczenia czasu i obawy rozkładu. Pod ciśnieniem atmosferycznym dowtherm pozostaje cieczą jeszcze w temperaturze 255°, jednak już od 200° należy włączyć do układu przewody powietrzne, zaopatrzone w kondensator chłodzony wodą w celu zredukowania strat, pochodzących wskutek parowania dowthermu. Pracując w granicach od 255° do 370°, należy dobrać ciśnienie zgodne z tabl. 1. A więc np. temperaturze 370° odpowiadać będzie ciśnienie 7,2 ata.

III. Spółczynniki wymiany ciepła

A. Układy: dowtherm ciekły — ścianka i kondensująca się para dowthermu — ścianka.

Dane zawarte w tablicach 1 i 2 — stanowią dostateczny materiał do wyliczeń spółczynników przejścia ciepła oraz spółczynnika wymiany ciepła, a tym samym dają możliwość zaprojektowania urządzeń dowthermowych od strony termicznej. Dla urządzeń, posługujących się dowthermem ciekłym, (układ: ciecz dowthermowa — ścianka) spółczynnik przejścia ciepła α , wylicza się na podstawie wzoru Mc Adamsa^{15) 3)}, dla rur poziomych:

$$\alpha = 0,0225 \frac{\lambda}{d} \left(\frac{w d \rho}{\mu} \right)^{0,8} \left(\frac{3600 \mu g C_p}{\lambda} \right)^{0,4}$$

gdzie:

λ — spółczynnik przewodzenia ciepła w kcal/mh°C.

d — średnica wewn. rury w m.

w — szybkość dowthermu w m/sek.

μ — lepkość dynam. w kg sek/m².

γ — ciężar 1 m³ w kg.

g — przyspiesz. ziemskie w m/sek².

ρ — gęstość = $\frac{\gamma}{g}$ w $\frac{\text{kg sek}^2}{\text{m}^4}$

C_p — ciepło właściwe w kcal/kg °C.

Ciecz znajduje się w ruchu burzliwym i $Re > 10000$.

Jeżeli założymy, że $\varnothing$ rury wynosi 50 mm i $w = 0,3, 0,5, 1$ i $1,5$ m/sek, to otrzymamy dla α następujące wartości: 510, 700, 1390 i 1870 $\frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}$. Przyrost szybkości krążenia połączony

jest, rzecz jasna, ze wzrostem kosztów energii zużywanej przez pompę, utrzymującej dowtherm w cyrkulacji.

W przypadku stosowania dowthermu w postaci pary (układ: kondensująca się para dowthermu — ścianka) i dla rur poziomych korzysta się ze wzoru Nusselta³⁾,¹⁶⁾.

$$\alpha = 5,72 \sqrt{\frac{4}{n \cdot \mu \cdot \Delta t \cdot d} \frac{r \cdot \gamma^2 \cdot \lambda^3}{\mu \cdot H \cdot \Delta t}}$$

gdzie:

γ — ciężar jednostki objętości w kg/m³.

r — ciepło parowania kcal/kg.

λ — spółczynnik przewodzenia ciepła w kcal/mh°C.

n — średnia ilość rur w rzędzie pionowym.

μ — lepkość dynam. kondensatu w kg sek/m²

d — średnica rurki w m.

Δt — różnica temperatur pomiędzy parą i ścianką, przy tym λ, γ i μ bierze się w tem-

peraturze warstwy granicznej $t_m = \frac{t_s + t_w}{2}$, r

zaś bierze się w temperaturze nasycenia.

Przydatność wzoru tego dla dowthermu została, prócz badań dawniejszych przeprowadzonych przez Badgera⁶⁾, Moranda i Diamonda, ostatnio sprawdzona przez Czeczotkina i Łastowcewa¹³⁾ w roku 1939, przy tym stwierdzono, że odchylenia od tego wzoru leżą w granicach dopuszczalnych jeszcze dla praktyki inżynierskiej (15%).

Jeżeli założymy, że $\Delta t = 5^\circ\text{C}$, $n = 4$, $t = 260^\circ$, $d = 0,025$ m, to wzór przytoczony da dla α wartość 1000 kcal/m²h°C.

Dla rur oraz ścianek pionowych Nusselt podaje wzór z cokolwiek innymi mnożnikami liczbowymi, mający H (długość rury) zamiast średnicy d , tj.:

$$\alpha = 7,53 \sqrt{\frac{4}{\mu \cdot H \cdot \Delta t} \frac{r \cdot \gamma^2 \cdot \lambda^3}{\mu \cdot H \cdot \Delta t}} \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$$

Użycie tego wzoru dla pary dowthermowej w temperaturze 260°, ciśnieniu 1 ata. oraz w temp. 370° i ciśn. 7,2 ata da dla α następujące wartości:

$$\alpha_{260} = 1160 \quad \alpha_{370} = 1050$$

Stosowanie wzoru Nusselta do dowthermu w postaci pary kondensującej się w rurach pionowych zostało ostatnio zakwestionowane przez Kozłowa i Czeczotkina¹³⁾. Drugi z powyższych autorów wykonał ze współpracownikami (Łukomski, Łastowcew) w Instytucie Energetycznym Akademii Nauk ZSRR (ENIN) liczne doświadczenia i, jak twierdzi, znalazł zupełną nieprzydatność tego wzoru dla rur pionowych. Opracowanie otrzymanego materiału pozwoliło mu podać wzór własny, różny od wzoru Nusselta, mianowicie¹³⁾:

$$\alpha = 0,000141 C_p \gamma \left(\frac{\gamma}{\mu \cdot 10^6} \right)^{3,25} \left(\frac{\Delta t \cdot C_p \cdot H}{r} \right)^{5,37}$$

Wspomniana praca Kozłowa i Czeczotkina, opublikowana w nr 7 z roku 1949 czasopisma „Izwestia Akademii Nauk SSSR” stanowi po-

bieżne streszczenie poprzednich źródłowych prac autorów radzieckich opublikowanych we wiadomościach Instytutu Energetycznego (ENIN).

W streszczeniu tym nie podano ani jednego konkretnego przykładu, pouczającego o stosowaniu praktycznym omawianego wzoru, poza tym brak ścisłego sformułowania niektórych parametrów jak np. Δt .

Aby mieć chociażby przybliżone wyobrażenie o rzędzie wielkości współczynnika α , poczyniliśmy pewne założenia konkretne i zastosowaliśmy do omawianego wzoru. Niestety wyniki odbiegały bardzo od prawdopodobnych. Świadczyłoby to, że albo założenia nasze były fałszywe, albo też do wzoru wkraśl się błąd drukarski.

Do sprawy tej powrócimy po zdobyciu brakującego nam dziś materiału.

Z wyliczeń powyższych wynika, iż dla dowthermu ciekłego wartości α wahają się w dość szerokich granicach i poziom ich zależy od szybkości cyrkulacji, zależnej przede wszystkim od konstruktora i hamowanej względami opłacalności. Dla dowthermu w stanie pary wartości te są bardziej stałe, mniej daleko zależne od rozwiązań konstrukcyjnych i wynoszą około 1000 kcal/m²h°C.

Dla przebiegu reakcji chemicznej endotermicznej konieczne jest zachowanie temperatury i dostarczenie określonej ilości ciepła. Jeśli reakcja jest egzotermiczna to wchodzi w grę odprowadzenie ciepła. O ilości wymienionego w ciągu godziny ciepła Q decyduje wielkość powierzchni grzejnej, różnica temperatur Δt i współczynnik wymiany ciepła K . Powyższe wielkości wiąże równanie:

$$Q = \Delta t \cdot K \cdot F$$

czyli

$$F = \frac{Q}{\Delta t \cdot K}$$

Powierzchnia grzejna lub chłodząca będzie tym mniejsza im większy jest współczynnik K i im większe Δt .

Wielkość powierzchni grzejnej wpływa w decydujący sposób na koszty budowy aparatu, dlatego zrozumiałe jest dążenie każdego konstruktora do możliwie korzystnego zapewnienia sobie wielkości Δt i K , aby utrzymać jak najniższe F . Równocześnie K — współczynnik wymiany ciepła — zależy od współczynników przejścia ciepła pomiędzy środowiskami okalającymi ściankę i samą ścianką (α_1 i α_2) a także od grubości tej ścianki i jej materiału. Pomiedzy wielkościami

tymi zachodzi następująca zależność funkcjonalna:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$$

Zazwyczaj $\frac{\delta}{\lambda}$ w niewielkim tylko stopniu wpływa na wielkość K , gdyż jest małe w porównaniu z innymi członami i o wielkości K decyduje stosunek wzajemny $\frac{1}{\alpha_1}$ i $\frac{1}{\alpha_2}$. Przez α_1

oznaczamy współczynnik przejścia ciepła od ścianki reaktora, rury itp. do jego zawartości, obierając określoną szybkość mieszania, otrzymamy pewną wartość $\frac{1}{\alpha_1}$, na którą już dalej nie będzie się miało żadnego wpływu. Załóżmy, że $\alpha_1 = 500$.

Pomniejszając $\frac{1}{\alpha_2}$ będziemy tym samym powiększać K . Lecz jak daleko idące pomniejszanie $\frac{1}{\alpha_2}$

i tym samym powiększanie α_2 będzie usprawiedliwione? Ogólnie z praktyki wynika, iż pomniejszanie $\frac{1}{\alpha_2}$ dalej niż do 30% $\frac{1}{\alpha_1}$ nie jest już uzasadnione, jeśli nie wchodzi w grę względy specjalne, gdyż podnoszą się wtedy nadmiernie koszty budowy aparatu (długość rur i ciężar, skomplikowana budowa). Zresztą do tego samego celu prowadzi zwiększenie Δt i jeśli dysponuje się odpowiednią roboczą różnicą temperatur, to przede wszystkim moment ten należy wykorzystać. Układem specjalnie odpowiednim dla takiego rozwiązania sprawy — jest układ z dowthermem w stanie pary.

B Układy: ścianka — dowtherm ciekły i ścianka — ciecz wrząca dowthermu.

Dotąd rozważaliśmy dowtherm w postaci cieczy, czy też pary, lecz zawsze jako medium oddające ciepło, a więc układy:

dowtherm ciekły — ścianka,

kondensująca się para dowthermowa — ścianka.

Chodziło tam o aparaty ogrzewane dowthermem. Lecz istnieją też urządzenia, w których dowtherm A występuje jako czynnik pobierający ciepło. Wśród aparatów, w których nośnikiem jest woda odróżniamy również dwie grupy, a więc ogrzewacze, gdzie para wodna, czy też woda jest czynnikiem oddającym ciepło i kotły parowe, czy też generatory pary wodnej,

w których zachodzi pobieranie ciepła. Przy dowthermie mamy podobne zjawisko, a w układach pobierających ciepło, przejście jego zachodzi w kierunku:

ścianka — dowtherm ciekły, lub

ścianka — ciecz wrząca dowthermu.

W pierwszym przypadku wyliczenie współczynnika przejścia ciepła odbywa się na podstawie wzoru McAdamsa podobnie jak dla układu dowtherm ciekły — ścianka.

Dla drugiego przypadku istnieją specjalne wzory różne od wzoru Nusselta.

Jest rzeczą godną uwagi, iż w tym przypadku α zależy nie tylko od takich parametrów, jak $\mu, \lambda, \gamma, r, C_p, T$, lecz również od obciążenia cieplnego (q) tj. ilości kcal, pobieranej z 1 m² powierzchni grzejnej w ciągu 1 godziny.

G. N. Krużilin^{17), 18)} podaje wzór do wyliczenia współczynnika przejścia ciepła: ścianka — ciecz wrząca, mianowicie wg niego:

$$\alpha = 3,64 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\gamma''}{\gamma' - \gamma''} \right)^{0,033} \left(\frac{\gamma'}{\sigma} \right)^{1/3} \cdot \frac{\lambda^{0,8} \cdot q^{0,7}}{\mu^{0,5} \cdot C_p^{1/6} \cdot T_s^{0,37}} \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h}^\circ \text{C}}$$

przy czym:

$$q_{kr} = 14 \cdot 10^3 \frac{\lambda^{0,5} (\gamma' - \gamma'')^{13/24} (\gamma'' r T_s)^{1/3} \sigma^{1/24}}{\gamma'^{10/24} \cdot C_p^{1/6} \cdot \epsilon} \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2 \text{h}}$$

gdzie:

q — obciążenie cieplne w kcal/m² h

q_{kr} — obciążenie cieplne krytyczne, powyżej którego obserwuje się już spadek α ,

r — ciepło parowania w kcal/kg,

γ' — ciężar gatunkowy cieczy w kg/m³,

γ'' — ciężar gatunkowy pary w kg/m³,

ϵ — napięcie powierzchniowe w kg/m,

λ — współczynnik przewodnictwa ciepła w Kcal/mh[°]C,

μ — lepkość dynamiczna w $\frac{\text{kg sek}}{\text{m}^2}$

C_p — ciepło właściwe cieczy w kcal/kg [°]C,

T_s — temperatura wrzenia w [°]K.

po wyliczeniu q_{kr} — podstawiamy jego wartość do równania dla α i otrzymujemy α_{kr} tj. maksymalną wartość α ;

$$\text{Lecz } \alpha_{kr} \cdot \Delta t_{kr} = q_{kr}, \text{ stąd } \Delta t_{kr} = \frac{q_{kr}}{\alpha_{kr}}$$

W praktyce bierzemy wartości Δt_{kr} i α_{kr} nieco niższe, niż wyliczone i przy pomocy tak wyliczonego α oznaczamy K , a następnie powierzchnię grzejną.

Przytoczone wzory dają dobre wyniki, jeśli posiada się wystarczające ściśle dane dotyczące parametrów wyżej przytoczonych, co niezawsze zachodzi. Bardzo często brak jakichkolwiek bądź danych pod tym względem. Tym cenniejsze są wzory zdobyte na drodze doświadczalnej. Sprawą tą zajęli się G. M. Łukomski i A. W. Czeczotkin (LENIN) i zbadali ją posługując się zamkniętym obwodem i cyrkulacją naturalną. Obwód zamknięty powierzchnią grzejną 0,406 m² składał się z pojedynczej rury stalowej pionowej $\varnothing$ 40/50 mm, wysokości 5,6 m, wmontowanej do paleniska kotła parowego. Mieszanina cieczy i pary, powstająca w rurze wznosiła się pionowo i przechodziła do separatora, w którym para oddzielała się od cieczy. Para wchodziła do dwóch kondensatorów pracujących równolegle. Kondensat dowthermowy spływał do separatora i następnie do ekranowanej części obwodu. Doświadczenia prowadzono przy ciśnieniu od 1 do 10 ata i w granicach obciążeń cieplnych od 30000 do 162000 Kcal/m²h. Temperatura ścianki rury ekranowanej nie przekraczała 508[°]C a różnica temperatur wahała się od 13,6 do 140[°].

Równolegle prowadzono doświadczenia z wodą przy obciążeniach cieplnych od 32600 do 131200 Kcal/m²h. Doświadczenia opisane stwierdziły, że a) w granicach obciążeń cieplnych do 95000 Kcal/m²h różnica temperatur, a więc i współczynniki przejścia ciepła dla wody i dowthermu A są w przybliżeniu jednakowe. Przy obciążeniach powyżej 95000 Kcal/m²h różnice temperatur dla dowthermu są wyższe, niż dla wody, b) podczas gdy współczynniki przejścia ciepła dla wody rosną ze zwiększeniem się różnicy temperatur, przy dowthermie obserwujemy zjawisko odwrotne, c) zarówno przy wodzie, jak i przy dowthermie stwierdza się zwiększenie wartości współczynników α wraz ze wzrostem ciśnienia.

W pracy wspomnianej ograniczono się do graficznego opracowania wyników doświadczalnych.

Dopiero później A. W. Czeczotkin nadał wspomnianej zależności kształt wzoru, mianowicie:

$$\alpha = 161,2 \Delta t^{1,16} \left(\frac{ts}{100} \right)^{5,74}$$

gdzie:

Δt — różnica temperatur,

t_s — temperatura wrzenia dowthermu.

Jeśli we wzorze przytoczonym temperaturę pary nasyconej dowthermu t_s zastąpić przez prężność pary dowthermu (p), posilkując się wzorem wiążącym prężność z temperaturą, a mianowicie:

$$\lg p = 5,241gt - 12,68$$

$$\text{to otrzymamy: } \alpha = 42400 \cdot \frac{p^{1,025}}{\Delta t^{1,16}}$$

a więc przykładowo przy $p = 7 \text{ ata}$, $\Delta t = 150^\circ$

$$\alpha = 42400 \cdot \frac{7^{1,025}}{150^{1,16}} = 932 \text{ Kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}.$$

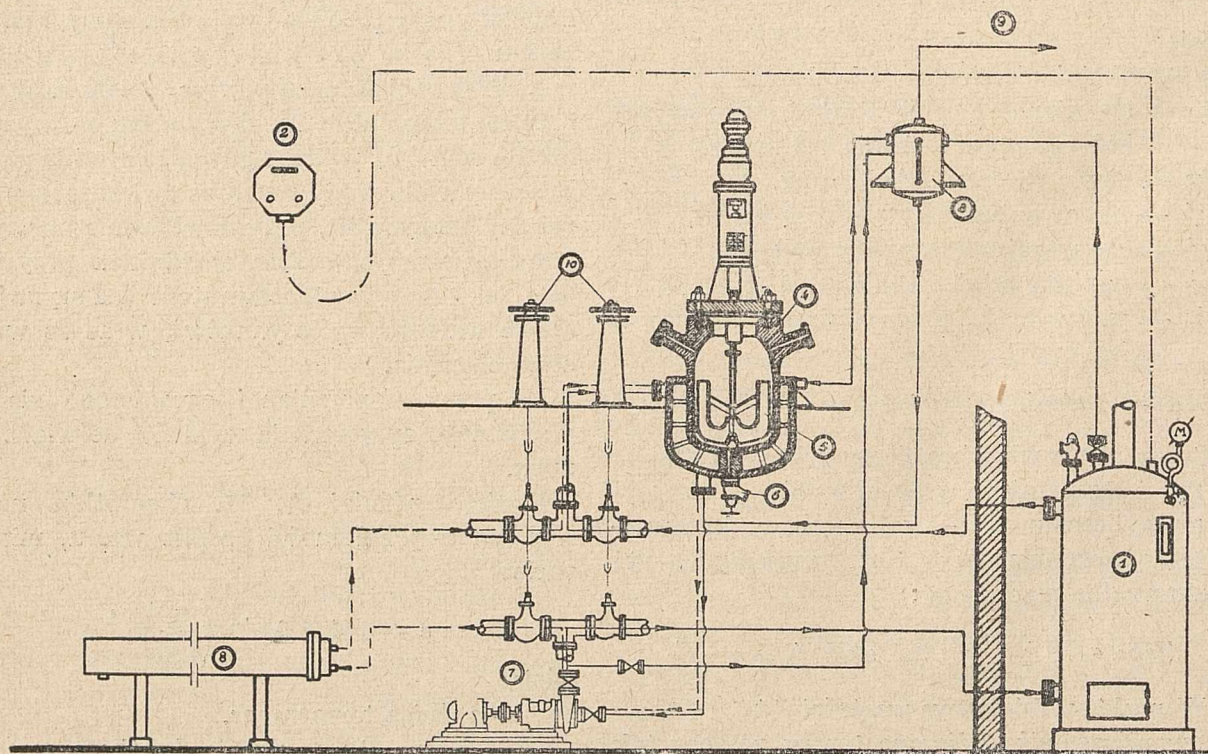
IV. Instalacje dowthermowe

Do ogrzewania przy pomocy dowthermu ciekłego stosuje się układy zamknięte z obiegiem naturalnym lub sztucznym (z pompą). Obieg naturalny jest daleko prostszy¹⁴⁾, gdyż odbywa się bez pompy, natomiast wymaga stosowania rur większych średnic w celu zredukowania oporów, większych różnic wysokości pomiędzy reaktorem i naczyniem wyrównawczym, wynoszących 5 — 7 m. Stosunkowo wolne krążenie dowthermu w przewodach, wynoszące około 0,15 m/sek. jest przyczyną względnie niskich współczynników przejścia ciepła od dowthermu do ścianki i poza tym nie pozwala na jednoczesne stosowanie urządzenia do chłodzenia, co ma duże znaczenie dla szybkiej regulacji temperatur. Na rys. 1 podany jest układ (wg projektu

f-my Blow-Knox z roku 1947), posilkujący się dowthermem ciekłym i cyrkulacją sztuczną.

Dowtherm A ogrzewa się w kotle I. Pompa odśrodkowa 7 utrzymuje go w obiegu przez płaszcz reaktora 4. Przy pomocy zblokowanych zaworów można skierować dowolną ilość dowthermu do chłodnika 8 i mieszając dowtherm chłodny z dowthermem gorącym szybko regulować temperaturę tego nośnika ciepłego. Podobnie jak przy olejowym układzie cyrkulacyjnym w najwyższym punkcie układu ustawia się zbiornik wyrównawczy 3. Kierowanie układem odbywa się na odległość z podestu, przy którym znajduje się tablica z aparatami pomiarowymi.

Przy grzaniu bieg cieczy jest następujący: Dowtherm gorący płynie z kotła 1 przez prawy górny zawór regulujący, przez górny lewy króciec przestrzeni grzejnej do autoklawu 4, zaopatrzonego w mieszadło 5 i odpływa z autoklawu przez króciec dolny przestrzeni grzejnej do pompy odśrodkowej i następnie od tej pompy przez dolny zawór regulacyjny do kotła 1. Poziom w zbiorniku wyrównawczym wskazuje nam, czy w aparaturze znajduje się dostateczna ilość dowthermu. Przez lekkie otwarcie zaworu znajdującego się na rurze tłoczącej prowadzącej od pompy do zbiornika wyrównawczego możemy ogrzać ciecz w tym obwodzie, unikając jej zakrzepnięcia. Gdy zachodzi potrzeba chłodzenia



Rys. 1.

autoklawu 4, stwarza się obieg następujący: chłodnik 8, lewy górny zawór, górny króciec reaktora, dolny odpływowy króciec reaktora, pompa 7, lewy dolny zawór regulujący kolektora — chłodnik 8.

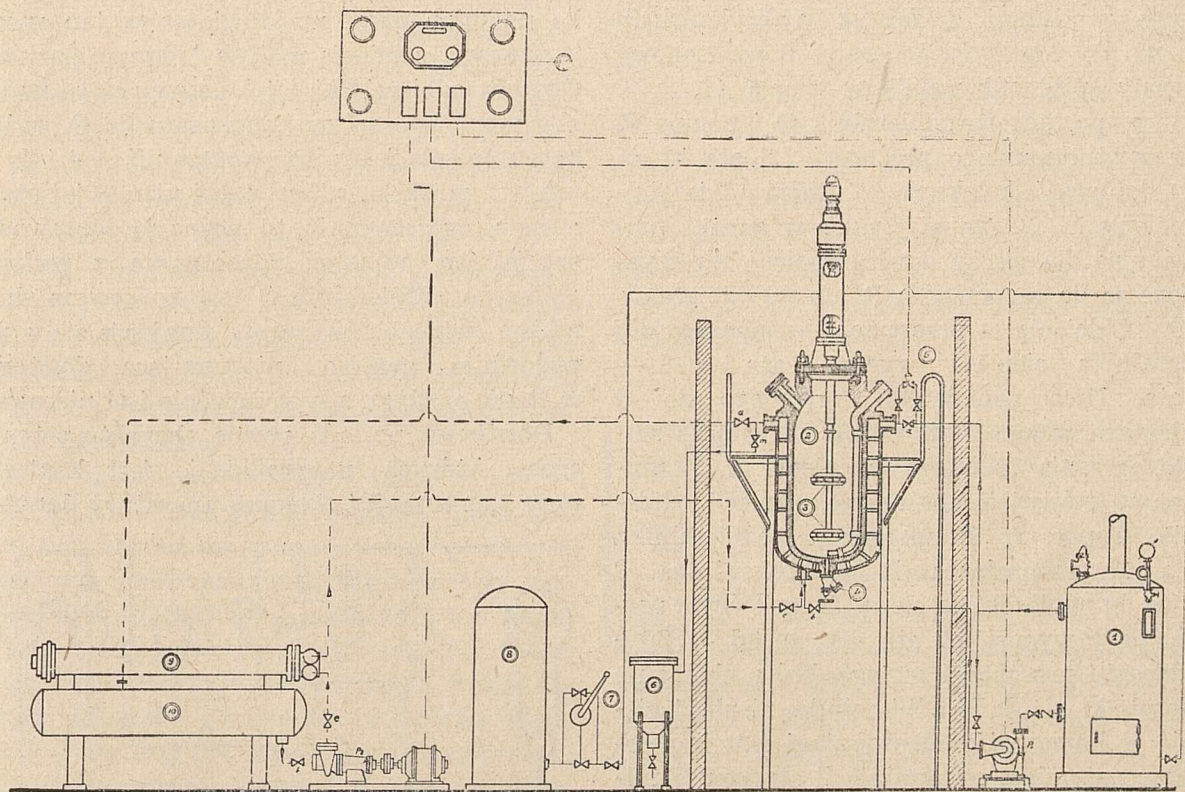
Na rys. 2 (również wg prospektu f-my Blow-Knox z 1947 r.) podany jest schemat ogrzewania parą dowthermową i studzenie dowthermem ciekłym. Układ taki pozwala na względnie szybkie ostudzenie zawartości reaktora przed jej spuszczeniem.

Generator 1 pracować może stale w granicach temperatur 293 — 371° C i ciśnieniu 1 do 7,2 ata i tylko przejściowo do temp. 399° i ciśnieniu do 10,5 ata bez rozkładu dowthermu. Para z generatora dopływa do płaszcza reaktora przez górny króciec, a kondensat powstały w płaszczu spływa przez pompę p_1 z powrotem do generatora. Jeżeli reaktor ma być chłodzony, to odcinamy bieg opisany przez zamknięcie zaworów a i b i otwarcie zaworów c, d, e, i f oraz puszczenie w ruch pompy p_2 , wówczas ruch cieczy odbywa się w ten sposób, iż pompa p_2 zasysa ciecz ze zbiornika 10 i tłoczy ją przez chłodnik 9, zawór c do płaszcza reaktora i następnie przez zawór d do zbiornika 10. Inny jeszcze schemat,

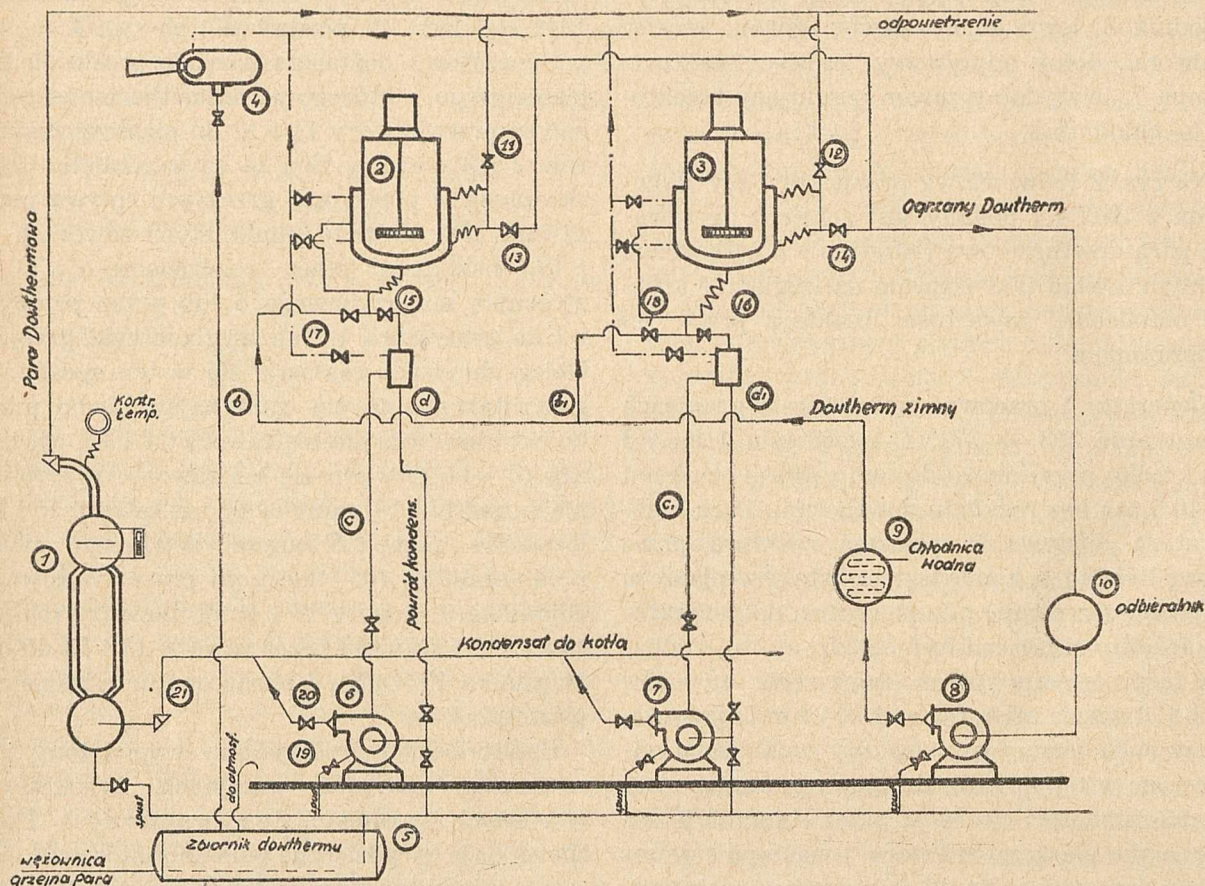
zaczepnięty z Perry Chemical Eng. Handbook 1941 str. 1581¹⁰⁾, podany jest na rys. 3.

Generator 1 dostarcza parę do przewodu kolektorowego, z którego para dowthermowa przechodzi przez zawory 11 i 12 do płaszczy reaktorów 2 i 3; zawory 13 i 14 są zamknięte. Ciecz skroplona w płaszcach grzejnych spływa przez zawory 15 i 16, przy zamkniętych zaworach 17 i 18, następnie przez rozdzielacze a i a_1 do zbiornika magazynowego 5 lub przez pompy 6 i 7 do generatora 1. Tak wygląda cykl grzejny. Obieg chłodzący realizuje się w ten sposób, że generator odcina się, zamykając zawór przed kolektorem, zamyka się zawory 11 i 12, otwiera zaś 13 i 14. Otwiera się też zawory: przy pompie 8 oraz 17 i 18, zamyka się zaś zawory 15 i 16. Wówczas pompa 8 zasysa dowtherm ciekły z odbieralnika 10, tłoczy go przez węzownicę chłodnika 9, zawory 17 i 18 do płaszczy reaktorów 2 i 3 i stamtąd przez zawory 13 i 14 do odbieralnika 10. Cyfrą 4 oznaczono urządzenie odpowietrzające.

Często zakład przemysłowy wyposażony jest w szereg aparatów grzejnych, pracujących w różnych warunkach temperaturowych. Dowtherm daje tu wdzięczne pole do zastosowań, jak o tym świadczy niżej podany schemat 4, zasto-



Rys. 2.

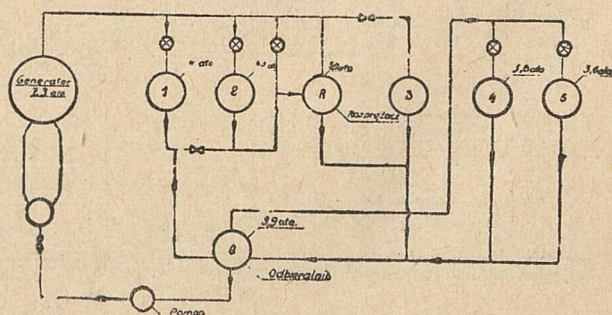


Rys. 3.

sowany w jednej z fabryk amerykańskich (rys. 4).⁹⁾ Mamy tu generator dowthermowy dla pary, pięć odbieralników ciepła (1, 2, 3, 4, 5), rozprężacz R, odbieralnik O i pompę P. Para dowthermowa o prężności 7,2 ata ($t = 371^{\circ}$) dopływa z kolektora do dwóch odbieralników ciepła 1 i 2, zacpatrzonych w garnki kondensacyjne dla cieczy dowthermowej odprowadzające ją do rozprężacza R lub do odbieralnika O. Ciśnienie w przestrzeni kondensacyjnej odbieralnika ciepła 1 wynosi 4 ata i w 2 — 6,3 ata. Nieco ponad 60% przybyłego do O kondensatu zamienia się na parę i para ta służy do ogrzania odbieralnika ciepła 3, pracującego w niższej temperaturze, aniżeli odbieralnik ciepła 2. Kondensat z odbieralnika ciepła 1, rozprężacza R i odbieralnika 3 spływa do odbieralnika cieczy O, w którym prężność pary wynosi 3,9 ata tak, że 16 — 20% kondensatu przechodzi w parę, która obsługuje odbieralniki 4 i 5. W odbieralniku ciepła 4 ciśnienie w komorze kondensacyjnej jest kontrolowane, natomiast odbieralnik 5 otrzymuje tyl-

ko nadmiar pary, umożliwiając w ten sposób utrzymanie ciśnienia w O na żądanym poziomie. Obydwa odbieralniki 4 i 5 ustawione są nad O, aby umożliwić spływ kondensatu do O, w którym ciśnienie jest nieco wyższe niż w 4 i 5. Jeżeli w 3 potrzeba więcej pary, niż się jej otrzymuje z rozprężacza R, to można ją doprowadzić specjalnym wąskim rurociągiem z reaktora głównego. Odbieralnik O jest końcowym zbiornikiem ciekłego dowthermu. Znajduje się w nim wężownica grzejna, utrzymująca dowtherm w stanie ciekłym, gdy urządzenie jest nieczynne.

Dowtherm posiada pewne charakterystyczne cechy, których uwzględnienie jest konieczne przy konstrukcji i obsłudze aparatury dowther-



Rys. 4.

mowej. Przede wszystkim przy przejściu ze stanu stałego w ciekły zachodzi wzrost objętości od 5 — 8%. Przy stygnięciu następuje odpowiednie skurczenie. Wskutek tego rurka metalowa wypełniona skrzepnietym dowthermem i poddana lokalnemu ogrzaniu łatwo pęka, gdyż powstają duże naprężenia lokalne. Aby temu zapobiec, ogrzewanie należy prowadzić jednocześnie wzdłuż całej długości, układając rurę grzejną (para wodna) i dowthermową równolegle obok siebie i zaopatrując je wspólnym płaszczem izolującym.

Dowtherm w stanie ciekłym odznacza się wielką płynnością, wskutek czego łatwo przenika przez uszczelnienia⁹⁾. Z uwagi na to wypada wybierać dla dowthermu konstrukcje, zawierające jak najmniej połączeń śrubowych. Każdy zawór regulacyjny, bezpieczeństwo, czy też pompę należy otoczyć specjalną opieką. Unikać trzeba armatury posiadającej szlify, a więc kurków. Najodpowiedniejszymi okazały się zawory stalowe, jak dla pary wodnej przegrzanej, z głęboką dławicą i doprowadzeniem do niej smaru pod ciśnieniem. Uszczelki typu profilowego winny być wykonane z żelaza miękkiego w rodzaju Armco (C — 0,03%, Si — 0,01%, Mn — 0,02%, S — 0,022%, P — 0,008%). Uszczelki aluminiowe są niepewne. Z zaworów bezpieczeństwa bardziej poleca się typ ze sprężyną zewnętrzną i dławicą smarowaną z dostarczeniem smaru pod ciśnieniem. Należy nie dopuszczać do przesuwania się wrzeciona, gdy dowtherm w dławicy jest skrzepnięty. Prowadzi to bowiem do zarysowania się wrzeciona zaworu i nieszczelności.

Wszelkie zbiorniki, kotły, garnki kondensacyjne, w których zbiera się dowtherm w stanie płynnym i w których mógłby skrzepnąć podczas unieruchomienia aparatury, należy zaopatrzyć w miedziane węzownice do ogrzewania przepompowego parą wodną.

Pompy dowthermowe winny mieć łatwo dostępne dławice dla szybkiej wymiany uszczeltek. Przed uruchomieniem pompy należy poświęcić dostateczną ilość czasu na ogrzanie dławika, aby być pewnym, że dowtherm wessany przez pakunek został całkowicie stopiony i zapobiec w ten sposób możliwości zarysowania wałka. Poleca się używać specjalnie utwardzonych wałków stelitowych. Poza tym pierwszorzędne znaczenie posiada jakość odlewu stalowego pompy. Wadliwy odlew jest przenikalny dla dowthermu w wyższych temperaturach. Urządzenie przemysłowe większych rozmiarów do wytwarzania pary

dowthermowej winno być normalnie wyposażone w przyrządy przerywające automatycznie dopływ paliwa do kotła, gdy 1) następuje przerwa w dostawie prądu elektrycznego, 2) gdy ogień zagaśnie, 3) gdy ciśnienie wzrośnie powyżej dopuszczalnego, 4) gdy pompy zasilające przestaną pracować.

Gdy zajdzie ten ostatni wypadek, poziom cieczy znika w szkle cieczowskazowym generatora dowthermowego już po upływie około 4 minut od chwili zatrzymania się pompy. Czas ten jest dlatego tak bardzo krótki, że pojemność cieplna kotła i obmurza jest stosunkowo duża w porównaniu z ciepłem parowania dowthermu. W tym też krótkim czasie rolę swoją winny spełniać urządzenia odcinające dopływ opału. Tak długo jak nie ma ognia, nie ma też niebezpieczeństwa przepalenia rur. Dlatego pierwszą troską będzie przerwanie zasilania opałowego. Wybór dalszego postępowania zależeć będzie od charakteru zaburzeń ruchu. Dowtherm jest palny, przy tym powstaje bardzo dużo sadzy. Płomień należy gasić prądem pary wodnej. Przy przeciekaniu przez rury do przestrzeni paleniskowej pali się słabo, tworząc koks, który niekiedy zalepia automatycznie nieszczelności.

Na tym jednak polegać nie można i należy natychmiast przystąpić do usunięcia uszkodzenia.

Zawartość w dowthermie produktów rozkładu w ilości do 15% nie powoduje jeszcze dostrzegalnej zmiany jego własności fizyko-chemicznych. Zawartość produktów rozkładu w ilości przekraczającej wskazaną normę wymaga jego regeneracji. Czas pracy dowthermu do chwili powstania 15% produktów rozkładu podany jest w tablicy Nr 3^{3) 8) 12)}.

Tab. 3.

Najwyższa temperatura	353°	370°	385°	400°	415°
Czas pracy w miesiącu	45—60	25—37	10—14	3—4	1,5—2
Rozkład ^o /na mies. (480 g)	0,25 0,35	0,5—0,6	0,6—1,0	3,8—5	7—10

Regenerację częściowo rozłożonego dowthermu można wykonać: 1) w drodze samej destylacji pod ciśnieniem lub próżnią, biorąc pod uwagę różnicę punktów wrzenia dowthermu i produktów rozkładu, 2) destylując po uprzed-

nim usunięciu koksu. Dobre wyniki daje następujące postępowanie:

Dowtherm przeznaczony do regeneracji, filtruje się przez wapno niegaszone, dzięki czemu osiąga się oczyszczenie mechaniczne od cząstek stałych, związanie wody i zobojętnienie kwaśnych produktów rozkładu. Tak oczyszczony dowtherm wprowadza się do układu, gdzie następuje stopniowe ogrzewanie w ciągu 1 — 2 godzin przy otwartym odpowietrzeniu do temperatury wrzenia. W ten sposób produkty rozkładu o temperaturze wrzenia niższej niż dowtherm zostaną wydestylowane do atmosfery. Należy kontrolować temperaturę cieczy: po osiągnięciu wrzenia rozpoczyna się obfite parowanie dowthermu, wobec czego zamyka się odpowietrzenie i przełącza układ na normalną pracę. Według doświadczeń Łastowcewa po pracy trwającej 300 godzin w temp. 350 — 450° C, straty na wadze metali (stal, miedź, brąz i nikiel) pozostających w zetknięciu z dowthermem wynosiły od 0,002 do 0,01 g/m² h. Zjawiska korozji można więc w tym wypadku nie brać pod uwagę.

Summary

A critical review of the properties of Dowtherm A is presented. It is hoped that the review will be helpful in setting up the Dowtherm apparatus and in organising the service. The included tables show the correlation between temperature and the following values: pressure, specific heat, and specific weight of the li-

quid, specific volume of the vapour, viscosity, and thermal conductivity.

The equations given allow to calculate the coefficients of heat passage.

Fundamental principles of Dowtherm installation and armature are described. Some peculiarities of the assembly and a method for the recovery of the agent are discussed.

Literatura

1. Grebe — Chem. Metal. Eng. 39, 213 (1932).
2. Killefer — Ind. Eng. Chem. 27 str. 10 (1935).
3. E. F. Holser — Ind. Eng. Chem. 28, 691 (1936).
4. A. Fritz — Arch. der Wärmewirtschaft 17, 272 (1936).
5. A. M. Łastowcew — Chemiczskoe maszynostroenie 6. Nr 3 str. 19 — 22 (1937).
6. W. Badger — Ind. Eng. Chem. 29, str. 911 (1937).
7. D. K. Dean — Ind. Eng. Chem. 31, 797 (1939).
8. A. M. Łastowcew — Trudy eksperymentalnego institute chemiczskago maszynostroenia I i II (1939).
9. R. Hulme — Chem. Metal Eng. 47, 685 (1940).
10. Perry — Chemical Eng. Handbook, str. 1085 (1942).
11. I. Spangler — Z. V. deutsch. Ing. 87, str. 356 (1943).
12. S. W. Balyan — Żurnal prikladnoj chimii 7/8 (1945).
14. B. K. Kozłow i A. W. Czeczotkin — Izwestia akademii nauk. ZSRR Wydział Nauk Techn. Nr 7, str. 1094 (1949).
14. W. O. Fogel — Promyslennaja energietika 1949, Nr 2, str. 3.
15. William H. Mc Adams — Heat Transmission.
16. Brénes — Maszyny i aparaty chemiczskich proizvodstw.
17. G. N. Krużilin — Izwestia Akademii Nauk SSSR OT N. N 7 1948, str. 967 i N 5 1949, str. 701.
18. M. A. Michiejew — Osnovy teploperedaczi 1949, str. 123-149.

Oznaczanie małych ilości siarki w naftalenie

J. Wacławik

W związku z pracami nad oczyszczaniem naftalenu zachodziła potrzeba szybkiego i dokładnego oznaczania zawartości siarki, występującej w wielokrotnie oczyszczonym naftalenie, prawdopodobnie w postaci tionaftenu.

Ze względu na bardzo małe zawartości siarki, wynoszące ca 0,1 — 0,01% nie można było do jej oznaczenia stosować znanych metod (Carius w zalutowanej rurze, spalania w bombie kalorymetrycznej, powolne spalanie w rurze do spalań w strumieniu tlenu).

Metoda przyjęta w Polskich Normach (oznaczanie siarki w benzynie, polegające na spalaniu w lampce z knotem, ważeniu lampki przed

i po oznaczeniu), polecana również do oznaczania siarki w substancjach palnych rozpuszczalnych w palnych rozpuszczalnikach, nie nadaje się ze względu na zbyt długi czas oznaczenia (kilkanaście godzin). Dla spalania bowiem całej ilości substancji rozpuszczonej, należy kilkakrotnie dodawać rozpuszczalnika. Nie można poprzestać na spalaniu części roztworu, ze względu na to, że szybkość spalania rozpuszczalnika i substancji jest niejednakowa. Poza tym oznaczenia nie mogą być wykonywane w sali laboratoryjnej, gdzie powietrze przeważnie zawiera pewne ilości substancji kwaśnych lub alkalicznych.

Z tych względów opracowano nową metodę, polegającą na spalaniu substancji w płomieniu

wodorowym, przy nadmiarze oczyszczonego powietrza i pochłanianiu SO_2 ze spalin w mianowanym roztworze sody lub w wodzie utlenionej.

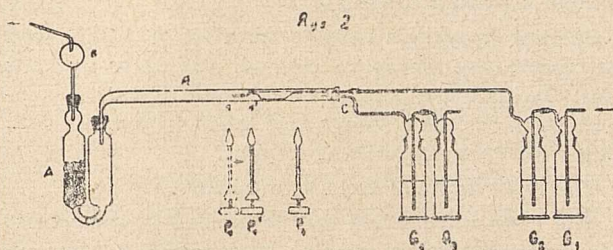
Sposób wykonania oznaczenia jest następujący:

Próbkę około 2 — 3 g substancji stapia się powoli w przykrytym naczyniu i w stanie ciekłym wciąga się do starowanej ogrzanej pipetki (rys. 1). Wylot pipetki ma otwór zwężo-



Rys. 1.

ny do około 0,25 mm średnicy. Pipetę z płynną próbką utrzymuje się w pozycji poziomej do czasu zakrzepnięcia substancji. Po zakrzepnięciu, przez podgrzanie na małym płomyczku, usuwa się substancję z obu rurek pipety, tak aby gaz mógł przepływać przez pipetę ponad substancją. Po ostygnięciu waży się pipetę z próbką.



Rys. 2.

Schemat urządzenia pokazany jest na rys. 2. Do płuczki A wypełnionej sieczką szklaną wprowadza się określoną ilość mianowanego roztworu sody (0,05n) lub wody utlenionej (około 5%) i przez łapacz kropel (K) łączy się z pompą wodną. Pipetę z substancją umieszcza się w korku gumowym, przez który przechodzi również rurka (C) doprowadzająca powietrze. Wlot pipety łączy się z płuczkami G_2 (z wodą) i G_1 (z alkalicznym roztworem nadmanganianu potasowego), służącymi do oczyszczania wodoru pochodzącego z butli lub aparatu Kippa. Po usunięciu powietrza, zapala się wodór u wylotu pipety, którą niezwłocznie wkłada się do rury (R) dociskając szczelnie korek. Rurę przed wprowadzeniem płomienia wodorowego (1) należy ogrzać lekko palnikiem (P_1), gdyż zimna rura może pęknąć. Tlen do spalania dostarcza powietrze zasysane przez płuczki G_4 (z wodą) i G_3 (z alkalicznym roztworem nadmanganianu potasu). Następnie przesuwa się palnik (P_1) z miejsca 1 do 1', aby ogrzać wylot pipety, w celu zapobiegnięcia skraplaniu się naftalenu w tym miejscu, po czym zapala się palnik P_2 i małym

płomyczkiem doprowadza się naftalen do stopienia. Pary naftalenu porywane są prądem wodoru i spalają się w płomyczku wodorowym do H_2O , CO_2 , a siarka do SO_2 , przy czym płomyczek staje się świecący. Przesuwając palnik P_2 reguluje się szybkość parowania naftalenu, aby zapobiec kopceniu.

Spalanie 2 — 3 g naftalenu w tych warunkach trwa 3 — 4 godziny. Po spalaniu całej próbki, płomień przestaje świecić. Zamyka się wtedy dopływ wodoru, wyłącza pompę wodną i wyciąga pipetę z rury (R). Rurę i łapacz kropel (K) przepłukuje się wodą destylowaną do płuczki (A).

Zawartość płuczki (A) mianuje się z mikrobiurety, wobec oranżu metylowego, kwasem solnym (0,05 n) lub (w razie użycia wody utlenionej) mianowanym roztworem sody (0,05n).

Obliczenia: 1) dla roztworu sody i kwasu solnego.

$$\% S = \frac{32 \cdot n_1 \cdot (v_1 - v_2 \frac{n_2}{n_1}) \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot A}$$

v_1 — objętość roztworu sody w ml

v_2 — „ „ kwasu solnego w ml

n_1 — normalność roztworu sody

n_2 — „ „ kwasu solnego.

A — ciężar próbki.

2) dla wody utlenionej

$$\% S = \frac{32 \cdot n \cdot v \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot A}$$

v — objętość roztworu sody w ml

n — normalność roztworu sody

A — ciężar próbki.

Używając wody utlenionej pamiętać trzeba, że może ona być stabilizowana kwasem siarkowym, co wymaga wykonania ślepej próby.

Powyższa metoda nadaje się do oznaczania małych ilości siarki również w wielu innych substancjach organicznych. Stosowana była do oznaczania siarki w fenolu i benzenie.

Niżej podana tabelka zawiera zestawienie wyników oznaczania siarki w naftalenie (% S) różnymi metodami:

	w bombie kalorymetr.	w lampce z knotem	metodą opisaną
1	0,164	0,168	0,174
2	0,128		0,135
3	0,072		0,080

Niższe wyniki otrzymane metodą spalania w bombie kalorymetrycznej tłumaczyć można tym, że do jednego oznaczenia trzeba było spalić kolejno kilka pastylek naftalenu, co mogło wpłynąć na straty H_2SO_4 , straconego później jako $BaSO_4$.

Wobec tego, że spalanie substancji odbywa się w tej metodzie bardzo szybko, wykonano kilka prób oznaczenia siarki w różnych związkach organicznych o znanej znacznej zawartości siarki.

Do oznaczenia siarki używano około 0,1 g substancji, przy czym trwało ono około 15–30 minut.

Dwa przykłady podaje załączona tabelka:

	% S teoretyczny	% S oznacz. metodą opisaną
fenotiazyna	16,08	15,55 15,88 15,92
durusiarczek N.N.N.N'	43,24	42,36
czteroetylotiuramu		42,20
		42,20

Otrzymanie za niskich wyników spowodowane jest niezupełnym spalaniem się siarki do SO_2 , co prawdopodobnie dałoby się usunąć przy zastosowaniu tlenu zamiast powietrza dla substancji o większych zawartościach siarki.

Opracowanie tego zagadnienia będzie tematem dalszej pracy.

Opisana metoda nie nadaje się do oznaczania siarki we wszystkich substancjach organicznych, zwłaszcza wysokocząsteczkowych, jednak, jak wskazuje ostatnia tabelka, nawet w związkach o wysokiej zawartości siarki oznaczenie jej jest niekiedy dosyć dokładne. Jeśli wziąć pod uwagę szybkość (około 30 minut) i łatwość wykonywania oznaczeń, stosowanie tej metody może być celowe zarówno w laboratorium przemysłowym jak i badawczym.

Summary

A method has been worked out for determination of small amounts of sulphur in organic substances (naphthalene, phenol, benzene e. t.c.). The method is based on combustion of the substance in hydrogen flame, air being present in excess, absorption of the combustion gases in hydrogen peroxide or sodium carbonate solution, and titration of sulphuric acid evolved or an excess of sodium carbonate.

Sulphur impurities ranging from 0,1 to 0,001% can be detected by the above method. The other methods like: Carius's, combustion in calorimetric bomb, combustion in oxygen stream prove inadequate while dealing with these amounts of sulphur.

The analysis takes from 3 to 4 hours.

The discussed method can be applied in some cases for determination of greater amounts of sulphur in organic substances. Time for the analysis 15 — 30 minutes. The method may be therefore very convenient both in industrial and research laboratory.

Z E Ś W I A T A

Środki chemiczne z ropy naftowej

Pobieżna znajomość brytyjskiego przemysłu chemicznego może wywołać mniemanie, że wojna stanowiła dla niego bodziec rozwojowy. Do 1914 r. Anglia przeważnie korzystała z pomocy niemieckiej przy zaopatrywaniu się w chemikalia, w szczególności w barwniki, niezbędne dla przemysłu włókienniczego. Niemcy przodowały nie tylko w stosunku do Anglii, ale również w stosunku do innych państw w dziedzinie chemii produktów suchej destylacji węgla kamiennego. Uzależnienie od dostaw niemieckich okazało się prawie katastrofalne dla Anglii w czasie wojny 1914-18. Brytyjski przemysł chemiczny usiłował

nadrobić zaniebdania i rozwinął przemysł destylatów węglowych oraz przemysł azotowy, dążąc do samowystarczalności. W wielu jednak dziedzinach przemysłu chemicznego sytuacja nie wiele się zmieniła w okresie międzywojennym.

Okazało się, że Anglia nadal zbyt opierała się na naukowym i przemysłowym rozwoju Niemiec. Kiedy w 1939 r. Anglia została pozbawiona dostaw niemieckich, angielski przemysł chemiczny zmuszony był zastąpić około 20 bardzo potrzebnych środków farmaceutycznych, dotychczas dostarczanych z Niemiec i zdobyć odpowiednie surowce, od których był dotych-

czas odcięty. Ze środków takich można wymienić: atebrynę, germaninę, salwarsan, chininę z Indii Wschodnich, opium z Dalekiego Wschodu, ipekakuanę z Brazylii oraz sporysz z Hiszpanii i Portugalii. Brak tych preparatów i surowców okazał się bodźcem dla przemysłu, któremu powiodło się znaleźć substancje zastępcze.

Jako główne osiągnięcia brytyjskiego przemysłu i instytucji badawczych głównie w dziedzinie farmaceutyki można wymienić: penicylinę, paludrinę, mekaprynę, witaminy syntetyczne i hormony płciowe, DDT i chemikalia przemysłowe jak: związki bromu, węgliki wapnia, zapoczątkowanie przemysłu uzyskiwania magnezu z wody morskiej, wreszcie masy plastyczne i chemię ropy naftowej.

Ta ostatnia dziedzina stanowi pewną nowość w Europie i będzie tematem niniejszej pracy.

Punktem wyjściowym dla chemii ropy naftowej było dążenie do wykorzystania odpadków i resztek produkcyjnych, pozostających po frakcyjnej destylacji ropy, które dotychczas nie znajdowały praktycznego zastosowania. Pozostałości te składały się przeważnie z substancji gazowych, które w braku lepszego wyzyskania, podlegały spalaniu. Wzrastające zapotrzebowanie benzyny od roku 1920 powiększyło ilość substancji odpadkowych. Okoliczność powyższa zmusiła przemysł amerykański do badań metod rafinowania w postaci olefin i substancji aromatycznych.

Z tych ostatnich najważniejszymi dla przemysłu są: benzol, toluol, ksylol, naftalina i antraceny, poza tym dalsze pochodne jak: etylen, butylen i amyleny. Dotychczas jedynym źródłem produkcji związków aromatycznych była smoła pogazowa, która stanowi 3 — 6% produktów powstałych podczas prażenia węgla. Alkohole i ketony, które mogą być otrzymywane z olefin, były do czasu wybuchu ostatniej wojny wytwarzane drogą fermentacji krochmalu i cukru.

Na podstawie rozwoju przemysłu chemii ropy naftowej w USA, w czasie ostatnich 20 lat, można wnioskować, że wykorzystanie tego nowego źródła surowców okazało się dość rentowne z handlowego punktu widzenia.

Przemysł amerykański miał do dyspozycji jako materiał wyjściowy swe obfite zapasy gazu ziemnego oraz gazy pozostające po procesach rafinacyjnych. Anglia nie posiada gazów naturalnych, więc zmuszona jest stosować do tego

celu ropę i to w dodatku ropę importowaną przeważnie z Bliskiego Wschodu.

Materiały wyjściowe dla przemysłu chemii naftowej są otrzymywane z ropy przy pomocy dwóch metod. Produkty występujące bezpośrednio w ropie surowej są wydzielane lub stężane metodami czysto fizycznymi jak: destylacja, krystalizacja lub wytrącanie przy pomocy rozpuszczalników. Metody chemiczne stosowane są w rafineriach naftowych, gdzie węglowodory wyższe i aromatyczne nie występują początkowo w ropie naftowej i są wytwarzane drogą pośrednią.

Pierwszy sposób można z pewną słuszością uważać za swego rodzaju dalszą rafinację, drugi jest przemysłem wybitnie chemicznym. Wyjaśnia to strukturę nowego przemysłu chemii naftowej, który rozwija się obecnie w Anglii i sprowadza się do trzech wytwórczości:

- 1) wyłącznie przy towarzystwach naftowych,
- 2) jako kombinaty przedsiębiorstw naftowych i chemicznych, oraz
- 3) fabryki wyłącznie chemiczne.

Pierwszy typ jest reprezentowany przez Shell Petroleum Co w Stanlow (hrabstwo Cheshire). Zakład ten, wytwarza rocznie 25.000 ton alifatycznych chemikaliów, otrzymywanych z olein przez krakowanie w wysokiej temperaturze ropy importowanej, frakcjonowanej oraz produkuje 50.000 ton rocznie detergentów (środków zmywających) przez przetwarzanie i krakowanie wosku ziemnego. Te ostatnie fabrykaty są to przeważnie rozpuszczalniki - ketony, alkohole i etery poniższego typu:

Z propylenu:

z butylu:

alkohol izopropylowy	wtórny alkohol butylowy
eter	metylo-etylo-keton
aceton	
alkohol diacetonowy	
tlenek mezytylu.	

Wszystkie wyżej wymienione produkty znajdują zastosowanie w swej naturalnej postaci, w lakiernictwie i farbiarstwie, dla wytwarzania papierów przezroczystych, filmów fotograficznych, sztucznej skóry itp. Jako surowce mają zastosowanie do wytwarzania chloroformu oraz niektórych mas plastycznych, z których znany jest „Perspex“, stosowany podczas wojny na

osłony przezroczyste w kabinach samolotowych. Aceton jest prócz tego stosowany do materiałów wybuchowych i lakierów specjalnych, używanych do pokrywania samolotów jako powłoki wzmacniające i chroniące od wpływów klimatycznych.

Prócz rozpuszczalników produktem otrzymywanym z tych niższych olefin jest chlorek allylu (allyl chloride) oraz sztuczna gliceryna, która z niego powstaje; ta ostatnia jest zupełnie nowym preparatem i dopiero od r. 1948 wytwarzana jest w skali przemysłowej.

Dodatkowymi produktami są środki dymne do dezynfekowania terenów dla zapobiegania epidemiom oraz detergenty; te ostatnie znajdują ogromne zastosowanie w przemyśle włókienniczym oraz zdobywają popularność jako namiastki mydła, z uwagi na swe właściwości oczyszczające.

Drugi typ organizacyjny zakładów przemysłu naftowego stanowi połączenie interesów koncernów naftowych i chemicznych i jest reprezentowany przez British Petroleum Chemical Ltd i stanowi kombinat wytwórczy Anglo-Iranian Oil Co oraz Distillers Co.

Podobny charakter posiadają zakłady przemysłowe utworzone przez grupę towarzystw, znanych jako „Manchester Oil Group“.

Firma ta rozwinęła i stosuje tzw. metodę „Catarole“. Metoda wspomniana wykorzystuje katalityczny system wytwarzania związków aromatycznych i gazów olefinowych z surowych frakcji ropy naftowej. Metoda jest opracowana na podstawie opatentowanych wynalazków Chaima Weitzmana i posiada tę prerogatywę, że daje się łatwiej stosować do końcowych proporcji produktów krakowania. Metoda ta pozwala otrzymać produkty o wyższym stopniu czystości, w większej ilości i w sposób bardziej ekonomiczny. Planowany zakres wytwórczości tego koncernu ma obejmować produkcję takich gazów, jak wodór, metan i propan poprzez benzol, toluol i naftalinę aż do rozpuszczalników aromatycznych i grupy styrolowej (styrene group).

Inowacją jest wprowadzenie przez tę organizację zawarcia szeregu porozumień z różnymi firmami, użytkującymi jej wyroby jako surowce czy półfabrykaty. Porozumienia te przewidują, że takie fabryki zostaną zbudowane w najbliższym sąsiedztwie miasta Partington. Budowa ma być dokonana własnymi środkami firm zainteresowanych lub przy pomocy Petrochemi-

cal Ltd. Ma to na celu umożliwienie bezpośredniego wykorzystywania produktów krakowania, a w szczególności gazów olefinowych, które mogą ulec zniszczeniu podczas transportu długodystansowego. Analogiczny system zostanie później wspomniany przy omawianiu wytwórni ICI.

Umowy tego rodzaju zostały dotychczas zawarte z dwoma producentami farb, którzy wyrabiają pokrycia i materiały ze styrolowego oleju oraz farby na podstawie benzolu alkilowanego, z producentem mas plastycznych — na podstawie styrolu i polistyrolu (styrene, polistyrene) jak również z producentem środków chemicznych, który zamierza wyrabiać pochodne etylenu i propylenu.

Trzeci rodzaj organizacyjny zakładów przemysłowych o charakterze czysto chemicznym reprezentują ICI (Imperial Chemical Industry).

Reasumując powyższe podać można co następuje: Stany Zjednoczone są zaawansowane w technologii chemii produktów naftowych i rozwinęły przemysł w tym kierunku.

Wojna w latach 1914-18 przyczyniła się do szybkiego wzrostu przemysłu naftowego, w końcu wojny jednak produkcja zmalała. Systematyczny rozwój rozpoczął się od r. 1920, a gwałtowny rozrost nastąpił dopiero w czasie ostatniej wojny, szczególnie w dziedzinie wytwarzania toluolu. Do wzrostu produkcji przyczyniła się również i ta okoliczność, że przemysł ten dawał surowce do wyrobu mas plastycznych i sztucznej gumy. Powojenny rozwój przemysłu naftowego został ożywiony zastosowaniem metody Fischer - Tropscha, której szczegóły technologiczne zostały ujawnione wówczas, kiedy uzyskano dostęp do patentów i wytwórni w okupowanych częściach Niemiec. Zdaje się jednak, że z wielu ogromnych zamierzeń, jakie zostały opublikowane wkrótce po wojnie, jedynie fabryka Hydrocol, należąca do Carthago Co w Brownsville osiągnęła poziom odpowiadający metodzie Fischer - Tropscha. Innym nowym osiągnięciem jest produkcja tzw. „zimnego kauczuku“ („cold rubber“), tj. kauczuku sztucznego, wytwarzanego w temperaturze 5°, a nie zaś 60°, jak to dotychczas było stosowane.

Zgodnie z tym, co było uprzednio omawiane, będzie się przemysł brytyjski rozwijał w sposób odmienny, gdyż będzie zmuszony polegać na eksporcie znacznej części swej produkcji dla osiągnięcia jej rentowności.

Produkcja brytyjska znajduje się właściwie w stadium początkowym. Co się tyczy proszków do odlewów, to w chwili obecnej produkcja pokrywa już zapotrzebowanie rynku. Jak wyraźnie widać z uprzednich rozważań, dwóch największych producentów zamierza pracować w jednym kierunku, co wywoła nadprodukcję w różnych dziedzinach.

Nie można rokować wielkich nadziei na stworzenie w Anglii przemysłu gumy syntetycznej, gdyż: 1) kolonie brytyjskie są największymi producentami kauczuku naturalnego, a wprowadzenie taryf celnych ochronnych dla amerykańskiego przemysłu jest niemożliwie, 2) tego rodzaju przemysł nie może być stworzony w skali, jaka opłacałaby jego istnienie i 3) zbyt innych

materiałów, wytwarzanych przez krakowanie nafty, zablokowany jest dla przemysłu brytyjskiego.

To prowadzi do wniosku, że muszą istnieć jakieś ukryte powody dla rozbudowania tego nowego przemysłu na tak wielką skalę. Topienie ogromnych sum pieniędzy na tego rodzaju zamierzenia nie jest usprawiedliwione ani względami natury handlowej lub finansowej, ani też dążeniem do zaoszczędzenia dewiz, gdyż materiały wyjściowe muszą być importowane, a zyski będą niewielkie.

Wszystko to pozwala autorowi mniemać, że rzeczywistym powodem, usprawiedliwiającym rozwijanie tego przemysłu są raczej względy „strategiczne“.

Rozwój Chemii Analitycznej w ZSRR w roku 1948

J. A. Kłaczkowski — Zawodzkaja Laboratoria — tom XV 1949 r.

Ogólny zarys rozwoju pewnej dziedziny w ciągu danego okresu czasu nie powinien polegać na wykazie i spisie prac wykonanych w tym czasie, lecz raczej na charakterystyce zasadniczych kierunków naukowych. Takie sformułowanie usprawiedliwia pewne faktyczne i nieuniknione luki w wyszczególnieniu prac, jakie dany zarys obejmuje. Historia rozwoju chemii analitycznej w r. 1948 mimo to, że obejmuje tak krótki okres czasu, wykazuje cechy charakterystyczne rozwoju tej nauki w ciągu lat ostatnich.

Teorie analizy chemicznej

Skład związków analitycznych i warunki analizy

Każda analityczna metoda chemiczna zależna jest od związku chemicznego, który w danym wypadku otrzymujemy. Rzecz jasna, że skład substancji analitycznej i jego możliwa zależność od warunków przebiegu reakcji ma duże, nieraz nawet decydujące znaczenie dla analizy.

W roku 1948 kontynuowano prace związane z tym zagadnieniem, które zresztą zostały zapoczątkowane w ZSRR. Metody analizy fizyko-chemicznej zostały opublikowane przez Kurnakowa. Geneza naukowa powyższego kierunku chemii analitycznej nie jest przypadkowa. Kurnakowowi bowiem można przypisać najbardziej głębokie myśli o istocie i sposobach powstawania związków chemicznych, które są ściśle związane z podstawami myślowymi Mendelejewa.

Analityczne metody fizyko-chemiczne podane przez Kurnakowa umożliwiają wszechstronne poznanie składu związku chemicznego i zależność tego składu od warunków procesu chemicznego.

Tananajew opublikował w roku 1948 dwa komunikaty z serii: „Analiza fizyko-chemiczna układów, które mają znaczenie w chemii analitycznej“.

(1) Pierwszy z tych komunikatów omawia układ: $\text{CoSO}_4\text{—K}_4\text{Fe(CN)}_6\text{—H}_2\text{O}$, drugi — $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—KJ—H}_2\text{O}$.

Autor stwierdził w szczególności w pierwszym z tych układów istnienie 2 określonych związków, otrzymanie których uwarunkowane jest wzajemnym stosunkiem ilości reagentów. W obydwu pracach posługuje się autor fotometryczną metodą pomiarową, którą stosuje również do zabarwionych zawiesin. Druga z powyższych prac daje podstawy do kolorymetrycznego oznaczania palladu w kompleksie jodowym.

W związku z pierwszą ze wspomnianych prac autor niniejszego artykułu uważa za konieczne podkreślić, że Tananajew, który wykonał szereg doświadczeń nad żelazocjanami metali ciężkich, ma nieco jednostronny pogląd na te związki. Uczony ten sprowadza mianowicie wszystko dotyczące cjanów metali ciężkich do powstawania określonych związków lub stałych rozтворów, nie uwzględniając specyficznych zja-

wisk koloidalnych, które dla tych układów mogą mieć duże znaczenie. W szczególności w pierwszym ze wspomnianych wyżej układów dane struktury rentgenologicznej świadczą o niewielkiej różnicy struktury obydwu związków, doświadczenie wskazuje jednak na wzrastające powstawanie koloidu. Zagadnienie to wymaga wszechstronnego zbadania przy pomocy różnych metod. W tym kierunku idą prace badawcze nad składem i warunkami powstawania związków analitycznych, które są wykorzystywane dla oznaczeń kolorymetrycznych (2).

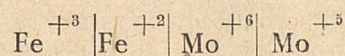
W szeregu prac ogłoszonych w roku 1948 rozpatrzone są najbardziej skomplikowane zagadnienia metody kolorymetrycznej: oznaczanie jonu w obecności innych jonów, które również dają zabarwione związki ze stosowanym odczynnikiem i oznaczanie kolorymetryczne w obecności dwóch substancji zabarwionych w roztworze. W pracach tych podane są sposoby dla powyższych wypadków teoretycznie uzasadnione i dokładnie sprawdzone pod eksperymentalnym kątem widzenia. Prace te wykazują finezyjną technikę eksperymentalną i głębokie zrozumienie zachodzących procesów chemicznych.

Badanie procesów oksydacyjno - redukcyjnych

Wśród reakcji wykorzystywanych przez analizę chemiczną reakcje oksydacyjno - redukcyjne mają coraz bardziej zasadnicze znaczenie. Akademik Pisarzewski rozumiał te reakcje, jako reakcje wyniany elektronowej między atomami lub jonami i w ten sposób uznał poraz pierwszy ważkość reakcji oksydacyjno - redukcyjnych. Niestety teoria tych reakcji i ich zastosowanie w analizie chemicznej nie są jeszcze dość dobrze rozpracowane. Prace Pisarzewskiego, jako bogate źródło różnych kierunków badawczych, zostały w niedostatecznym stopniu wykorzystane przez niektórych jego uczniów. W r. 1948 został ogłoszony szereg interesujących prac (3), w których, jako podstawa przy wyborze metody dla reakcji oksydacyjno - redukcyjnych są brane normalne potencjały utleniające, które są udoskonalonymi miernikami potłomów elektronowych zwykłych układów chemicznych. Wskaźniki te mogą mieć dla analizy chemicznej zaledwie znaczenie orientacyjne. Reakcje chemiczne zachodzą w układach złożonych, a uproszczone pod względem praktycznym i teoretycznym schematy normalnych potencjałów nie tylko nie wykazują, ale nawet maskują wpływ składu

tych układów i warunków ich zmian w procesie reakcji.

Niektórzy uczeni zbadali realne potencjały następujących układów chemicznych:



Już w pierwszych pracach zostały przez tych uczonych opisane układy buforowe oksydacyjno - redukcyjne, które mogą mieć duże znaczenie w zastosowaniu praktycznym. Prace te mogą się okazać zapoczątkowaniem nowej wspólnej teorii elektrodynamicznych i elektrostatycznych metod w chemii analitycznej.

Odczynniki organiczne w analizie jonów nieorganicznych

Organiczne odczynniki zostały poraz pierwszy wprowadzone do analizy nieorganicznej przez Iljinskiego i Czugaiewa. Odczynniki te umożliwiają oznaczanie bardzo małych ilości składników danej substancji, dokładność analizy i rozdziału oraz specyficzność oznaczeń.

Kolosalny materiał doświadczalny w tej dziedzinie pozwala wyciągnąć wnioski zarówno o istocie reakcji, które zachodzą między organicznymi odczynnikami i nieorganicznymi jonami, jak w zakresie fizyko - chemicznych własności otrzymanywanych związków.

W roku 1948 były kontynuowane prace z dziedziny teorii reakcji z odczynnikami organicznymi (4,5).

Dużo perspektywy posiada teoria o charakterystycznych wewnętrznych złożonych układach cyklicznych, w których nie odgrywa zasadniczej roli krotność wiązań i w których możliwa jest zamiana atomów.

Reakcja biuretowa i właściwości analityczne aminokwasów opracowane z tego punktu widzenia dały nowy materiał eksperymentalny, który nie odbiega od teorii.

Zastosowanie reakcji biuretowej przy badaniu białka potwierdziło jego budowę w pracy ogłoszonej przez Zielińskiego (6).

Otrzymane wyniki są zgodne z teorią o charakterystycznych wewnętrznych złożonych układach pierścieniowych.

Metody fizyko - chemiczne analizy chemicznej

Podstawą analizy pozostają nadal różne reakcje chemiczne. Określenie własności analitycz-

nych danego związku opiera się jednak na pomiarach przy pomocy różnych metod i przyrządów fizycznych.

Prowadzi to z jednej strony do bardzo dokładnego ilościowego oznaczania i stopniowania tych własności i poznania większego ich zakresu. Potencjały oksydacyjno - redukcyjne były dawniej również brane pod uwagę przy wyborze reagentów w analizie chemicznej. Dokładne ilościowe pomiary ich wielkości są teraz wykorzystywane w elektrometrycznych, polarograficznych i elektrolitycznych metodach analizy chemicznej. Absorpcja światła przez daną substancję była dawniej wykorzystywana do pomiarów koloroskopijnych, teraz jednak stała się podstawą fotometrycznych, spektrofotometrycznych metod analizy. Z drugiej strony stała się adsorpcja przykładem nowej właściwości analitycznej, która obecnie jest wykorzystywana w metodzie chromatograficznej.

Stosowanie wskaźników promieniotwórczych

Wskaźniki promieniotwórcze stały się jednym ze środków rozpoznawczych mechanizmu procesów fizyko - chemicznych. W pracy pt. „Stosowanie wskaźników promieniotwórczych w chemii analitycznej“ (7), są szczegółowo opracowane wszystkie możliwości wykorzystania wskaźników promieniotwórczych w analizie jakościowej i ilościowej dla oznaczania rozpuszczalności soli i dla kontroli czystości składników przy stosowaniu metod rozdzielczych. Pośrednio wskaźniki promieniotwórcze stosowane bywają w celu przyspieszenia biegu analizy i dają również możliwość wykorzystania reakcji, które nie dobiegają do fazy końcowej. Zagadnienie czystości osadów analitycznych na podstawie metody wskaźników promieniotwórczych opracowane jest dosyć powierzchownie.

W szeregu prac zostały opisane możliwości rozdzielenia magnezu od potasu przez zastosowanie potasu radioaktywnego jako wskaźnika. Wszystkie te prace wskazują na to, że wskaźniki promieniotwórcze zajmują ważne miejsce w chemii analitycznej.

Chromatografia (adsorpcyjna metoda analizy)

Chromatograficzna adsorpcyjna metoda analityczna została poraz pierwszy ogłoszona przez genialnego botanika rosyjskiego Cwieta i znajduje obecnie coraz większe zastosowanie. Są

takie dziedziny chemii analitycznej, gdzie metoda ta jest niezastąpiona. W r. 1948 ukazało się wiele prac, które omawiają podstawy i praktyczne zastosowanie analizy chromatograficznej. Gapon rozwija teorię procesu chromatografii, którego podstawą jest wymienna adsorpcja jonów (8). Szereg naukowców (Lurje) opracowało metody rozdzielu w kolumnie chromatograficznej, wykorzystując amfoteryczność powstawania kompleksów. Zostało również omówione zagadnienie (9) analizy chromatograficznej przez stosowanie filtrowania przez kolumnę.

W paru pracach zostały również omówione teoria i technika stosowania nowego rodzaju analizy chromatograficznej tzw. chromatografii rozdzielczej. Wykorzystane to zostało dla oznaczenia izomerów w technicznym heksachlorocykloheksanie, i również celem wydzielenia aldehydów i ketonów ze smoły połupkowej (10). Poza tym stosowano analizę adsorpcyjną, przy oznaczaniu potasu i magnezu w rudzie żelaznej (11).

Polarografia

W roku 1948 nastąpił rozwój metody polarograficznej w analizie chemicznej. Przeprowadzono wówczas szereg prac badawczych (12) nad stosowaniem twardych elektrod na miejsce kroplowo rtęciowych (13), nad stosowaniem metod polarograficznych do analizy substancji nieorganicznych (14) i organicznych (15).

Opracowano również skład tak zwanego polarograficznego maksimum drugiego rodzaju, które polega na tym, że na krzywych polarograficznych powstaje nawet w obecności powierzchniowo aktywnych substancji maksimum prądu, które parę razy przewyższa prąd dyfuzyjny. Zostało to wykorzystane dla oznaczenia bardzo małych ilości substancji powierzchniowo aktywnych.

W r. 1948 został opublikowany szereg konkretnych metod analizy polarograficznej, jak np. oznaczenie miedzi w lekkich stopach, oznaczenie miedzi, ołowiu, kadmu, oznaczenie miedzi i niklu w stali.

Poza tym został również ogłoszony szereg metod oznaczania substancji organicznych, jak np. eteru metakrylowego, nitrobenzolu, i in.

Zostały również opisane nowe przyrządy dla analizy polarograficznej np. nowy wizualny polarograf konstrukcji Ufan (16).

Krytyczny przegląd literatury, dotyczący aparatury dla analizy polarograficznej podaje Wiachirów (17).

Metody fotometryczne

Metody fotometryczne zostały już ogólnie przyjęte przez liczne laboratoria i są na ogół znane. W tej pracy wymienimy tylko najnowsze sposoby w tej dziedzinie (18), jak fotoelektryczna analiza gazów na podstawie powstawania mgieł. Tym sposobem można oznaczyć zawartość wilgoci w gazie na drodze reakcji z bezwodnikiem siarkowym, który znajduje się w kiuwecie aparatu wraz z badanym gazem.

Elektroliza wewnętrzna

Równolegle do zwykłej zewnętrznej elektrolizy zastosował Lurje i inni również elektrolizę wewnętrzną bez użycia prądu zewnętrznego. Jeszcze wcześniej zastosował ten sam uczony modyfikację wewnętrznej elektrolizy bez diafragmy. Obie modyfikacje tej analizy znalazły zastosowanie przy oznaczaniu małych ilości metali.

W r. 1948 opracowano również nową odmianę elektrolizy wewnętrznej, stosując koloidalne błonki ochronne na anodzie (19). Błonki te są poniekąd diafragmą i rozszerzają w ten sposób skalę możliwych dla analizy stężeń. Ta nowa metoda została w r. 1948 wypróbowana w warunkach laboratoryjnych i zastosowana do oznaczenia ołowiu w koncentratkach ołowianych (20).

Metody elektrometryczne

Metody elektrometryczne zajęły już oddawna wydane miejsce w analitycznej praktyce laboratoryjnej. Wysiłki badaczy w ostatnich latach idą w kierunku technicznego udoskonalenia tych metod dla warunków szybkiej analizy produkcyjnej. Metodą przyspieszenia analizy elektrolitycznej jest między innymi miareczkowanie niekompensacyjne, które zostało zastosowane dla oznaczania zawartości aluminium w rudach (21) i chlorków w rozcieńczonych roztworach.

Metoda elektrochronograficznej analizy i przyrząd automatyczny dla jej wykonania (22) oparta jest na oznaczaniu czasu wydzielania elektrolitycznego danego metalu w stałych warunkach procesu elektrolitycznego i należy uważać tę metodę za szybki techniczny sposób analizy w zastosowaniu do pewnych metali. Został również zbudowany przyrząd celem elektrochemicznego rozdzielania metali. Przyrząd ten po-

siada urządzenie kontrolujące potencjał i odpowiednią sygnalizację zakończenia procesu elektrochemicznego (23).

Inne metody fizyko - chemiczne

Możemy zanotować szereg prób zastosowania metod fizyko - chemicznych w analizie chemicznej, jak np. oznaczanie ciężarów właściwych mieszanin. Próby te przy sumiennym opracowaniu mogą dać dodatnie wyniki.

Należy jeszcze wspomnieć o książce Zialikowa pt. „Metody fizyko-chemiczne w analizie“ (24), która jest bardzo pożytecznym podręcznikiem dla poznania metod fizyko - chemicznych.

Metody chemiczne

Analiza mikrochemiczna i kropłowa

Bardzo ważnym momentem dla dzisiejszego rozwoju analizy mikrochemicznej w ZSRR jest sprawa stosowania tejże nie tylko w laboratoriach naukowych, ale również w przemyśle.

W roku 1948 ukazała się monografia Tanajewa o nowym odgałęzieniu analizy kropłowej — nazwana analizą „bezwiórkową“ („beztrużkowy analiz“) (25), która znajduje zastosowanie do gatunkowania i do sortowania lekkich stopów (26). Metoda kropłowa została zastosowana do analizy związków organicznych w technologii gumy i skóry.

Duże zastosowanie mają półmikrochemiczne metody, które łączą w sobie szybkość metod mikrochemicznych i prostotę metod zwykłych. Należy jeszcze wspomnieć o metodzie oznaczania niklu w stopach stali (27) i oznaczanie fosforu w surowym żelazie (28).

Na uwagę zasługuje również niewielki podręcznik Nikitinej i Głazowej ilościowego mikrochemicznego oznaczania stali (29), uwzględnione tam jest również oznaczenie Mn, Cr, Ni, W, V, Co, C.

Analiza mikrokrystalochemiczna

Rola pomocnicza mikrokrystaloskopii w analizie chemicznej jest ogólnie znana. W roku ubiegłym została wydana monografia (Korenman) z tej dziedziny pt. „Mikrokrystaloskopia“.

Praktyka wymaga stosowania bardzo dokładnych metod w analizie mikrokrystalochemicznej i winna się opierać nie tylko na zmiennej i nie zawsze uchwytnej formie krystalicznej, lecz

również na cechach bardziej obiektywnych charakterystycznych dla kryształów związków chemicznych. W roku 1948 ukazały się prawie w tym samym czasie w Leningradzie i w Moskwie dwa podręczniki analizy mikrochemicznej na podstawie optyki krystalograficznej. W książce Anszelesa i Burakowej (30), podany jest materiał dla zwykłych kationów, w książce Bokija (31) podane są metody imersji tak ważne dla chemika. Zasadniczą cechą metod krystalooptycznych jest stosowanie mikroskopu polaryzacyjnego i korzystanie z tych metod w analizie mikroskopijnej. Tę nieskomplikowaną i wartościową metodę analityczną należałoby stosować dla skomplikowanych układów organicznych i nieorganicznych.

Analiza fazowa

Nowe zadania analizy chemicznej znalazły odbicie w analizie fazowej, która umożliwia otrzymanie danych o składzie cząsteczkowym badanej substancji i o fazach, z których się składa substancja niejednorodna. Analiza fazowa w chwili obecnej zajmuje najważniejsze miejsce w hutnictwie, przemyśle metalowym i krzemowym.

W roku 1948 zostały ogłoszone prace, które dotyczą oznaczania zawartości domieszek niemetalicznych w stali (32), karbidu w stali (33) i sposobu szybkiej analizy fazowej minerałów (34). Poza tym została ogłoszona metoda oznaczania kwarcu w obecności krzemianów (35) i analizy mieszaniny cyjanamidu i azotynu potasu (36).

Odczynniki organiczne w analizie chemicznej

W praktyce analitycznej liczba odczynników organicznych wciąż wzrasta. Wspomniemy tylko o najnowszych:

stosowanie dwufenyloaniliny dla oznaczania żelazocyanków (38),

reakcja na B_2O_3 z eterem etylowym kwasu ortokrzemowego (37),

stosowanie naftochinoliny dla oznaczania wolframu w stali,

stosowanie piramidonu dla oznaczania WO_3 (39),

różne inne odczynniki na wykrycie nieznacznych ilości rozpuszczalnych w wodzie soli mineralnych (40).

Analiza substancji organicznych

W dziedzinie analizy substancji organicznych mało jest prac uogólniających o szerszym znaczeniu, gdyż analiza substancji organicznych jeszcze jest ściśle związana z syntezą i technologią organiczną.

W roku 1948 opublikowano szereg prac (41), w których omówione zostały takie zagadnienia, jak: oznaczenie halogenów w substancjach organicznych, oznaczenie siarki w sulfaniloamidach, metoda spektrofotometryczna dla oznaczenia m-dwunitrobenzolu i trójnitrotoluolu w roztworach acetonu (42), metoda wysokocząsteczkowych grup aminowych szeregu tłuszczowego.

ZAKOŃCZENIE

Cechy, charakterystyczne współczesnego rozwoju chemii analitycznej

Rozwój radzieckiej chemii analitycznej wskazuje na to, w jaki sposób powiązane zostały narodowa nauka rosyjska i radziecka twórczość naukowa. Widoczne to jest w szerokim naukowym zasięgu i podejściu rosyjskiej chemii analitycznej i jej organicznej więzi z zadaniami praktycznej rozbudowy gospodarki przemysłowej i rolniczej.

Autor przeglądu nowych metod chemii analitycznej w „Industrial Chemistry” zwraca uwagę na to, że rozwój chemii analitycznej w Anglii hamuje brak specjalnych katedr. Zagraniczne prace analityczne są w większości wypadków szablonowym opisem stosowania pewnych metod, przy czym prace podstawowe uczonych rosyjskich w danych dziedzinach są naogół przemilczane. W artykułach Bonksa o tak zwanym „nioksymie”, opublikowanych w „Analytical Chemistry” autor nie mówi o Czugajewie, aczkolwiek porównywuje swoje wyniki z otrzymanymi przez tego uczonego w pracach nad dwumetyloglioksymem.

Radziecka chemia analityczna rozwija równolegle swoje działy praktyczne i teoretyczne. Jest ściśle powiązana z chemią teoretyczną, organiczną i nieorganiczną. Utrzymuje bezpośrednią łączność z przemysłem i rolnictwem, służąc świadomie sprawom narodowym.

Literatura

1. Tananajew i Lewina — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 1 (1948).
- Tananajew — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 5 (1948).

2. Babko — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 9, 1028 (1948).
3. Syreckmski i Awilow — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 10, 115 i 11, 1279 (1948).
4. Kuolberg — Żurnal Analiticeskoj Chimii — (1942).
5. Korenman — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 1 i 5 (1948).
6. Plechan i Gawriłow — Uspiechi Chimii — 1 (1948).
7. Nejman i Nesmijanow — Uspiechi Chimii — 4 (1948).
8. Gapon E. i Gapon T. — Uspiechi Chimii — 4 (1948).
Żurnal Analiticeskoj Chimii — 4 (1948).
Fuks — Uspiechi Chimii — 1 (1948).
Fuks i Czetwerikowa — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 4 (1948).
Lurie i Filipowa — Zawodzkaja Laboratoria XIV, 2, 159, (1948).
9. Kostrikow — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 2, 173 (1948).
Lurje — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 2, 176 (1948).
10. Pronin — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 12, 1943 (1948).
11. Usatenko i Dacenko — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 11, 1323 (1948).
12. Kriukowa — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 5, 511, 6, 639 i 7, 767 (1948).
13. Skobiec, Berenblum i Atamanenko — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 2, 131 (1948).
Skobiec, Turow i Riabakoń — Zawodzkaja Laboratoria — 7, 772.
Skobiec, Panczenko i Riabakoń — Zawodzkaja Laboratoria — 11, 1307.
Czirkow — Zawodzkaja Laboratoria — 11, 1300.
Lialikow i Karmazin — Zawodzkaja Laboratoria — 12, 138 i 144.
14. Muchina — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 2, 153 (1948).
Chlopin — Zawodzkaja Laboratoria 2, 156.
Kowalenko — Zawodzkaja Laboratoria — N 4, 386.
Stromberg, Ditiakowska i Miłowanowa — Zawodzkaja Laboratoria — 8, 919.
15. Nejman i Szubenko — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 4, 394 (1948).
Wajnsztajn — Zawodzkaja Laboratoria — 5, 517.
Korsunow, Riabow, Szancwa i Korilowa — Zawodzkaja Laboratoria — 5, 519.
16. Stromberg i Bykow — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 11, 1380 (1948).
17. Wiachirew — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 5, 527 (1948).
18. Amelin — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 7, 778 (1948).
19. Czernichow i Bolszakowa — Zawodzkaja Laboratoria XIV, 1, 3 (1948).
20. Czernichow i Roszczina — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 4, 383 (1948).
21. Czirkow — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 7, 783. (1948).
Czirkow — Zawodzkaja Laboratoria — N 12, 1424.
22. Griszin — Żurnal Analiticeskoj Chimii — I (1948).
23. Kowalenko — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 8, 938, (1948).
24. Lialikow — „Fizyko - chemiczne metody analizy“, Metalurgizdat (1948).
25. Tananajew — „Bezstrużkowy analiz“ — Metalurgizdat (1948).
metody analizy“ (1948).
26. Nikitina — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 4 493 (1948).
27. Genorezow — Zawodzkaja Laboratoria XIV, 265 (1948).
28. Szmulewicz — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 353 (1948).
29. Nikitina i Glazowa — „Mikrochemiczna analiza jakościowa stali“ (1948) W. I. A. M.
30. Anszel's i Burakowa — „Mikrochemiczna analiza na podstawie optyki krystalograficznej“ - Lenin-grad (1948).
31. Bokij — „Metoda imersyjna“ — wyd. M. G. U. (1948).
32. Łukaszewicz - Duwanowa — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 9, 1038, (1948).
Lewe i Sandomirska — Zawodzkaja Laboratoria — 9, 1043.
Czeburkowa — Zawodzkaja Laboratoria — 6.
33. Popowa i Rybina — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 5, 555 (1948).
Klaczko i Szapiro — Zawodzkaja Laboratoria — 5, 549.
Popowa i Płafoncwa — Zawodzkaja Laboratoria — 6, 658.
34. Berg — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 10, 1171 (1948).
35. Gurwic i Podgajo — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 8, 935. (1948).
36. Postnikow i Łapszin — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 4, 401 (1948).
37. Kreszkow i Wilberg — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 3 i 4 (1948).
38. Golubcowa — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 2 (1948).
39. Gusiew i Kumowa — Żurnal Analiticeskoj Chimii 6, (1948).
40. Kuzniecowa — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 5 (1948)
Zawodzkaja Laboratoria XIV, 6, 545, (1948).
41. Rużencewa i Winogradowa — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 2 (1948).
Rużencewa i Letina — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 3.
Kurtiewa i Rużencewa — Żurnal Analiticeskoj Chimii — 6.
42. Kerenman i Fisz'er — Zawodzkaja Laboratoria — XIV, 9, 1058 (1948).

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

The chemistry of high polymers and surface chemistry

H. W. Melville and E. K. Rideal 76 str. Post-graduate lectures given to the Oil and Colour Chemists, Association, London 1948.

Jest to książka obejmująca szereg wykładów wygłoszonych przez Profesora Melville'a na temat chemii związków wielkocząsteczkowych i Profesora Rideala o chemii powierzchniowej.

Melville daje w jednym z wykładów opis nowoczesnych poglądów na mechanizm reakcji polimeryzacji, jako reakcji łańcuchowych, przeważnie reakcji wolnych rodników. Omawia on stopniowe etapy reakcji: pobudzenie cząsteczek monomeru, wzrost cząsteczek polimeru, zakończenie wzrostu.

Omawia również te przypadki, w których polimeryzacja nie jest reakcją wolnych rodników. Taką jest np. reakcja polimeryzacji metakrylanu metylu lub chloroprenu. Substancje te polimeryzują się pod wpływem naświetlenia, jednak reakcja natychmiast ustępuje z chwilą, gdy naświetlanie przerywamy. Podobnie reakcją bez udziału wolnych rodników jest reakcja polimeryzacji olefin pod wpływem BF_3 w temperaturze około -80°C . W tej temperaturze aktywność wolnych rodników jest tak mała, że nie może wpływać na bieg reakcji.

W następnym wykładzie Melville podaje metody określania wymiarów cząsteczek polimerów metodami powszechnie znanymi. Nie ogranicza się jednak do samego opisu, lecz przede wszystkim omawia trudności i ograniczenia w stosowaniu tych metod.

Wreszcie w ostatnim wykładzie autor zajmuje się zagadnieniami strukturalnymi substancji wielkocząsteczkowych. Omawia wyniki, jakie uzyskuje się badaniem promieniami Roentgena, pomiarami ciepła polimeryzacji, badaniem widma w podczerwieni, wreszcie metodami chemicznymi.

Rideal w swoich wykładach porusza głównie zagadnienia adsorpcji na powierzchni ciał stałych, np. adsorpcję wodoru na powierzchni metalu. Zagadnienie to wiąże się z katalizą, której następnie Rideal poświęca dalszy rozdział, omawiając chemisorpcję wodoru na kontakcie, np. na niklu oraz mechanizm pewnych reakcji uwodornienia.

Dalej autor przedstawia współczesne poglądy na budowę powierzchni cieczy według Langmuira i Adama, wreszcie omawia reakcje w monowarstwach.

T. U.

The Basis of Chemotherapy

Thomas S. Work and Elisabeth Work XX + 435 str. Oliver and Boyd Ltd, Edinburgh, London 1948.

Książka stanowi dużą nowość. Jest to próba usystematyzowania tej względnie nowej i dotychczas na czystej empirii opartej gałęzi nauki, jaką jest chemoterapia. Autorzy podchodzą do zagadnienia, łącząc podejście chemiczne z biochemicznym, bakteriologicznym, farmakologicznym i farmakodynamicznym i starają się ująć całość zagadnienia w ogólniejszych teoriach.

Autorzy przytaczają bogatą literaturę—bliżej 1000 cytāt.

Wstęp historyczny obejmuje rozwój nauki o środkach leczniczych w starożytności, w krajach o wielkiej i swoistej cywilizacji — Chinach i Południowej Ameryce, w starożytnej Grecji, wreszcie w pozostałej Europie w Epoce Odrodzenia. Następnie — rozwój współczesny chemoterapii od Ehrlicha do chwili obecnej poprzez prace nad leczeniem malarii i innych chorób protozoalnych, poprzez stosowanie amidyn, sulfonamidów i wreszcie antybiotyków.

Szereg następnych rozdziałów poświęcony jest zagadnieniom biochemicznym: metabolizmowi komórki, podstawowym metabolitom, hamowaniu działania enzymów.

We wstępnych rozdziałach autorzy rozpatrują zagadnienia farmakologiczne i farmakodymiczne: antagonizm leków jest omówiony bardziej dokładnie. Rozpatrzenie przykładu: sulfamid-kwas p-aminobenzoowy otwiera ten rozdział. Odporność bakterii na leki, przystosowywanie się bakterii do warunków stwarzanych przez wprowadzenie do organizmu gospodarza substancji bakteriostatycznych, albo bakterio-bójczych jest przedmiotem następnego rozdziału.

Wreszcie bogatą treść zamyka najciekawszy dla chemika rozdział o stosunku między budową chemiczną leków, a ich aktywnością. Tutaj autorzy przestrzegają przed zbyt daleko idącymi nadziejami: działanie chemoterapeutyczne jest wynikiem podsumowania całego szeregu zmiennych. Tak więc modyfikacja budowy chemicznej substancji może mieć pewien wpływ na organizm ludzki, inny wpływ na rozprowadzenie substancji w organizmie ludzkim, inny znowu wpływ na procesy metaboliczne, a inny — na toksyczność substancji. Jednocześnie ta sama zmiana budowy chemicznej może zmienić stopień, w jakim mikroorganizm chłonie substancję leczniczą, albo też skuteczność, z jaką dana substancja lecznicza zakłóca metabolizm mikroorganizmu.

W sumie — wynik może być zupełnie nieoczekiwany i małe zmiany budowy substancji nieraz całkowicie zmieniają skuteczność leku. Stąd podejście empiryczne będzie jeszcze przez

długi czas główną metodą w wyszukiwaniu nowych środków leczniczych, a próba in vivo na myszach jedyną próbą, na której można opierać wstępną opinię o skuteczności danej substancji. To też bardzo dużo substancji, o których czynności leczniczej nic nie wiemy, pogrzebane są w szafie z chemikaliami, a nekrolog o nich mieści się gdzieś w „Beilsteinie“. Wszakże „ekshumacja“ sulfonamidów nastąpiła w 30 lat po ich „pogrzebie“. To zdanie autorów przypomina polskiemu czytelnikowi okoliczności, w jakich przedwcześnie umierał na obczyźnie wielki chemik polski Stanisław Kostanecki w 1910 r. po operacji wyrostka robaczkowego. Jak wykazała sekcja zwłok Kostanecki padł ofiarą infekcji stafilocokami. Umierał z całą świadomością bliskiego końca i tymi słowy zwrócił się do swego wieloletniego bliskiego współpracownika — obecnie profesora Uniwersytetu Warszawskiego, Wiktora Lampego: „przecież w „Beilsteinie“ na pewno środek leczniczy na moją chorobę jest opisany *).

Istotnie przeciw zakażeniu stafilocokami skuteczne są sulfonamidy, których pierwsza synteza była podana już w r. 1908, lecz dopiero w roku 1934 znalazły zastosowanie w lecznictwie.

T. U.

*) W. Lampe: Zarys historii chemii w Polsce; 46 (Historia Nauki Polskiej w Monografiach, IV. P. A. U.) Kraków 1948.

Errata do numeru 2—3 r. 1950

str. 106, szpalta II 24 w. od dołu
str. 107, szpalta I 25 w. od góry
str. 125, szpalta II 6 w. od góry
str. 126, szpalta I 2 w. od góry
str. 126, szpalta I 3 w. od dołu
str. 126, szpalta II podpis pod rysunkiem 2

str. 127, szpalta I, 6 w. od góry
str. 127, szpalta I, 7 w. od góry
str. 127, szpalta I, 9 w. od góry
str. 128, szpalta I, 116 w. od góry

str. 128, szpalta II, w. 2 od dołu
str. 129, szpalta II, w. 8 od dołu
str. 129, szpalta II, w. 4 od dołu
str. 130, szpalta I, w. ostatni od dołu
str. 131, szpalta I, w. 6 od dołu
str. 131, szpalta I, w. 5 od dołu

Powinno być

1947
siarczanów
1000 ml
13,3
+5,0

Wykres zależności ekstynkcji od stężenia pikrynianów K w roztworze
Na — 22,997
Na₂ — 45,994
Na₂ SO₄
„Uzależniające stopień absorpcji światła od stężenia kationów Na, K, i Ba.

patrz str. 127
10,0000 g
36,0000 g
patrz str. 127
6,5
62,5/37,5

Jest

1948
siarczków
100 ml
13,9
+ 50

Wykres ekstynkcji zależności adsorpcji światła od stężenia...
Na — 22,99
Na₂ — 45,99
Na₂ SO

„Uzależniające stopień absorpcji Na, K, Ba...

patrz str. 5
10,000 g
36,000 g
patrz str. 5
66,5
625/375