

A 1255 II 63

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 11

LISTOPAD 1952

T R E Ś Ć:

	str.		Str.
H. Hermanowski — Nowe i stare drogi przemysłu chemicznego	483	W. Hermanowicz i M. Jasińska — Utlenialność niektórych związków spotykanych w ściekach	512
A. Dutkowski — Wpływ nauki radzieckiej na poznanie polskiej bazy surowcowej	489	E. Błasiak — Naukowe problemy produkcji termofosfatów	520
O. Miłaszewicz — Charakterystyka i zastosowanie plastometrycznej metody badania węgla koksowniczych	494	J. Wodzicki — O wykorzystaniu norm radzieckich w polskim przemyśle chemicznym	525
T. Laskowski — Otrzymywanie węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu na drodze przeróbki mechanicznej	499	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
J. Ciborowski i L. Leśniewicz — O zgazowaniu paliwa stałego w stanie fluidalnym	501	A. Pilc i L. Rybacki — O otrzymywaniu czystej N-metyloaniliny	529
W. Świętosławski — O możliwościach powiększenia produkcji izomerycznych kwasów nikotynowych	508	ZE ŚWIATA	533
M. Bukała, J. Majewski — Uniwersalny manostat do precyzyjnej regulacji ciśnienia pod ciśnieniem zmniejszonym	510	PATENTY ZAGRANICZNE	536
		KRONIKA	537
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	541



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

Г. Германовский — Новые и старые пути химической промышленности	483	New and Old Ways of Chemical Industry-by H. Hermanowski	483
А. Дутковский — Влияние советской науки на изучение сырьевой базы в Польше	489	The Influence of USSR Technic on the Exploration of Polish Raw Materials Base — by A. Dutkowski	489
О. Милашевич — Характеристика и применение пластометрического метода исследования коксовых углей	494	Characteristics and Applications of Plastometric Method of Investigation of Coking Coal — by O Miłaszewicz	494
Т. Ляковский — Получение углей содержащих весьма небольшое количество золы путем их механической переработки	499	A Mechanical Method of Obtainig Coal with very Low Ash Contents — by T. Laskowski	499
Я. Циборовский и Л. Лесневич — Газификация твердого топлива в кипящем слое	501	Gasification of Solid Fuels by Fluidisation — by J. Ciborowski and L. Leśniewicz	501
В. Свентославский — Возможности увеличения продукции изомерных никотиновых кислот	508	The Possibility of the Increase of Production of Isomeric Nicotinic Acids — by W. Świętosławski	508
М. Букала и Я. Маевский — Универсальный маностат для точной регулировки давления при пониженном давлении	510	An Universal Apparatus for High Precision Pressure Regulation at Reduced Pressures — by M. Buwała and J. Majewski	510
В. Германович и М. Ясинская — Окисляемость некоторых химических соединений в сточных водах	512	The Determination of the Oxidability of Some Compounds in Sewage — by W. Hermanowicz and M. Jasińska	512
Е. Бласяк — Научные проблемы продукции термофосфатов	520	Scientific Problems of Production of Thermophosphates — by E. Błasiak	520
Я. Водзицкий — Использование советских норм в химической промышленности Польши	525	Introduction of USSR Standards into Polish Chemical Industry — by J. Wodzicki	525
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
А. Пилец и Л. Рыбацкий — Получение чистого N-метиланилина	529	Obtaining of Pure N-Methylamine — by A. Pilec und L. Rybacki	529
ЗА РУБЕЖОМ	533	FROM THE WORLD	533
ЗАГРАНИЧНЫЕ ПАТЕНТЫ	536	FOREIGN PATENTS	536
ХРОНИКА	537	CHRONICLE	537
ИЗ НОВЫХ КНИГ	541	BOOK REVIEW	541

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysia 3, tel. 8.58.02. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.
Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch“ Nr I-19885/110.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 18.XI.52 r. Obj. 3 3/4 ark. Nakład 3100 + 50 egz. Papier druk. sat. V kl. A1, 60 g.
Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 10. Zam. 2374 3-B-28250

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

St. Jabłoński, S. Skupiński, Z. Walewska. **Szybkie metody analizy jakościowej stali i izotopów. Analiza kropłowa** Warszawa, 1951, PWT, str. 156 format A5.

Nie wiele ukazało się dotąd książek naukowych z dziedziny analizy chemicznej w języku polskim. Wydawnictwa dotychczasowe mają przeważnie charakter ogólny i są poświęcone głównie klasycznym metodom analizy. W ostatnich dziesiątkach lat osiągnięto duży postęp w metodyce analitycznej; powstały i rozwinęły się nowe metody badania. Brak odpowiednich monografii uniemożliwia zapoznanie się z tymi metodami polskiemu chemikowi w ojczystym języku.

Toteż z zadowoleniem należy przyjąć ukazanie się książki o analizie kropłowej w zastosowaniu do stopów. Analiza kropłowa wypracowana głównie przez F. Feigla i N. Tananajewa, zalicza się do metod mikroanalitycznych. Ze względu na swą szybkość i ekonomiczność zasługuje na jak najszersze spopularyzowanie, co wiąże się z aktualnym obecnie dążeniem do modernizacji metod analitycznych w przemyśle.

Omawiana książka ujmuje zagadnienie raczej od strony praktycznej, napisana jest zwięźle i przystępnie. Po ogólnej wprowadzającej części wstępnej scharakteryzowano reakcje pewnych odczynników organicznych z określonymi metalami wchodzącymi w skład stopów. Dalej podano ujęte schematycznie przepisy robocze wykrywania poszczególnych składników w stalach, stopach kolorowych i lekkich. Wreszcie przytoczono na kilku stronach opis mechanicznego sposobu identyfikacji stali za pomocą pomiaru

twardości. Cennym uzupełnieniem książki są załączone na końcu tablice (w/g Polskich Norm) warunków składu chemicznego i własności mechanicznych różnych typów stali oraz stopów glinu, miedzi i magnezu.

Nie wydaje się słuszne, aby w książkach o charakterze specjalnym jak omawiana podawać takie podstawowe pojęcia z chemii ogólnej, jak wartościowość, dysocjacja elektrolityczna itp. Można mieć przy tym zastrzeżenia co do przytoczonego sposobu podawania przebiegu pewnych reakcji na podstawie teorii elektronowej.

Niezbyt starannemu przygotowaniu do druku zawdzięcza książka zapewne szereg błędów czy nieścisłości. Podano np., że krzem wydzielony w postaci elementarnej ze stopu reaguje przy ogrzaniu z kwasem fluorowodorowym, co nie odpowiada rzeczywistości. Również trudno się zgodzić, że tenże krzem rozpuszcza się w roztworze węglanu sodu, bowiem wiadomo, że krzem reaguje z sodą, lecz tylko podczas stapiania.

Zgodnie z wytycznymi PKN odnośnie nomenklatury poprawne są wyrażenia: jon chlorkowy, żelazocyjanowy, nie zaś — chlorowy, żelazocyjanowy, jak podają autorzy. Wytknięte usterki nie zmniejszają jednak pożytecznej roli, jaką książka winna spełnić w dziedzinie spopularyzowania metody kropłowej w naszym przemyśle.

Z. M.

W zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego (Gmach Chemii U.W., ul. Pasteura 1) w I i II semestrze b. roku akademickiego czynne będzie konwersatorium polarograficzne, na którym omawiane będą wybrane tematy, dotyczące zastosowań metody polarograficznej w przemysłowych laboratoriach analitycznych.

Przewidziane są następujące referaty:

- 1) 3.12.52 — Mgr A. Szulce-Krzemińska. Oznaczanie śladów siarczanów w lodowatym kwasie octowym.
- 2) 17.12.52 — Mgr J. Witwicki — Polarograficzne oznaczanie kadmu w odpadkach hutniczych.

- 3) 14. 1.53 — Mgr E. Weroński — Polarograficzna analiza technicznego produktu chlorowania benzenu.
- 4) 26. 1.53 — Mgr St. Rubel — Polarograficzna analiza stopów wzorcowych.
- 5) 18. 2.53 — Mgr E. Rakłowska — Polarograficzna analiza ziół solnych na zawartość bromu i jodu.
- 6) 11. 3.53 — Mgr J. Kornacki — Polarometryczna metoda miareczkowania w laboratoriach przemysłowych.

Zebrań odbywać się będą w sali 141 (parter) Zakładu Chemii Nieorganicznej w środy o godz. 17-ej.

Errata do nr 10 „Przemysłu Chemicznego” w art. J. Inglota

„Na str. 461, pierwsza szp. w. 18 od dołu powinno być: „Na podstawie przeprowadzonych w Anglii prób.....”

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE
polecają książki z chemii wydane w 1951 i 1952 r.

- Amiantow N.: Chemia i technologia półproduktów i barwników, tłum. z ros. M. Drozdewicz i W. Żółkiewski, 1951, str. 316, zł 26.—
- Brodski A.: Chemia fizyczna, tłum. z ros. W. Tomassi, tom II — Termodynamika chemiczna, część I — 1951, str. 115, zł 8.—, część 2 1951, str. 132, zł 8.—, część III — Roztwory, 1952, str. 218, zł 26.—
- Holleman A., Richter F.: Chemia organiczna, tłum. z niem. W. Polackowa, tom I, 1952, str. 376, zł 35.—, tom II, 1952, str. 355, zł 35.—
- Holtorp W.: Pigmenty z tlenków żelaza, 1952, str. 62, zł 3.50
- Jabłoński St., Skupiński S., Walewska Z.: Szybkie metody analizy jakościowej stali i stopów (Analiza kropłowa), 1951, str. 154, zł 28.50
- Kacprzak F.: Rozpuszczalniki i ich zastosowanie, 1951, str. 176, zł 21.—
- Kataliza i katalizatory, praca zbiorowa, 1952, str. 373, zł 59.—
- Karrer P.: Chemia organiczna, tom I, część I — Związki o funkcji jednowartościowej, tłum. zbiorowe z niem. 1951, str. 205, zł 20.—
- Klonowski Z.: Nowoczesne metody technologii lakierów. 1951, str. 212, zł 15.—
- Korenman I.: Ilościowa mikroanaliza chemiczna, tłum. z ros. Z. Łosian, 1952, str. 372, zł 49.—
- Küster F.: Logarytmiczne tablice analityczne, tłum. z niem. Z. Jarnuszkiewicz i W. Riedl, 1952, str. 254, zł 34.— (w oprawie)
- Lehmann G.: Pomiaru stężenia jonów wodorowych, tłum. z niem. Z. B. 1951, str. 191, zł 18.50
- Macierewicz Z.: Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań, 1951, str. 125, zł 30.—
- Mazur M.: Suszenie podczerwienią w przemyśle chemicznym, 1951, str. 44, zł 5.—
- Modrzejewski B.: Pomiaru PH, 1952, str. 265, zł 41.—
- Olczakowski Wł., Ficki Zd.: Woda w zakładach przemysłowych, 1952, str. 258, zł 35.—
- Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakiernicza, tom I — Barwidła, 1951, str. 224, zł 20.—, tom II — Pokosty, lakiery i inne surowce lakiernicze, 1952, str. 187, zł 25.—, tom III — Lakiernictwo, 1952, str. 198, zł 27.—
- Pilschinger E.: Praktyczne wskazówki dla obsługi suzarni sodowych, 1952, str. 38, zł 5.—
- Porejko St., Chudzyński S.: Zarys chemii i technologii tworzyw sztucznych, 1951, str. 376, zł 75.—
- Riedl R.: Urządzenia i ruch gazowni, tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplicka, 1952, str. 588, zł 80.—
- Smiałowski M., Foryst J.: Korozja metali i jej skutki, 1951, str. 37, zł 1.50
- Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, tom II, wyd. II, 1952, str. 370, zł 51.—
- Szenker R.: Ważniejsze zadania technika ruchu odziału wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego, 1952, str. 166, zł 18.—
- Syryczyński Z., Pfeffer A.: Instrukcja prowadzenia fabryki kwasu siarkowego systemem wieżowym, 1951, str. 80, zł 25.—
- Technologia kwasu siarkowego, tom I — Prażalnia praca zbiorowa, 1951, str. 272, zł 80.—
- Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, część I, wyd. II 1951, str. 418, zł 30.—, część II, 1952, str. 619, zł 67.—

BIBLIOTEKA PLANU SZESZCIOLETNIEGO
z 1952 r.

- Borejdo I.: Hutnictwo w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 75, zł 6.—
- Gehorsam L.: Komunikacja lotnicza w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 72, zł 6.—
- Golański H.: Wyższe szkolnictwo techniczne w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 107, zł 12.—
- Lutosławski J.: Odlewnictwo w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 134, zł 10.—
- Łaskow J.: Energetyka w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 145, zł 12.—
- Muszyński Z.: Wynalazczość pracownicza w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 42, zł 3.—
- Niektóre kierunki rozwoju techniki w Planie Sześcioletnim, praca zbiorowa pod red. I. Bursztyna, 1952, str. 194, zł 12.—
- Osmycki A.: Łączność w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 75, zł 5.—
- Riedel T.: Drogi wodne w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 67, zł 6.—
- Topolski T.: Budownictwo przemysłowe w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 93, zł 8.—
- Tybor I.: Przemysł włókienniczy w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 144, zł 11.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK (31) VIII

LISTOPAD 1952

Nr 11

Nowe i stare drogi przemysłu chemicznego

H. Hermanowski

Na łamach naszego czasopisma podkreślaliśmy już niejednokrotnie w licznych artykułach rolę pomocy techniki radzieckiej i jej czołowych przedstawicieli przy wykonaniu trudnych i odpowiedzialnych zadań, jakie na przemysł chemiczny w pierwszym rządzie nakłada Plan 6-letni. Pisaliśmy o szkoleniu w Związku Radzieckim naszych kadr ekonomistów i chemików i o bezpośredniej pomocy wybitnych specjalistów radzieckich, którzy przybyli do Polski w r. 1950 i udzielili technikom i inżynierom naszym cennych wskazówek i pomocy w takich podstawowych dziedzinach przemysłu chemicznego, jak produkcja kwasu siarkowego i sody.

W tradycyjnym miesiącu przyjaźni polsko-radzieckiej nie będziemy więc jeszcze raz naświetlać tych zagadnień. Wydaje nam się natomiast bardziej celowe przeanalizowanie przynajmniej pokrótce tego wszystkiego, co na polu przemysłu w ogóle i przemysłu chemicznego w szczególności zostało osiągnięte na terenie wszystkich należących do wspólnego obozu pokoju demokracji ludowych*).

Z konkretnych danych podanych dla tych krajów poniżej widzimy przede wszystkim, że osiągnięcia te zostały dokonane na skutek zmiany ustroju i przejścia w tych krajach gospodarki kapitalistycznej na planową gospodarkę socjalistyczną. W dużym stopniu zaważyła w tym wypadku pomoc techniki i myśli radzieckiej, tym bardziej więc na miejscu będzie przytoczenie tych danych w niniejszym numerze „Przemysłu Chemicznego“.

Redakcja

Wspaniały i wszechstronny rozwój przemysłu chemicznego w ZSRR po Wielkiej Rewolucji Październikowej stanowi wzór dla nas i dla innych krajów, które wkroczyły na tory gospodarki planowej, na drogę wiodącą ku socjalizmowi.

Osiągnięcia przemysłu radzieckiego uwypuklą się ze szczególną wyrazistością, o ile porównamy je ze stanem i dynamiką w tym samym czasie przemysłu chemicznego w krajach kapitalistycznych.

Porównajmy niektóre najbardziej charakterystyczne wskaźniki z okresu I pięciolatki Stalinowskiej, z okresu, gdy Związek Radziecki znajdował się na obecnym etapie rozwoju krajów demokracji ludowej.

Wskaźnik wartości produkcji przemysłowej
w r. 1932, r. 1928 — 100

ZSRR	—	231
USA	—	58
W. Brytania	—	88
Niemcy	—	54
Francja	—	76
Włochy	—	73
Rumunia	—	95
Węgry	—	79
Czechosłowacja	—	66
Polska	—	54

Ogólna wartość produkcji przemysłu chemicznego

Kraj	Jednostka miary	r. 1927	r. 1932	Wskaźnik r. 1927 — 100
ZSRR	Mln. rb.	343,8*)	1.103,0	322
USA	„ dol.	3.404,4	2.254,8**)	66
Niemcy	„ marek	3.600,—	2 700,—	75

*) dane za r. 1927-8

**) „ „ „ r. 1933

Produkcja kwasu siarkowego (w tys. t. monohydratu)

Kraj	r. 1927	r. 1932	Wskaźnik r. 1927—100
ZSRR	162*)	500	309
USA	4.160	2.638	63
Niemcy	1.448	935	65
W. Brytania	967**)	768	79
Francja	1.032**)	500	49
Włochy	835**)	633	75
Polska	181	139***)	77

*) dane za r. 1927-8

**) „ „ „ r. 1929

***) „ „ „ r. 1937

Produkcja superfosfatu (w tys. t. natur. prod.)

Kraj	r. 1927	r. 1932	Wskaźnik r. 1927—100
ZSRR	149,5*)	612	409
USA	3.145	1.672	53
Niemcy	751	564	75
W. Brytania	443**)	420	95
Francja	2.347**)	1.567	66
Włochy	1.556**)	1.025	66
Polska	274***)	97	35

*) dane za r. 1927-8

**) „ „ „ r. 1929

***) „ „ „ r. 1928 i 1934

Przytoczone liczby wskazują, do czego prowadzi wolna od kryzysów gospodarka planowa w przeciwieństwie do ustroju kapitalistycznego.

Rozpatrzmy z kolei, na jakim odcinku wspólnej nam drogi znajdują się obecnie poszczególne kraje demokracji ludowej.

*) O nie uwzględnionej tutaj Niemieckiej Republice Demokratycznej umieścimy w jednym z najbliższych numerów naszego pisma oddzielny artykuł.

Czechosłowacka Republika Ludowa

Czechosłowacja już w okresie międzywojennym była krajem uprzemysłowionym.

Poziom produkcji przemysłowej w r. 1937 charakteryzują następujące liczby:

węgiel kamienny	— 16,7 mln. t
„ brunatny	— 18,0 „ „
surówka	— 1,7 „ „
stal	— 2,3 „ „
energia elektr.	— 4,1 „ KWh
samochody	— 15.652 sztuk
traktory	— 204 „
tkaniny	— 77 tys. t
cukier	— 604 „ „

Przemysł chemiczny należał do najstarszych produujących gałęzi wytwórczości w tym kraju. Opierał się o bogate bazy surowcowe, wśród których trzeba wymienić: węgiel kamienny i brunatny, koks, wapień, anhydryt i gips, kaolin, poważną produkcję rolną i hodowlaną, bogaty drzewostan itp.

Kapitał krajowy i międzynarodowy opanował 75% produkcji przemysłu chemicznego. 40% udziałów w najpoważniejszych przedsiębiorstwach należało do kapitału międzynarodowego. Jeden tylko bank (Żywnostenska Banka) posiadał 35% kapitału akcyjnego w przemyśle chemicznym.

Korzystne położenie geograficzne kraju spowodowało, że przemysł chemiczny Czechosłowacji w okresie II wojny światowej był przez okupanta oszczędzony, a nawet rozbudowywany. W tym okresie m. in. powstał w Moście jeden z największych kombinatów chemicznych w Europie (obecnie Stalinowe Zakłady) produkujący głównie syntetyczne paliwa płynne.

Jednak w końcowym okresie wojny doznała Czechosłowacja ogromnych zniszczeń. Obniżyły one zdolność produkcyjną całego przemysłu przeszło o 50% w stosunku do poziomu przedwojennego, a w przemyśle chemicznym przyniosły straty szacowane na 2.052 mld. koron czeskich.

Po wyzwoleniu, na mocy dekretu z 24 października 1945 r. przeprowadzona została nacjonalizacja przedsiębiorstw wielkoprzemysłowych. Objęła ona ok. 66% całego przemysłu. W przemyśle chemicznym przejęto 94 największe przedsiębiorstwa (na 775) stanowiące dominującą większość potencjału produkcyjnego.

Na tory gospodarki planowej wkracza Czechosłowacja po uchwaleniu przez Zgromadzenie Narodowe ustawy z dn. 25 października 1946 r. o planie dwuletnim na lata 1947—1948. Podstawowe zadania tego planu obejmowały wyrównanie zniszczeń wojennych, przekroczenie poziomu produkcji przemysłowej z r. 1937 o 10%, osiągnięcie przedwojennego poziomu w produkcji rolnej, uprzemysłowienie zacofanej gospodarki Słowacji.

Wskaźniki ilościowe produkcji przemysłowej na r. 1948 ustalono m. in.

węgiel kamienny	— 17,8 mln. t
„ brunatny	— 23,9 „ „
surówka	— 1,5 „ „
stal	— 2,4 „ „

energia elektr.	— 7,4 „ KWh
samochody	— 14.000 szt.
traktory	— 9.000 „
tkaniny	— 65 tys. ton
cukier	— 672 „ „

W przemyśle chemicznym produkcja w r. 1948 miała wynieść m. in.

nawozy fosforowe	— 380 tys. t
„ azotowe	— 220 „ „
kwas siarkowy	— 205 „ „
syntetyczne paliwo płynne	— 200 „ „
soda	— 102 „ „

Plan na r. 1947 wykonany został w produkcji przemysłowej w 100,9%, jednak przemysł chemiczny zajął w realizacji tego planu ostatnie miejsce, wykonując zaledwie 89,0% zadań w ujęciu wartościowym.

W produkcji poszczególnych artykułów osiągnięto m. in.

nawozy fosforowe	— 344 tys. t
„ azotowe	— 132 „ „
kwas siarkowy	— 192 „ „
soda	— 89 „ „

Realizacja pierwszego etapu planu dwuletniego odbywała się w toku ostrej walki klasowej, napotykała na duże opory elementów kapitalistycznych posiadających jeszcze mocną bazę ekonomiczną w nieznacjonalizowanej części gospodarki narodowej. Po rozgromieniu reakcji i objęciu władzy przez masy pracujące w lutym 1948 r. uspołecznilo na mocy ustawy z 28 kwietnia 1948 r. wszystkie przedsiębiorstwa zatrudniające powyżej 50 robotników.

W przemyśle chemicznym przejęto przez państwo i włączono w ramy gospodarki planowej 74,3% zakładów obejmujących 97,4% stanu zatrudnienia.

Spowodowało to ogromną poprawę w wykonywaniu dalszych zadań planu dwuletniego. Plan na r. 1948 wykonany został w 102,4%, w przemyśle chemicznym osiągnięto 111,7%, w przemyśle papierniczym 103,9%. W ogólnym wyniku plan dwuletni wykonano w produkcji przemysłowej w 101,5%, w przemyśle chemicznym w 99,0%, w przemyśle papierniczym w 108,0%. W stosunku do r. 1937 osiągnięto w produkcji przemysłowej ogółem — 110,3%, w przemyśle chemicznym — 124,0%, w przemyśle papierniczym — 95,0%.

Z dniem 1 stycznia 1949 r. przystąpiła Czechosłowacja do wykonania planu pięcioletniego, uchwalonego przez Zgromadzenie Narodowe 28 października 1948 r. Obejmuje on lata 1949—1953.

Główne zadania planu obejmują przebudowę produkcji przemysłowej i rolnej, podwyższenie produkcji przemysłowej do 157% w stosunku do r. 1948, rolnej do 116%, podniesienie poziomu technicznego, wzrost wydajności pracy (w przemyśle o 32%), podwyższenie dochodu narodowego o 50% i sprawiedliwy jego podział. Wartość produkcji przemysłowej wyniesie:



Wyszczególnienie	Wartość prod. w mld. kor. cz. *)		Wskaźnik wzrostu
	w r. 1948	w r. 1953	
O g ó ł e m pr. prz.	288	454	157
Przem. metalowy	47,8	92,3	193
„ włókienniczy i odzieżowy	46,0	77,4	168
„ spożywczy	34,5	61,8	179
„ hutniczy	31,2	46,4	149
„ chemiczny	21,7	35,1	162
„ skórzany i gumowy	15,2	21,8	143
„ papierniczy	7,0	9,9	141

*) 100 koron = 8 złotych.

W poszczególnych wyrobach osiągnię się w r. 1953 następujące ilości:

węgiel kamienny	— 20,8 mln. t
„ brunatny	— 32,2 „ „
koks	— 8,0 „ „
surówka	— 2,7 „ „
stal	— 3,5 „ „
energia elektryczna	— 11,2 mld. kWh
samochody	— 24 tys. szt.
traktory	— 20 „ „

Wartość produkcji przemysłu chemicznego wzrosła (o 62%) w większym stopniu od ogólnej wartości produkcji przemysłowej (o 57%). Udział przemysłu chemicznego w produkcji przemysłowej podniósł się z 7,5% do 7,7%.

Szczególnie duży wzrost przewiduje się w produkcji farmaceutycznej (insulina, penicylina, sulfamidy).

Pierwszy rok planu pięcioletniego (1949) wykonano ogółem w produkcji przemysłowej w 102,8%, w przemyśle chemicznym w 103,2%. W toku wykonania planu na r. 1950 podwyższono ogólne zadania planu pięcioletniego w ujęciu wartościowym (z 157 na 170 stanu z r. 1948).

Podwyższone również zadania na r. 1950 wykonane zostały: w produkcji przemysłowej ogółem w 102,7%, w produkcji przemysłu chemicznego w 103,6%, przemysłu włókienniczego i odzieżowego w 103,3%, prze-

mysłu skózanego i gumowego w 104,0%, przemysłu papierniczego — 99,6%.

Zadania w zakresie wzrostu wydajności pracy realizowane są również pomyślnie. Wzrasta również stale poziom płac robotniczych, o ok. 10% z r. 1949 na 1950 i o 73% od r. 1946.

Przeciętny wzrost płac roboczych w stosunku do okresu przedwojennego wynosi 40%.

Zasadniczej zmianie uległy również stosunki gospodarcze Czechosłowacji z krajami demokracji ludowej i ZSRR, zwłaszcza po r. 1948. W r. 1946 czołowe miejsca w handlu zagranicznym Czechosłowacji zajmowały kraje kapitalistyczne, w r. 1949 już 45% obrotów przypada na ZSRR i kraje demokracji ludowej.

Rozwija się również i zacieśnia współpraca gospodarcza z Polską. Obroty handlowe stale rosną, programy produkcyjne są uzgadniane i rozgraniczane, doświadczenia wymieniane, dostawy maszyn i urządzeń niezbędnych do realizacji naszych planów inwestycyjnych również wzrastają.

Jak widać, Czechosłowacja krocząc torami gospodarki planowej rozwija wszechstronnie swój przemysł chemiczny, w ciągu niewielu lat odrabia zaległości wojenne, a ogromny swój potencjał produkcyjny budowany poprzednio w ciągu z górą 100 lat prawie podwaja w okresie dwóch planów długofalowych.

Węgierska Republika Ludowa

Węgry w okresie międzywojennym były krajem słabo uprzemysłowionym. Posiadały jednak poważne zasoby surowcowe zwłaszcza niezbędne dla przemysłu chemicznego: ropę naftową, węgiel kamienny, węgiel brunatny, gaz ziemny, piryty, siarkę, ogromne złoża boksytu, ponadto rudy manganowe, nadwyżki produkcji rolnej i hodowlanej, zioła lecznicze itp.

Wartość produkcji przemysłowej przedstawiała się w r. 1938 następująco:

Ogółem przemysł	— 13.556,7 mln. forintów *)
1) prz. spożywczy	3.702,0 „ „
2) „ włókienniczy	2.871,5 „ „
3) „ maszynowy	1.506,4 „ „
4) „ chemiczny	1.319,4 „ „
5) „ hutniczy	1.292,5 „ „

Trzeba się tu jednak zastrzec, że wg statystyki węgierskiej do przemysłu chemicznego zaliczono m. in. przeróbkę ropy naftowej, wydobycie boksytu i szereg produkcji niewyspecyfikowanych, co utrudnia porównywalność i wpływa na zwiększenie udziału tego przemysłu w gospodarce ogólnej.

Produkcja przemysłu chemicznego w ujęciu urzędowej statystyki przedstawiała się w r. 1938 jak niżej:

Wyszczególnienie	Ilość	Wartość w mln. for.
Boksyt	77,0 tys. t.	8,6
soda żrąca	2,7 „	5,3
mydło	20,0 „	99,0
superfosfat	43,0 „	15,1
saletra	37,0 „	22,2
mączka kost.	0,4 „	0,2
kw. solny	7,4 „	4,7
„ siarkowy	45,0 „	36,0
„ azotowy	3,0 „	11,6
barwniki	—	71,6
gaz świetlny	—	147,2
pozostałe	—	572,9
przem. gumowy	—	150,0
benzyna	70,0 tys. t.	39,9
nafta	95,0 „	40,2
gazolina	49,0 „	21,1
odpady	45,0 „	10,9
oleje smar.	24,0 „	62,9

1.319,4

Przy tym poziomie produkcji zapotrzebowania kraju na chemikalia nie mogły być zaspokojone, niedobór importowano głównie z Niemiec, które pokrywały (w r. 1937) 47,0% przywozu. Surowce krajowe nie mogły być także przetworzone i w poważnej części były eksportowane. Np. boksyt wywożono w 95%, również węgiel brunatny nadający się do przeróbki chemicznej eksportowano przywożąc w zamian węgiel kamienny dla celów opałowych. Ogromne złoża pirytów nie zostały nawet dokładnie zbadane. Kapitał zagraniczny nie dopuszczał do rozwoju przemysłu chemicznego, chcąc utrzymać tam rynek zbytu na swoje wyroby gotowe i bazę zaopatrzenia w surowce, kapitał krajowy, uzależniony od monopolii międzynarodowych, zadowalała się zapewnionym mu zyskiem i o interes kraju się nie troszczył.

Działania wojenne przyniosły Węgrom ogromne straty sięgające 40% wartości majątku narodowego. Poziom produkcji przemysłowej spadł do 20—30% w stosunku do okresu przedwojennego. Dewaluacja doprowadziła płace realne robotników (w r. 1946) do 12% poziomu z r. 1938. Toteż przemiany rewolucyjne odbywały się na Węgrzech powoli i stopniowo w toku ostrych walk klasowych z silnymi jeszcze elementami kapitalistycznymi, które wydatnie były popierane przez reakcję międzynarodową. W listopadzie 1946 r. ustanowiono kontrolę państwową nad największymi przedsiębiorstwami przemysłu ciężkiego, następnie dokonano reformy walutowej i dopiero w grudniu 1949 r. unarodowiono wszystkie przedsiębiorstwa zatrudniające powyżej 10 robotników. Gospodarkę planową zapoczątkowano ustawą o planie trzyletnim, który obejmował okres od 1 sierpnia 1947 r. do 1 sierpnia 1950 r. Główne zadania planu obejmowały odbudowę przemysłu i przekroczenie przedwojennego poziomu produkcji o 30%, przywrócenie przedwojennej wydajności w rolnictwie, przekroczenie przedwojennej stopy życiowej mas pracujących o 8%. Przemysł chemiczny miał w tym czasie podnieść wartość produkcji z 1.153,1 mln. forintów (w r. 1947/8) do 1.849,3 — tzn. o 62% i przekroczyć w ten sposób poziom produkcji z r. 1938 o 40,2%. Tempo rozwoju przemysłu chemicznego jest największe spośród wszystkich przemysłów kluczowych z wyjątkiem przemysłu maszynowego. Udział przemysłu chemicznego w ogólnej wartości produkcji przemysłowej wzrasta z 9,4% w r. 1938 do 10,5% w końcu planu trzyletniego. Nakłady inwestycyjne w planie przewidziane zostały w kwocie 6,6 mld. forintów (w wykonaniu wyniosły one 10,3 mld. f.). Na przemysł przeznaczono trzecią część tych nakładów, na przemysł chemiczny 252 mln. forintów oraz 165 mln. warunkowo, na budowę fabryk sody, chloru i celulozy.

Mimo trudnych warunków gospodarczych i politycznych plan trzyletni został wykonany na 7 miesięcy przed terminem, tzn. do dnia 31. XII. 1949 r.

Zadania planowe wykonane zostały i przekroczone na wszystkich odcinkach. Wartość produkcji przemysłowej przekroczyła poziom przedwojenny z górą o 50%. Bezrobocie zlikwidowano, wydajność pracy wzrosła o 103% i przekroczyła o 20% wskaźnik przedwojenny, stopa życiowa podwyższona została o 40% w stosunku do okresu przedwojennego.

Przemysł chemiczny pozostawał początkowo w tyle w realizacji zadań planowych, lecz w ostatecznym wyniku wykazał większe postępy od uzyskanych przeciętnie w całym przemyśle. Za okres 1947/8 wykonano więc plan w przemyśle chemicznym zaledwie w 88,8% (ogółem przemysł 105,3%), za okres od m-ca sierpnia do grudnia 1948 r. w 88,3% (ogółem przemysł 101,2%), za r. 1949 w 119,5% (ogółem przemysł 108,8%). Łącznie wykonanie planu przemysłu chemicznego wyniosło 103,3%, a przemysłu ogółem —

103,1%. Poziom produkcji r. 1938 przekroczone w przemyśle chemicznym o 74,1%, w przemyśle ogólnym o 53,4%.

W poszczególnych wyrobach uzyskano w r. 1949 następujące wskaźniki (1938 = 100):

obrabiarki	— 3.040,1
wydobycie ropy	— 1.168,9
soda kaustyczna	— 302,4
nawozy sztuczne	— 208,4
papier	— 145,5
wydobycie węgla	— 126,7

Plan pięcioletni Węgier uchwalony przez parlament 10 grudnia 1949 r. obejmuje lata 1950—1954 i stawia gospodarce narodowej następujące główne zadania: wzrost produkcji przemysłowej o 86,4% w stosunku do r. 1949, produkcji rolnej o 42,2%, wydajności pracy o 50%, obniżenia kosztów własnych o 25%, podniesienia stopy życiowej o 85% w stosunku do okresu przedwojennego.

Produkcja przemysłowa wykazuje następujące tempo i proporcje wzrostu:

Wyszczególnienie	Wartość prod. w mln. forintów	Wskaźnik 1949 = 100
Produkcja przemysłowa ogółem,	55.770	186,4
w tym: przem. rolniczy	9.300	170,1
„ tekstylny	9.267	152,0
„ ciężki	7.725	238,0
„ budowlany	5.536	231,0
„ hutniczy	4.723	195,0
„ chemiczny	4.843	238,0
„ gumowy	544	254,0

Układ ten nie jest bezpośrednio porównywalny z obowiązującym w okresie planu trzyletniego z uwagi na zmiany organizacyjne. Również w składzie przemysłu chemicznego zaszły zmiany, został on podzielony na ciężki i lekki, wyłączono zeń przemysł gumowy.

W tym układzie przemysł chemiczny znajdzie się w r. 1954 na VI miejscu dając 8,7% ogólnej wartości produkcji przemysłowej. Tempo rozwoju przemysłu chemicznego będzie największe wśród przemysłów kluczowych.

Na inwestycje w planie pięcioletnim przeznaczono 50,9 mld. forintów, z czego na przemysł przypadnie 21,3 mld. forintów.

Przemysł chemiczny uzyska na inwestycje 1,9 mld. forintów. Kosztem tych nakładów powstaną nowe fabryki superfosfatu, barwników, farmaceutyków, mas plastycznych, rozbuduje się i zmodernizuje istniejący aparat produkcyjny.

W pierwszej fazie planu rozszerzona zostanie i unowocześniona baza przemysłu chemii nieorganicznej, w drugiej fazie — chemii organicznej. Powstałe liczne instytuty naukowo-badawcze będą aktywnie współpracować z przemysłem nad rozwiązywaniem zagadnień produkcyjnych.

W toku wykonania planu zadania jego zostały podwyższone zarówno w produkcji jak i w nakładach inwestycyjnych. Te zwiększone zadania wykonane zostały w r. 1950 w produkcji przemysłowej ogółem w 109,6%. Przemysł chemiczny ciężki wykonał plan w 111,7%, przemysł chemiczny lekki w 113,4%, przemysł gumowy w 108,2%, papierniczy w 106,0%.

Dotychczasowe tempo rozwoju przemysłu chemicznego wykazuje, że wykonuje on przedterminowo swoje zadania w budowie podstaw socjalizmu na Węgrzech.

Rumuńska Republika Ludowa

W okresie międzywojennym należała Rumunia do najbardziej zacofanych krajów Europy, mimo że posiadała ogromne możliwości rozwoju gospodarczego. Kraj ten posiada szczególnie bogate bazy surowcowe przemysłu chemicznego: ropę naftową (wydobycie w roku 1938 — 6,6 mln. t), gaz ziemny (wydob. w r. 1936 —

2.130 mln. m³), chalkopiryty, gazy siarkowe, sól kamienną (wydob. w r. 1937 — 322 tys. t) rudy ołowiane i cynkowe, boksyt, węgiel kamienny (wydob. w r. 1937 — 1,9 mln. t), poza tym rudy żelazne, manganowe, chromowe, bismut, molibden, a także duże nadwyżki produkcji rolnej i hodowlanej, ponadto ogromne możliwości wykorzystania sił wodnych.

Kapitał międzynarodowy panujący niepodzielnie we wszystkich dziedzinach życia gospodarczego nie dopuszczał do rozwoju przemysłu utrzymując Rumunię na poziomie swej kolonii, traktując ją jako rynek zbytu i źródło zaopatrzenia w surowce.

Wartość produkcji przemysłowej w r. 1937 przedstawiała się jak niżej:

Ogółem prod. przemysłowa	54,1 mld. lej*)
w tym	
przemysł włókienniczy	13,0 „ „
„ spożywczy	11,6 „ „
„ metalurgiczny	10,5 „ „
„ chemiczny	9,2 „ „

*) wg relacji obecnej — 100 lei = 2,65 złotych

Wartość produkcji przemysłu chemicznego wykazała w r. 1937 w stosunku do r. 1929 spadek zarówno w liczbach absolutnych, jak i w udziale w ogólnej wartości produkcji przemysłowej (z 19,5% na 17,0%).

Natomiast udział przemysłu tego w zatrudnieniu ogólnoprzemysłowym rośnie wykazując spadek wydajności pracy, świadcząc o uwstecznianiu się przemysłu. Mimo wzrostu zatrudnienia fundusz płac robotniczych wykazuje w tym czasie poważny spadek, świadcząc o postępującym wyzysku i pauperyzacji mas pracujących.

W przekroju branżowym najpoważniejszą pozycję stanowiła produkcja farb i lakierów, dalej kwasu siarkowego, zapalek, sody i mydła.

W ujęciu ilościowym produkcja wynosiła w r. 1935:

kwas siarkowy	39,420 t
oleum	460 „
siarczek miedzi	6.200 „
„ potasu	1.520 „
superfosfat	960 „

Oczywiście, że przy tym poziomie przemysłu zapotrzebowanie kraju na chemikalia nie było pokrywane. Import wynosił w r. 1938 — 30,8 mln. mk niem., eksport zaś — 2,2 mln. mk niem. Z górą połowa importu pochodziła z Niemiec.

Po wyzwoleniu kraju przemiany polityczne i społeczno - gospodarcze hamowane były przez utrzymujące się jeszcze przy władzy elementy kapitalistyczne z królem na czele. Uspokojenie przemysłu nastąpiło dopiero ustawą z dn. 11.VI.1948 r.

Pierwszy państwowy plan gospodarczy objął rok 1949. Plan ten przewidywał wzrost wartości produkcji przemysłowej o 40% w stosunku do r. 1948, polepszenie jakości produkcji, wzrost wydajności pracy, obniżkę kosztów własnych.

Na inwestycje przeznaczono 82 mld. lei, z czego 47,2 na przemysł. W przemyśle chemicznym zaplanowano m. in. podwojenie zdolności produkcyjnej koksowni w Resita, rozpoczęcie budowy nowej koksowni w Valea Jiului, ponadto rozbudowę fabryk sody, garbników, amoniaku, kwasu azotowego, nawozów sztucznych, odbudowę urzędów i innych fabryk.

Wartość produkcji przemysłu chemicznego wynieść miała 140% w stosunku do r. 1948, w produkcji sody osiągnąć miano 113%, w kwasie siarkowym 140%, sadzy 131%.

Plan w r. 1949 wykonano w produkcji przemysłowej w 107%, przemysł chemiczny wykonał swe zadania w 112,4% osiągając m. in. w kwasie solnym 140,7%,

w sodzie kaustycznej 115,7%, w smole pogazowej 109,4% planu.

Wydajność pracy zwiększyła się w ciągu roku 1949 o 18,6%, dochód narodowy wzrósł o 25%, średnia płaca o 30%.

Następny plan, na r. 1950, przewidywał wzrost produkcji przemysłu o 37% w stosunku do r. 1949 i osiągnięcia m. in. w produkcji:

amoniaku	— 142,0%
barwników	— 123,2%
kwasu solnego	— 116,6%
opon	— 112,2%
sody kaustycznej	— 108,2%

Główną uwagę zwróciło się na rozwój przemysłu na bazie gazu ziemnego, ropy naftowej, węgla, na produkcję aluminium z boksytu, żywic syntetycznych, barwników, rozwinie się na skalę przemysłową produkcję importowanych dotąd leków przy wykorzystaniu roślin krajowych.

Plan na r. 1950 wykonał przemysł chemiczny przedterminowo, wykazując szybsze tempo rozwoju niż inne przemysły.

Wydajność pracy wzrosła w całym przemyśle o 12%, w przemyśle chemicznym o 27%.

Plan 5-letni, pierwszy długofalowy plan Rumunii, obejmuje lata 1951 — 1955. Przewiduje on szybki wzrost uprzemysłowienia kraju i osiągnięcie produkcji: stali — 1250 tys. t, tzn. 450% w stosunku do r. 1938, węgla — 10 mln. t, czyli 330% produkcji r. 1938, koksu 700 tys. t, a więc 800% produkcji przedwojennej. Przemysł chemiczny osiągnie 264% produkcji 1950 r.

Poza rozbudową i modernizacją istniejących zakładów powstaną nowe fabryki: sody kaustycznej, kwasu siarkowego, sadzy aktywnej, kombinat przemysłu organicznego — półproduktów dla barwników, farmaceutyków, mas plastycznych, jak również fabryka ekstraktów garbarskich.

W podstawowych wyrobach osiągnie przemysł chemiczny w r. 1955:

soda kaustyczna	52 tys. t
„ kalcynowana	57 „ „
kwas siarkowy	143 „ „
nawozy sztuczne	69 „ „
ekstrakty garbarskie	4,6 „ „
barwniki	1,7 „ „
papier	180 „ „
opony	4 „ „
obuwie gumowe	2,7 mln. par

Wydajność pracy wzrośnie w tym czasie o 54%.

Realizacja zadań pierwszego roku planu 5-letniego wykazuje w stosunku do r. 1950 w produkcji:

nawozów sztucznych	— 182,3%
sody kalcynowanej	— 142,8%
opon	— 129,3%
kwasu siarkowego	— 111 %

Przytoczone materiały wskazują na to, jak ogromny postęp uzyskała Rumunia po wyzwoleniu politycznym i społecznym, po zrzuceniu jarzma międzynarodowego kapitału. Wykazują one również, że wielkie zadania planu 5-letniego, planu budowy podstaw socjalizmu, wykonane zostaną na wszystkich odcinkach i doprowadzą w krótkim czasie gospodarkę narodową Rumunii do stanu pełnego rozkwitu.

Bułgarska Republika Ludowa

Przedwojenna Bułgaria była krajem bardzo słabo uprzemysłowionym. Produkcja rolna stanowiła 73,3%, przemysłowa 26,7%. Bułgaria posiada poważne bazy surowcowe zwłaszcza dla przemysłu chemicznego, jak węgiel kamienny, piryty, cynk, kaolin, gips, sól kuchenna.

Przemysł chemiczny pod względem wartości produkcji zajmował w 1938 r. III miejsce.

Ogólna wartość 8.267 mln. lew*) prod. przem.

w tym przemysł włókienniczy	— 2.996 mln. lew
„ spożywczy	— 2.619 „ „
„ chemiczny	— 1.321 „ „

*) obecna relacja — 100 lew = 1,4 złotych

Z ważniejszych wyrobów wyprodukowano: gliceryny 550 t, środków wybuchowych 400 t, smoły drzewnej 150 t, kwasu octowego 450 hl, metanolu 100 hl, kwasu winnego 100 t, olejku różanego 1,7 t, olejku miętowego 40 t, opon samochodowych 1.400 szt., kaloszy — 1 mln par.

Jak widać z tych danych produkcji, przemysł chemiczny Bułgarii stał na b. niskim poziomie, podobnie zresztą jak inne gałęzie wytwórczości przemysłowej. Kapitał międzynarodowy panujący w kraju nie dopuszczał do rozwoju przemysłu, nie chcąc utracić wygodnego rynku zbytu. Dominującą pozycję zajmował tu kapitał niemiecki, skąd importowano 73,6% ogólnego przywozu chemikalii.

Druga wojna światowa przyniosła Bułgarii ogromne straty, zarówno wskutek rabunkowej gospodarki okupanta hitlerowskiego, jak też i w wyniku działań wojennych. Zdolność produkcyjna przemysłu bułgarskiego spadła w końcu r. 1944 do 64%, rolnictwa — do 70% stanu przedwojennego.

Wyzwolenie Bułgarii przez Armię Radziecką w roku 1944 przełamało bariery stawiane przez imperiaлизм międzynarodowy na drodze do rozwoju kraju.

Braterska pomoc ZSRR i mobilizacja wszystkich sił wytwórczych stworzyły warunki do szybkiej odbudowy i rozbudowy gospodarki narodowej. Już w r. 1944 unarodowiono większą część przemysłu, następnie ustalono okresowe plany produkcji, a w r. 1946 opracowano pierwszy państwowy plan gospodarczy, plan dwuletni obejmujący lata 1947 i 1948.

Zadaniem planu dwuletniego była odbudowa zniszczeń wojennych, wzrost produkcji przemysłowej — o 67% w porównaniu do 1939 r. — i stworzenie warunków do dalszego planowego rozwoju gospodarki narodowej.

W przemyśle chemicznym planowano przekroczenie w r. 1947 poziomu przedwojennego, a w r. 1948 dalszy wzrost produkcji o 64%. Plan dwuletni wykonano z nadwyżką. Produkcja przemysłowa wzrosła o 71,5% powyżej poziomu przedwojennego, przemysł chemiczny wykonał zadania r. 1947 tylko w 90%, lecz w następnym roku wyrównał niedobory.

Na inwestycje wydatkowano 75 mld. lew. Wybudowano szereg zakładów przemysłowych, m. in. cementownię „Wulkan“, fabrykę karbidu „Jelechim“, zakład suchej destylacji drewna „Gorchim“, fabrykę przemysłu gumowego.

Z kolei przystąpiła Bułgaria do realizacji planu pięcioletniego, obejmującego lata 1949 — 1953, planu budowy podstaw socjalizmu. Plan ten przewiduje wzrost produkcji przemysłowej do poziomu 682% stanu z roku 1939 i zwiększenie jej udziału w gospodarce narodowej do 46,8%.

Na inwestycje przeznaczono w planie pięcioletnim 425 mld. lew, z czego 40% na przemysł. Dochód narodowy Bułgarii wzrósł w r. 1956 do 96 mld. lew (w r. 1948 — 52 mld. lew) i przekroczył prawie dwukrotnie poziom przedwojenny.

Na rozwój przemysłu chemicznego zwrócono w planie pięcioletnim szczególną uwagę. Przewiduje się rekonstrukcję istniejących zakładów na bazie współczesnej techniki i budowę szeregu nowych. Przewidziano m. in. powstanie w Dymitrowgradzie kombinatu chemicznego im. J. Stalina, który będzie na wskroś nowoczesną bazą bułgarskiego przemysłu chemicznego. Będzie on dostarczał 70 tys. ton/r nawozów azotowych, pokrywając z nadwyżką potrzeby kraju.

Poza tym produkcja kombinatu obejmie amoniak, kwas azotowy, kwas siarkowy w ilościach, które także zapewnią nadwyżki eksportowe. Budowa tego kombinatu ukończona została w r. 1951 na 13 miesięcy przed terminem.

W realizacji zadań planu pięcioletniego przemysł chemiczny wykazuje największe postępy. W stosunku do poziomu z r. 1939 osiągnięto wskaźniki: w r. 1949 — 352,2, w r. 1950 — 466,7; w r. 1951 — 499,8.

Inne gałęzie gospodarki realizują swe zadania także przedterminowo. I nie tylko na odcinku produkcyjnym. Wydajność pracy wzrasta stale, w r. 1950 — o 18%, fundusz płac o 24%.

Opierając się na dotychczasowych wynikach, można przewidywać, że plan pięcioletni Bułgarii zostanie wykonany przedterminowo, przypuszczalnie w końcu 1951, a zatem w ciągu 3 lat.

Albańska Republika Ludowa

Albania w okresie międzywojennym była krajem wybitnie rolniczym, 87 proc. ludności żyło z uprawy ziemi. Albania posiadała jednak cenne bazy surowcowe: ropę naftową, rudy żelazne, węgiel brunatny, asfalt, chalkopiryt, miedź, chromit, rtęć, boksyt, łupki, gips, azbest, torf.

Kraj opanowany był przez kapitał międzynarodowy, który uważał Albanię za swoją kolonię, eksploatował w sposób rabunkowy zasoby surowcowe, zbywał tu wyroby gotowe, do rozwoju przemysłu nie dopuszczał.

Stan posiadania przemysłu był niezwykle ubogi, obejmował m. in. fabrykę cementu w Skutari, rafinerię nafty, kilka niewielkich browarów, gorzelnię, zakład suchej destylacji drewna.

Okupacja faszystowska i wojna spowodowały około 50 mln. dolarów strat. Po wyzwoleniu kraju w krótkim czasie zastosowano metody gospodarki planowej. W r. 1947 wprowadzono pierwszy roczny plan państwowy, w r. 1948 drugi. Plany te wykonano z nadwyżką. Produkcja przemysłowa w r. 1948 osiągnęła już 321,6% stanu z r. 1938.

Następnie przystąpiła Albania do realizacji planu dwuletniego na lata 1949 i 1950. Przewiduje on osiągnięcie w stosunku do r. 1948 m. in. następujących wskaźników:

	r. 1949	r. 1950
wydobycie ropy naftowej	124	160
rudy chromowej	288	572
miedzi	214	363
cementu	151	156
łuszczów roślinnych	108	171

Nakłady inwestycyjne w przemyśle wyniosą w roku 1949 — 840 mln. leków, w roku 1950 — 1.100 mln. leków*).

Plan dwuletni został wykonany przedterminowo. w ramach jego ukończono budowę m. in. rafinerii cukru w Maliq o zdolności przerobu 100 tys. q/r, elektrownię im. Lenina.

Dalszym etapem rozwoju Albanii jest plan pięcioletni obejmujący lata 1951 — 1955, plan budowy podstaw socjalizmu.

W ramach tego planu przewiduje się m. in. budowę nowego zakładu hutniczego, cementowni, fabryk papierniczych, elektrowni, tartaków, fermentowni tytoniu. Już w pierwszym roku tego planu uruchomiono 12 dużych obiektów przemysłowych, m. in. rafinerię nafty, nową kopalnię węgla, cegielnię i kombinat obróbki drewna w Elbasan.

Poza tym wymienić należy oddanie w r. 1951 do użytku olbrzymiego kombinatu włókienniczego im. J. Stalina w Jurberisz k. Tirany, o zdolności produkcyjnej 20 mln. m. tkanin rocznie. Przystąpiono także do budowy dużej huty szkła i cementowni we Wlora.

Trzeba zaznaczyć, że całe najnowocześniejsze urządzenie większości nowych zakładów (m. in. cukrowni w Maliq, kombinatu włókienniczego w Tiranie, cementowni we Wlora) dostarczył ZSRR. Ogromna pomoc Związku Radzieckiego zapewniona jest również przy realizacji dalszych zadań planu pięcioletniego.

Entuzjazm mas pracujących i wydatna pomoc ZSRR stanowią gwarancję, że wielkie zadania planu pięcioletniego Albanii zostaną w całej pełni wykonane.

*) 100 leków — 8 złotych.

Rozpatrzyliśmy ogólne drogi i tempa rozwoju przemysłu chemicznego w krajach demokracji ludowej (z wyjątkiem Polski oraz Niemiec, które wymagają odrębnego opracowania).

Zestawmy teraz przynajmniej niektóre dostępne nam wskaźniki dla krajów gospodarki planowej i dla krajów kapitalistycznych.

Wartość produkcji przemysłu chemicznego w okresie od r. 1927 do r. 1948 wzrosła w USA ca 2¹/₂-krotnie, gdy w ZSRR (do r. 1950) z górą 4-krotnie.

Należy przy tym tu uwzględnić, że przemysł chemiczny ZSRR w czasie wojny doznał ogromnych zmniejszeń.

W okresie powojennym osiągnięto w przemyśle wskaźniki produkcji w stosunku do r. 1937:

w W. Brytanii wskaźniki przemysłu.	— 101
przem. chem.	— 109
we Francji „ ogólny	— 95
we Włoszech „ przem. chem.	— 80
w Niemczech Zachodn. „ ogólny	— 40
przem. chem.	— 98
w Czechosłowacji „ przem.	— 148
na Węgrzech „ przem.	— 119
przem. chem.	— 138
w Bułgarii „ ogólny	— 158
przem. chem.	— 164

W dalszych latach w ramach planów 5-letnich osiągną państwa demokracji ludowej, jak wynika z podanych wyżej materiałów, następujące wskaźniki w stosunku do r. 1938:

Wyszczególnienie	Prod. przem. ogółem	Prod. przem. chemiczn.
Czechosłowacja	177	201
Węgry	281	414
Rumunia	—	440
Bułgaria	682	500*)
Albania	322**)	—

***) osiągnięty w r. 1951

*) „ „ 1948

Wydajność pracy w przemyśle wzrosła w ZSRR w latach 1927—1932 o 41%, a w dalszych latach w jeszcze większym stopniu.

W USA w tym czasie (1927—1933) spada o 28%, a w przemyśle chemicznym o 24%.

W okresie powojennym w r. 1948 wskaźnik wydajności pracy w przemyśle wynosił w stosunku do r. 1937:

w W. Brytanii	— 96
we Francji	— 80
w Czechosłowacji	— 154

Także w innych krajach demokracji ludowej wydajność pracy wzrasta z roku na rok. Na Węgrzech przekroczyła ona w r. 1949 poziom przedwojenny o 20%, w Rumunii wzrasta w ciągu jednego roku (1949) o 18,6%, w Bułgarii o 12,4%.

Bezrobocie trapiące nadal państwa kapitalistyczne zniknęło zupełnie w krajach demokracji ludowej.

Dochód narodowy wzrasta w tempie, jakiego nie znały państwa kapitalistyczne w okresie największego rozwoju, wzrasta stale i szybko stopa życiowa mas pracujących w przeciwieństwie do wzrastającej pauperyzacji robotników w krajach kapitalistycznych.

Czynnikiem, który wybitnie przyspiesza rozwój gospodarki narodowej w krajach demokracji ludowej jest braterska pomoc i współpraca z ZSRR. Poza tym ogromną rolę odgrywa utworzona w r. 1949 Rada Wzajemnej Pomocy Gospodarczej, do której weszły ZSRR, Polska, Czechosłowacja, Węgry, Rumunia, Bułgaria i Albania, a od r. 1950 również Niemiecka Republika Demokratyczna. Rada organizuje wzajemną wymianę doświadczeń, pomoc techniczną w surowcach, żywności, urządzeniach technicznych itp.

Wyzwolenie społeczno-polityczne i gospodarcze, pełna mobilizacja sił wytwórczych, pomoc ZSRR i wzajemna współpraca — oto są czynniki, które spowodowały wspaniały rozwój państw demokracji ludowej na nowej drodze budowy podstaw socjalizmu.

Wpływ nauki radzieckiej na poznanie polskiej bazy surowcowej

A. Dutkowski

Nie spotykamy dotychczas w naszej państwowości rozwój gospodarki narodowej, a zwłaszcza szybki rozwój górnictwa i przemysłu, stwarza nieodzowną konieczność rozszerzenia starej i znalezienia nowej bazy surowcowej. Zadania te wynikają z dotychczasowego przebiegu realizacji założeń 6-letniego Planu rozwoju narodowo-gospodarczego i budowy fundamentów socjalizmu w Polsce. Rozpoznanie i przygotowanie zasobów złóż wyprzedzające rozwój przemysłu jest podstawową i zasadniczą cechą planowej gospodarki socjalistycznej, gdyż naprężony plan produkcji przy równoczesnym braku zabezpieczenia odpowiednim planowym przyrostem zasobów grozić może w konsekwencji załamaniem się produkcji. Dlatego też, aby zlikwidować zaległości w przygotowaniu zasobów kopalin użytecznych, podbudować nasz szybko rozwijający się przemysł mocną bazą surowcową i stworzyć nieodzowną możliwość wyprzedzenia eksploatacji przygotowanymi zasobami, należy postawić prace geologiczne i geologiczno-poszukiwawcze w Państwie na jednym z pierwszych miejsc. Tego rodzaju cel osiągnąć może jedynie dobrze zorganizowana Państwowa Służba Geologiczna, służba, która zerwie bezpowrotnie ze złym stylem pracy, ze złymi metodami, przestarza-

lymi pojęciami, z wiecznym rozgardiaszem i z hasłem „geologia dla geologii“.

Dla dokładniejszego zobrazowania obecnej sytuacji w polskiej geologii rzucmy okiem wstecz na stan służby geologicznej przed rokiem 1939. W okresie międzywojennym Polska kapitalistyczna właściwie zorganizowanej służby geologicznej nie miała, była ona niepotrzebna „krajowi kolonialnemu“ pod względem surowcowym — za jaki uważał Polskę kapitał zagraniczny. Uchwała Sejmu Ustawodawczego z dnia 30.VI. 1919 r., powołująca Państwowy Instytut Geologiczny, określała w sposób ogólnikowy jego zadania. Nie ustaliła ona stosunku Instytutu do resortów gospodarczych, zwłaszcza na odcinku górnictwa i przemysłu mineralnego, który prawie wyłącznie był w posiadaniu kapitału zagranicznego. W tych warunkach praca Instytutu nie mogła być odpowiednio nawiązana do potrzeb gospodarczych Państwa. Instytut reprezentujący służbę geologiczną w pracy swej ograniczał się do swoistej pojętej działalności naukowej, a działalność w zakresie stosowanym sprowadzała się na ogół do wykonywania doraźnych zadań, najczęściej związanych z przypadkowym orzecznictwem.

Do normalnych zadań Instytutu należało również przekazywanie wiadomości o możliwościach bazy surowcowej kapitałowi zagranicznemu na oficjalne żądanie b. Ministerstwa Spraw Zagranicznych Polski przedwrześniowej. Wszystkie wiadomości o bazie surowcowej Państwa były w posiadaniu wielkiego kapitału angielskiego, amerykańskiego, holenderskiego, francuskiego czy też belgijskiego. Ani Państwowy Instytut Geologiczny, ani też rychło zlikwidowany Państwowy Urząd Naftowy nie mogły rozwinąć metodycznych badań nad bazą surowcową Polski. Ministerstwo Oświaty w Polsce przedwrześniowej nie dopuszczało geologii do szkół, zniosło nawet magisteria z geologii w niektórych szkołach wyższych.

Rozwój geologii polskiej był niedogodny dla interesów rabunkowej gospodarki kapitału obcego i rodzimego. Państwowa Służba Geologiczna była zbyt cenna, niepotrzebna, ba, wręcz szkodliwa i niebezpieczna dla kapitalisty, a burżuazyjno-obszarniczy rząd wypełniał tylko po tej linii zalecenia swoich mocodawców.

Na parę lat przed II-gą wojną światową zauważyć można było wzrost zainteresowania geologią. Głównym tego przejawem była droga poszukiwań surowców, na którą wszedł Państwowy Instytut Geologiczny pod kierownictwem prof. K. Bohdanowicza. W tym też okresie po raz pierwszy (na skalę regionalną) została zastosowana geofizyka poszukiwawcza.

Okupant hitlerowski doceniając znaczenie geologii w rozbudowie swojej bazy surowcowej pokazał Polsce nowy charakter służby geologicznej i (jakkolwiek tylko dla swoich zaborczych celów) zamierzał wprowadzić gospodarkę surowcami Polski.

Po wyzwoleniu Polski przez Armię Radziecką i Wojsko Polskie otworzyły się przed geologią polską korzystne możliwości racjonalnego rozwoju. Wówczas to dyrektor Państwowego Instytutu Geologicznego Jan Czarnocki stanął do walki o zorganizowanie właściwej Państwowej Służby Geologicznej. Jednakże nasz świat geologiczny do roku 1950 nie wyszedł w całości z impasu, częściowo tkwiąc nadal w swoich przestarzałych poglądach, w swojej metodyce, w swoim „podwórkowym i prywatnym” skłóceniu. W tym też okresie nie doszło do wytworzenia jednolitej służby geologicznej, jakkolwiek Jan Czarnocki z wielkim wysiłkiem doprowadził do pierwszego w Polsce zestawienia problematyki geologicznej, które niesłusznie określono jako 6-letni plan geologii, gdyż był to tylko jednostronny program.

Dopiero w początkach roku 1951 dzięki bezinteresownej wspierającej pomocy ZSRR powstał po raz pierwszy długofalowy plan prac geologicznych oraz geologiczno-poszukiwawczych, zabezpieczający i wyprzedzający rozwój przemysłu. Z końcem lipca 1950 r. nastąpiło właściwie pierwsze bezpośrednie zetknięcie się geologii polskiej z geologią radziecką. Nastąpiło ono w momencie, gdy geologia polska po dwóch próbach opracowania planu prac geologicznych — nie mając należytych podstaw organizacyjnych i bezpośredniego związania z potrzebami życia gospodarczego — nie mogła wyjść poza stadium opracowania programu prac. Program ten był jedynie wyrazem poglądów Państwowego Instytutu Geologicznego i grupy pracowników nauki skupionych w Państwowej Radzie Geologicznej na potrzebę prac badawczych, a nie realnym planem prac geologicznych na okres 1950-1955.

Pracując nad właściwym planem geolodzy polscy spotkali się z bogatymi doświadczeniami geologii Kraju Rad. Podstawowym problemem stały się postępujące zasadnicze zagadnienia, które w konsekwencji poddyktowały myśl o jednolitym planie prac geologicznych w państwie i o materialno-technicznym zabezpieczeniu wykonania tego planu: bilans i przyrost zasobów surowców mineralnych jako podstawy planowania gospodarczego, na których należy oprzeć planowanie prac geologicznych.

Te wyjściowe zagadnienia przy sporządzaniu planu prac nie były dotychczas uwzględniane przez geologów polskich operujących ogólnym pojęciem stanu zbadania kraju. Obrazu ujmującego całokształt poznania naszej bazy surowcowo-mineralnej geologia polska do roku 1950 nie wytworzyła. Aczkolwiek były robione próby szacowania zasobów poszczególnych surowców, to jednak były to nie skoordynowane poczynania poszczególnych zespołów lub pojedynczych geologów, nie oparte na jednolitych metodologicznych podstawach.

Stawiając zagadnienie bilansu zasobów, geologia radziecka dała geologii polskiej pierwsze metodologiczne wskazówki, jak należy przystępować do opracowywania i klasyfikowania zasobów. Dzięki tym wskazówkom i w oparciu o radziecki system ustalania i klasyfikowania zasobów opracowana została pierwsza w Polsce instrukcja wprowadzająca pewien ustalony system do szacowania zasobów. Zamiast nie zdefiniowanych pojęć używanych przez poszczególnych geologów zaczęto powszechnie stosować pojęcia kategorii zasobów A, B, C z określonym zakresem badania i stopniem poznania poszczególnych elementów charakteryzujących złożę. Instrukcja ta była rozprowadzona na całą Polskę i w zakresie ustalania zasobów geologia nasza zaczęła opierać się na tym właśnie systemie. Zasady tej instrukcji zostały zresztą w całości potwierdzone w pracy W. Smirnowa „Podczot zapasów mineralnego syryja”. Autor ten zajmował przez długi czas stanowisko przewodniczącego Wszechzwiązkowej Komisji Zasobów Kopalin Użytecznych ZSRR. Zagadnienie bilansu zasobów wysunięte zostało jako bezpośredni składnik planu prac geologicznych i jako taki zaczęto je rozpracowywać przez poszczególne organizacje przemysłowe, gospodarcze i naukowe.

Taką formę pracy nad bilansem zasobów przyjęto po raz pierwszy w geologii polskiej.

Poza metodologicznym podejściem i ujęciem sprawy szacowania zasobów w system oparty na elementach jednoznacznych i porównywalnych praca ta stała się równocześnie wstępem, który miał dać właściwe podstawy planowania.

Potrzeby gospodarki narodowej wynikające z budowy podstaw socjalizmu w Polsce, z przebudowy i budowy socjalistycznej gospodarki narodowej nadały kierunek, w którym winien rozwijać się plan zasobów, a w szczególności plan przyrostu zasobów, aby pokryć zapotrzebowania produkcji i przetwórstwa.

Analiza bilansu surowcowego wykazując niedostatecznie pokrycie niektórych zapotrzebowań nasunęła tematykę, która winna być uwzględniona w planie prac geologicznych i geologiczno-poszukiwawczych. Wynikające stąd wskazówki odnośnie planowania prac geologicznych nie ograniczały się wyłącznie do nie sprezyowanej tematyki lecz dały podstawę do ustalenia

zakresu prac, terminów i efektów, jakie winny one dać po swoim ukończeniu. Plan prac geologicznych, opierając się na tych podstawowych założeniach, uwzględniać winien dalsze pochodne wytyczne w zagadnieniu środków kadrowych technicznych i finansowych. Na podstawie wniosków z bilansu i przyrostu zasobów oraz tematyki potrzebnych prac wynika konieczność przeprowadzenia analizy stanu organizacyjnego naszej rozczłonkowanej służby geologicznej. Dotychczas opierała się ona na przestarzałej opinii, że geologia dzieli się na tzw. „geologię — naukę czystą” i geologię. Ten z gruntu fałszywy pogląd uległ gruntownej rewizji w dyskusjach I Kongresu Nauki Polskiej. Ustąpił on zasadzie, że cała jednolita geologia służy potrzebom gospodarki i z nich bierze wytyczne dla swojej działalności.

Ten jedyny i słuszny pogląd pośród naszych geologów ugruntował się pod wyraźnym wpływem nauki radzieckiej.

W wyniku tego zasadniczego przekształcenia podstawowych pojęć o geologii jako nauce, o stosunku nauki do życia, o roli bilansu zasobów jako jedynej i słusznej podstawy dla tworzenia planu, musiał ulec przebudowie program prac geologicznych opracowany w r. 1949 przez geologów polskich opierających się na starych poglądach i metodach prac.

Pod wpływem nauki radzieckiej zaczęto równocześnie doceniać potrzebę wprowadzenia i rozwinięcia nowoczesnych metod pracy (geochemia, metody metalometryczne, metody szlichowe i inne), jak również potrzebę wprowadzenia właściwego następstwa prac, co wysunęło konieczność rozbudowy prac geofizycznych, które winny poprzedzić prace geologiczne — poszukiwawcze. Doceniona została również w pełni zasada kompleksowego wykorzystania materiałów geologicznych i opracowywania wniosków opartych na szerszym zgrupowaniu rozpoznanych faktów.

Zbyt powierzchowne zasady stosowane dawniej w planowaniu prac geologiczno — poszukiwawczych zostały pogłębione, ściśle związane z wymaganiami stawianymi przez klasyfikację zasobów. Znalazło to swój wyraz w normach, które muszą obowiązywać przy planowaniu wierceń i robót górniczych niezbędnych dla oceny złóż, zwłaszcza w wypadkach, gdy chodzi o złoża, które mają wejść do stadium eksploatacji. Uporczywym poglądom opierającym się tylko na dotychczas znanych obszarach przeciwstawiła geologia radziecka bardziej dalekowzroczną metodę. Według niej należy nie tylko koncentrować się na znanych już złożach, ale również przygotowywać nowe tereny, które w oparciu o znane już fakty mogą nam dać odkrycia nowych mineralnych złóż. Zasada ta jest aktualna dla złóż węgla, ropy, rud, surowców skalnych, soli, jak również i dla wszystkich innych surowców mineralnych.

Taka metoda pozwoliła geologom polskim wyjść na szerszą platformę w swoich pracach geologicznych i geologiczno — poszukiwawczych. Wnioski i fakty wpływające z podsumowanych prac przeprowadzanych w nawiązaniu do doświadczeń radzieckich wskazały podstawowe założenia dla służby geologicznej. Są nimi: *bilans zasobów wraz z odpowiednim planem przyrostu i konieczność jego stałego aktualizowania oraz metodologiczne podstawy w planowaniu i układzie prac geologicznych.*

Na bazie wymienionych merytorycznych zadań geologii zostaje w Polsce Ludowej organizowana na nowych zasadach Państwowa Służba Geologiczna z zachowaniem jednotorowości prac geologicznych w całym kraju.

Dekret z 8.X.51 r. o organizacji Państwowej Służby Geologicznej przyjęty na posiedzeniu Sejmu 15.XII.51 roku jest kamieniem węgielnym ustawienia zagadnień geologii w życiu gospodarczym Państwa.

Mimo, że zaniedbania i błędy z okresu międzywojennego w dużym stopniu zostały z geologii polskiej usunięte, to jednak powołanie do życia Państwowej Służby Geologicznej na mocy dekretu z 8 października 1951 roku stanowi zmianę rewolucyjną, możliwą tylko w państwie socjalistycznym, zmianę, której wprowadzenie w życie wymaga niemałego wysiłku.

Państwowa Służba Geologiczna składa się z:

1. Centralnego Urzędu Geologii i jednostek jemu podległych, tzn.: (—) Instytutu Geologicznego i Przedsiębiorstwa Poszukiwań Geofizycznych,
2. Resortowych służb geologicznych powołanych w tych ministerstwach, których zakres działania obejmuje eksploatację złóż kopalin, przetwarzanie kopalin, wykonywanie inwestycji budowlanych, komunikacyjnych lub też użyteczności publicznej wymagających badań geologicznych,
3. Komórek geologicznych w prezydiach wojewódzkich rad narodowych.

W skrócie, do zadań Centralnego Urzędu Geologii należy: sporządzanie wieloletniego i rocznego planu prac geologicznych w państwie, koordynacja tych prac, zatwierdzanie klasyfikacji złóż kopalin itp.

Resortowe służby geologiczne obowiązane są uzgadniać z Centralnym Urzędem Geologii metody badań i planów prac geologicznych przez nie wykonywanych, dostarczać materiały dotyczące zabezpieczenia działalności przemysłowej ustalonymi zasobami kopalin, składać techniczne sprawozdania z wykonania planu prac geologicznych, uzgadniać szkolenie i doszkalanie kadry naukowej itd.

Służba geologiczna w zakresie terenowym prowadzić będzie rejestrację i ewidencjonowanie zgłaszanych przez ludność odkryć występowania złóż kopalin, gromadzić materiały geologiczne, udzielać fachowej pomocy przy eksploataowaniu, użytkowaniu i przeróbce miejscowych kopalin oraz przy doraźnym zaopatrywaniu w wodę itd.

Całość pracy Państwowej Służby Geologicznej zapewnić ma naszemu przemysłowi bazę surowcową potrzebną do dalszego uprzemysłowienia kraju. Przez zapewnienie to należy rozumieć tak dokładne poznanie wnętrza naszej ziemi, żeby planowe inwestycje opierały się nie na domysłach, ale na konkretnym ustaleniu jakości kopaliny, dostępności do złoża, granic złoża i ilości kopaliny w złożu. Trzeba tu zaznaczyć, że kopaliną w pojęciu nowego polskiego prawa górniczego jest nie tylko węgiel, ropa naftowa, ruda itd., ale również żwir, glina, piasek i inne.

Należy ogólnie wspomnieć, że budowa geologiczna ziem Polski charakteryzuje się tym, iż utwory starsze, w których głównie występują najważniejsze surowce mineralne, są odsłonięte, a tym samym dostępne dla bezpośrednich badań geologicznych na obszarze stanowiącym w przybliżeniu $\frac{1}{5}$ całego terytorium Pań-

stwa. Obszar ten obejmuje południową górską i przedgórską część Polski. Dzięki temu ta część kraju, która obejmuje Śląsk Dolny i Górny wraz z Wyżyną Małopolską, została stosunkowo najlepiej poznana. Ona też reprezentuje wielką podstawową bazę surowców mineralnych naszego państwa ze znanymi zagłębiami i złożami najważniejszych surowców. Inaczej ma się rzecz z pozostałym niżowym obszarem zajmującym $\frac{4}{5}$ powierzchni Polski. Obszar ten zasłonięty grubą powłoką utworów najmłodszych — czwartorzędowych — jest niedostępny dla badań bezpośrednich prowadzonych bez udziału metod nowoczesnych pozwalających na zbadanie głębszego podłoża i jego struktury. Z tych też względów istnieje wielka dysproporcja w poznaniu geologicznym obu części Polski. Z obszarem południowym, znacznie lepiej poznany, wiąże się główna baza najważniejszych naszych surowców mineralnych. Znajomość geologiczna tych terenów, jakkolwiek jest bardzo daleko posunięta, pozostawia jednak jeszcze wiele do życzenia. Odnosi się to zwłaszcza do niedostatecznego wyzyskania nowoczesnych metod badawczych i niedostatecznej organizacji badań naukowych. Badania Niżu przed wojną, zapoczątkowane przez b. Państwowy Instytut Geologiczny, przy zastosowaniu metod geofizycznych dały już pozytywne wyniki w odkryciu wielkich struktur solnych (Kłodawa, Rogoźno itd.).

Badania te wykonywane w stopniu bardzo niedostatecznym i prowadzone w bardzo powolnym tempie nie odpowiadają wymaganiom stawianym przez obecne potrzeby życia gospodarczego. Powołane w 1950 r. Państwowe Przedsiębiorstwo Geofizyczne, wprowadzie niedostatecznie jeszcze, zdołało opanować sytuację, ale daje gwarancję, że sytuacja zmieni się na lepsze.

Wnioski co do teoretycznej oceny możliwości surowcowej naszego Niżu poparte są pewnymi analogiami, które wynikają z porównania naszych mało znanych terenów z niemieckimi, intensywnie badanymi terenami, zwłaszcza w zakresie poszukiwań ropy naftowej.

W charakterystyce znajomości geologicznej naszego państwa podkreślić należy jeszcze jeden bardzo ważny moment. Jest nim zbyt mały udział wiertnictwa i robót górniczych w badaniach geologicznych. Ta okoliczność sprawia, że daleko już zaawansowane badania geologiczne, szczególnie na Niżu, nie posiadają dostatecznego nawiązania, koniecznego do interpretacji pomiarów i zdjęć geofizycznych. W równym stopniu brak wierceń i robót górniczych, szczególnie badawczych, uniemożliwiało poznanie głębszego podłoża, zwłaszcza na tak interesujących obszarach, jak w rejonie świętokrzyskim i obszarach Polski niżowej. Na skutek tego nie można rozstrzygnąć wielu zagadnień teoretycznych, doniosłych z punktu widzenia poszukiwań surowcowych. W wyniku tych uwag stwierdzić należy, że znajomość geologiczna naszego państwa w zakresie badań teoretycznych posunięta jest stosunkowo dość daleko, natomiast w znaczeniu praktycznym — w zakresie poszukiwań — bardzo nieznacznie. Pod tym względem jesteśmy państwem bardzo zapóźnionym i nie nadążającym za wielkim postępem wszelkiego typu prac poszukiwawczych, jakie rozwinęły się w ostatnich dziesiętnościach lat w państwach ościennych.

Ta dysproporcja między teoretycznie rozbudowaną a praktyczną wiedzą geologiczną w Polsce przy braku wyzyskania jej dla celów gospodarczych postawiła

nas wobec konieczności zorganizowania jednolitej służby geologicznej — spreżystej, odpowiednio wyposażonej, która w przeciągu jak najszybszego czasu mogłaby doprowadzić bazę surowcową do stanu wyprzedzającego planowaną produkcję wszystkich eksploatowanych już i jeszcze nieeksploatowanych surowców. Stąd wynika, że akcja poszukiwań surowcowych w Polsce ujęta ramami sześciolletniego programu gospodarczego wysuwa się na czoło zagadnień i działalności Państwowej Służby Geologicznej. Po tak nawet ogólnym i krótkim ujęciu spraw związanych z zagadnieniem bazy surowcowej naszego państwa przy stosowaniu należytych badań podstawowych, w zupełności zrozumiały stanie się fakt powołania władzy naczelnej, Państwowej Służby Geologicznej — Centralnego Urzędu Geologii, którego zakres działania został szczegółowo ujęty w Uchwale Rady Ministrów z dn. 26 kwietnia 1952 r. Konsekwentną wypadkową tej Uchwały jest oczywiście likwidacja Państwowego Instytutu Geologicznego oraz Instytutu Muzeum Ziemi i powołania nowego Instytutu Geologicznego, jako jedynego instytutu zajmującego się problemowymi i kluczowymi zagadnieniami podstawowych badań geologicznych. Badania te konieczne są dla udokumentowania starej i rozpoznania w kategoriach tylko geologicznych nowej bazy surowcowej oraz należyte pojętej współpracy tego instytutu ze służbami i przedsiębiorstwami geologicznymi we wszystkich resortach gospodarczych.

Centralny Urząd Geologii poprzez podległy mu bezpośrednio Instytut Geologiczny i Przedsiębiorstwo Poszukiwań Geofizycznych, w ścisłej łączności z nowo zorganizowanymi resortowymi służbami geologicznymi, poprzez współpracę z Polską Akademią Nauk i Ministerstwem Szkolnictwa Wyższego będzie mógł koordynować plan prac geologicznych. Celem tego planu będzie w pierwszym rzędzie należyte zestawienie bilansu surowców mineralnych państwa, należyte obsłużenie produkcji w dziedzinie eksploatacji surowców mineralnych i wreszcie — zabezpieczenie przemysłu górniczego odpowiednim przyrostem zasobów.

Widzimy zatem, że pierwszy raz w historii Polski, dzięki odpowiedniemu postawieniu geologii przez Partię i Rząd Polski Ludowej, powstaje właściwie zorganizowana Państwowa Służba Geologiczna. Służba, której ważność i znaczenie czynniki najwyższe wysunęły na czoło życia gospodarczego państwa.

Nad rozwojem nauki geologii w państwie czuwa obecnie Polska Akademia Nauk, która współpracuje między innymi z Centralnym Urzędem Geologii poprzez swój Komitet Geologiczny oraz poprzez czynny udział w Naukowo Technicznej Radzie Geologicznej Centralnego Urzędu Geologii.

W zrozumieniu potrzeb kadrowych Państwowej Służby Geologicznej wynikających z zadań Planu 6-letniego Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego już w r. 1951 przystąpiło do zasadniczych prac nad reorganizacją Wyższych Studiów Geologicznych w Polsce tworząc dwa główne ośrodki szkolenia geologów: w Warszawie i w Krakowie. Prace nad reorganizacją dwóch technik geologicznych rozwiązują zagadnienia kadrowe na odcinku kadr pomocniczych. Takie formy organizacyjne wyższego i zawodowego szkolnictwa zabezpieczają kadrowe potrzeby Państwowej Służby Geologicznej.

Akta prawno-organizacyjne z r. 1951 i r. 1952 jednoznacznie określają, że jednotorowość rozwoju i

prowadzenia badań geologicznych i poszukiwań oraz silne i nierozzerwalne powiązanie geologii z przemysłem i górnictwem są cechami charakterystycznymi Państwowej Służby Geologicznej.

Można więc stwierdzić, że pod wpływem nauki radzieckiej nastąpił zasadniczy zwrot w rozwoju badań geologicznych oraz organizacji służby geologicznej. Techniczno - ekonomiczne ujmowanie prac nad rozwojem bazy surowcowej Polski, nowa metodyka pracy i zupełnie nowe zadania postawione przed Państwową Służbą Geologiczną, zapoczątkowanie przebudowy — przeorania przestarzałych pojęć panujących dotychczas w geologii polskiej — zarzucenie hasła „sztuka dla sztuki” — oto najważniejsze momenty, które twórcza myśl naukowa przyjaciół z Kraju Rad zaszczerpiła geologom polskim.

Jasnym i zrozumiałym stał się fakt, że rozbudowa bazy surowców mineralnych jest koniecznym i bezspornym warunkiem osiągnięcia produkcji przemysłowej w poszczególnych latach Planu 6-letniego. A że zadanie rozbudowy bazy surowcowej jest zadaniem nie małym i nie łatwym, świadczy chociażby wyrywkowe zestawienie znanych głównych pozycji Planu 6-letniego.

Tak np. w kopalnictwie naftowym przewiduje się osiągnięcie produkcji ropy naftowej w wysokości trzykrotnej w stosunku do roku 1949.

W kopalnictwie rud żelaza zwiększenie wydobywania rud projektowane jest w czterokrotnie większych rozmiarach.

W zakresie potrzeb przemysłu metali kolorowych zwiększenie produkcji rud cynkowo - ołowianych przewidziane jest w rozmiarach około dwukrotnie większych niż w roku 1949.

W zakresie rud miedzi należy również rozwinąć produkcję do poziomu przekraczającego w znacznym stopniu wydobyte z r. 1949.

Przewiduje się wreszcie uruchomienie produkcji metali lekkich jak aluminium i magnezu.

Górnictwo węgla kamiennego osiągnie w 1955 r. wydobyte w ilości 100.000.000 t.

Wydobycie węgla brunatnego winno wzrosnąć do przeszło 8 milionów ton w 1955 r.

W odpowiednim stosunku nastąpić też winna rozbudowa bazy innych surowców mineralnych, a zatem w zakresie potrzeb hutnictwa, przemysłu lekkiego, przemysłu chemicznego oraz wszelkiego rodzaju budownictwa.

Zakres tych potrzeb jest bardzo rozległy. Obejmuje on w pierwszym rzędzie surowce ogniotrwałe, jak glinki ogniotrwałe i białopalne, kwarcyty, łupki kwarcytowe itd., których produkcja winna wzrosnąć kilkakrotnie. Przemysł chemiczny, którego produkcja wzrosła przeszło 3,5-krotnie, wymaga rozbudowy bazy surowcowej w zakresie kilkunastu surowców podstawo-

wych. Wśród nich naczelną miejsce zajmują sole, a szczególnie potasowe, gipsy i anhydryty jako surowce dla produkcji kwasu siarkowego, dalej fosforyty o produkcji trzykrotnie zwiększonej w stosunku do roku 1949.

Poza zagadnieniami związanymi z rozbudową naszej bazy surowcowej geologia bierze wielki udział w zagadnieniach ogólnogospodarczych. Ważną rolę w zakresie potrzeb przemysłu górniczego odgrywa geologia inżynierska, np. przy rozwiązywaniu trudności zagadnień hydrogeologii kopalnianej (odwadnianie kopalń), w budownictwie lądowym, w ramach potrzeb budownictwa przemysłowego oraz mieszkalnego i wreszcie drogowego i w ogóle komunikacyjnego.

Podobnie ważną rolę gra geologia w zakresie inżynierii wodnej, np. przy budowie zbiorników (na Dunajcu, na Wiśle, na Sanie i na innych arteriach wodnych), jak również w planowaniu gospodarczym. Ten pobieżny przegląd ważniejszych zagadnień daleki jest oczywiście od wyczerpania szczegółowych potrzeb gospodarczych państwa.

Wyodrębnianie tych zagadnień przez władze państwowe i ujęcie w formie centralnego urzędu dowodzi jasno, że docenione zostało znaczenie geologii i dążność do racjonalnego wyzyskania tej wiedzy dla odbudowy i przebudowy Polski Ludowej.

Na tego rodzaju założeniach powstał plan długofalowy i powstają jednoroczne plany prac geologicznych i geologiczno - poszukiwawczych. Ich rozmiary wykraczają daleko poza ramy dotychczas stosowane i sprowadzają się do zadań, które można ująć w 4 zasadniczych punktach:

- a. poznanie i racjonalne wyzyskanie istniejącej bazy surowców mineralnych oraz określenie ich zasobów i dokonanie oceny technologicznej na tle potrzeb planów gospodarczych,
- b. rozszerzenie tej bazy mineralnej drogą badań i poszukiwań nowych złóż surowców, jak również prace zmierzające do wszechstronnego wykorzystania znanych surowców,
- c. zastosowanie geologii w jak najszerszym zakresie dla potrzeb ogólnogospodarczych państwa,
- d. rozbudowa podstawowych badań geologicznych w celu stworzenia ściśle naukowych podstaw dla praktycznej działalności służb geologicznych.

Tak sformułować zadania pozwolił nam przykład działalności służby geologicznej w Związku Radzieckim; wykonanie tych zadań umożliwiają nam przykłady organizacji Państwowej Służby Geologicznej w Wielkim Kraju Rad, gdzie już na XVIII Zjeździe WKP(b) sprawa bazy surowcowej dla słynnych pięciolatek stalinowskich została postawiona jako zadanie naczelną, co również uwidocznione zostało w wytycznych XIX Zjazdu Komunistycznej Partii Związku Radzieckiego.

Charakterystyka i zastosowanie plastometrycznej metody badania węgla koksowniczych

O. Miłaszewicz

Porównano poszczególne typy węgla kamiennego ze względu na ich zdolność przechodzenia przez stan plastyczny i podano krytyczny przegląd ważniejszych metod, służących do określania własności koksowniczych węgla. Scharakteryzowano metodę plastometrycznego badania węgla wg Sapożnikowa i Bazilewicza oraz sposób interpretacji wyników przy pomocy diagramu klasyfikacyjnego. Przedstawiono wyniki badania węgla polskich tą metodą. Metoda plastometryczna łącznie z diagramem klasyfikacyjnym okazała się bardzo pomocna nie tylko przy klasyfikowaniu, lecz również przy opracowywaniu ogólnych wytycznych sporządzania mieszanek wsadowych dla koksowni produkujących koks hutniczy.

Приведена сравнительная характеристика разных типов каменных углей на основании их способности переходить в пластическое состояние и также критический обзор важнейших методов, определяющих коксовые свойства угля. Дана характеристика пластометрического метода Сапожникова и Базилевича, а также способ интерпретации пластометрических данных при помощи классификационной диаграммы. Кратко изложены результаты исследований этим методом польских углей. Показана пригодность и значение пластометрического метода и классификационной диаграммы не только для классификации, но также для приготовления надлежащих шихтовых смесей для производства высококачественного доменного кокса.

The comparison of different types of coal from the point of view of their ability of turning into plastic form and a critical survey of principal methods of determining coking ability of coal have been presented. The Sapożnikow and Bazilewicz method of plastometric investigation of coal and the method of interpretation of results with the aid of the classification diagram have been characterized. Plastometric method with classification diagram proved to be useful to classify coal as well as to establish general rules of preparing charge mixtures in foundry coke production.

1. Zachowanie się węgla podczas ogrzewania

W węglu koksowniczym ogrzewanym do ok. 1000°C bez dostępu powietrza zachodzą przemiany, na skutek których otrzymuje się szereg lotnych produktów rozkładu i twardą, stałą, porowatą pozostałość — koks. Proces tworzenia się koksu w skali przemysłowej nie jest jeszcze należycie poznany. Przyjęto dzielić przemiany zachodzące w węglu podczas ogrzewania na 3 stadia.

I stadium — to początkowa utrata zawartej w węglu wilgoci i następne ogrzanie się węgla do tak zwanej temperatury mięknięcia (360—400°C) leżącej na pograniczu pierwszego i drugiego stadium.

II stadium (plastyczności) charakteryzuje się zwykle zmęknieniem poszczególnych ziaren węglowych względnie pojawieniem się na powierzchni ziaren węglowych fazy ciekłej, która powstaje głównie z substancji bitumicznych węgla kamiennego. Na skutek zlewania się względnie sklejanía się ziaren węglowych, węgiel przybiera w tym stadium wygląd mniej lub więcej półpłynnej masy, która w miarę postępującego ogrzewania staje się coraz bardziej płynna. Szybkość zapoczątkowanego już w pierwszym stadium rozkładu niektórych składników węgla wzrasta wraz z podnoszeniem się temperatury i wtedy występuje zjawisko wydymania się węgla spowodowane głównie wydzielaniem się do masy plastycznej gazowych produktów rozkładu. Postępujący proces rozkładu powoduje w temperaturze około 470—510°C przejście półpłynnych i płynnych substancji stanu plastycznego w ciała stałe. W rezultacie węgiel zamienia się w półkoks.

III stadium (od temperatury około 500 do temperatury 900—1000°C) — to odgazowanie półkoksu i jego przemiana na koks. Odgazowanie w tym stadium powoduje kurczenie się substancji półkoksowej, co z kolei jest przyczyną powstawania naprężeń, rys i pęknięć.

Opisane przemiany odnoszą się do węgla koksowniczych. Węgla płomienne genetycznie młode (typ 31) nie posiadają widocznie odpowiednich ilości substancji bitumicznych powodujących możliwość powstawania stanu plastycznego. Temperatura rozkładu substancji bitumicznych jest u tych węgla niższa niż u właściwych węgla koksowniczych. Substancje bitumiczne tych węgla nie są więc termicznie odporne (1) i nie wywołują stanu plastycznego. Węgla stojące na nieco wyższym stopniu uwęglenia — gazowo-płomienne (typ 32) i gazowe (typ 33) już przechodzą przez stan plastyczny, ale zarówno ich temperaturowy zakres plastyczności jak i stopień płynności są mniejsze oraz temperatura krzepnięcia niższa w porównaniu z węglami gazowo-koksowymi (typ 34) i ortokoksowymi (typ 35). Węgla typów 34 i 35 odznaczają się szerokim zakresem temperaturowym stanu plastycznego i osiągają zwykle wysokie wskaźniki stopnia zmęknienia.

U starszych węgla obserwujemy stopniowy zanik stanu plastycznego. Substancje bitumiczne węgla metakoksowych (typ 36) i semikoksowych (typ 37) są coraz bardziej odporne termicznie, ale widocznie za wartość ich maleje, gdyż w stadium plastyczności przechodzą one znacznie mniejszy stopień płynności.

Temperatury początku mięknięcia i temperatury przejścia w półkoks są wyższe, a zakres plastyczności mniejszy.

U węgla chudych (typ 38) przejścia przez stan plastyczny nie daje się już przeważnie zauważyć.

Z powyższego krótkiego opisu zachowania się różnych węgli podczas ogrzewania widzimy, że najważniejszą cechą węgli koksujących jest ich zdolność przechodzenia w stan plastyczny: zdolność ta powoduje, że ze zbiorowiska oddzielnych ziarn węgla powstaje jednorodne ciało posiadające znaczną wytrzymałość mechaniczną. Jak wiadomo, jest to własność koksu, w stosunku do której wymagania wielkopiecowników są duże i stale się zwiększają.

2. Przegląd ważniejszych metod badania węgli koksowniczych

Poza zwykłymi cechami, które charakteryzują czystość surowca (a więc zawartość popiołu, wody, siarki itp.) koksownik kwalifikujący węgiel do koksowania stara się określić jego własności przy pomocy różnych metod laboratoryjnych. Już sama ich ilość i różnorodność świadczą, że nie ma dotąd sposobu dostatecznie łatwego i prostego pozwalającego na dobrą ocenę surowca. Ostatnio w Polsce przyjęła się metoda plastometryczna Sapożnikowa i Bazilewicz stosowana w Związku Radzieckim od przeszło lat 20 (2,3). W artykule niniejszym nie będziemy się zajmować szczegółowym opisem metody, co już zostało zrobione (4,5), lecz postaramy się scharakteryzować jej istotę w porównaniu z innymi metodami i podsumować wyniki osiągnięte przez jej stosowanie zarówno przy klasyfikacji polskich węgli kamiennych jak i przy sporządzaniu mieszanek koksowniczych.

Zróbmy teraz krótki przegląd metod najczęściej przez koksowników stosowanych.

Dzięki swej prostocie i szybkości stara metoda oznaczania zawartości części lotnych w węglu posiada o dziś ogromne znaczenie. Ubytek na ciężarze i wygląd koksiku pozwalają koksownikowi z grubsza ocenić przydatność danego węgla do koksowania.

Nieco dokładniej o własnościach stanu plastycznego węgla informuje nas oznaczenie tzw. wskaźnika wolnego wydymania, metoda znormalizowana w Anglii, Stanach Zjednoczonych, Francji i Polsce (5).

Oznaczenie zdolności spiekania jest szeroko rozpowszechnione; przeprowadza się je w różnych krajach różnymi konwencjonalnymi metodami. Ostatnio na czoło tych metod wybija się na terenie międzynarodowym dzięki swej prostocie, dokładności i powtarzalności metoda polskiego uczonego B. Rogi (6).

Jakkolwiek zdolność spiekania jest w większości krajów podstawą do rozróżniania węgli koksujących od niekoksujących i słabo koksujących, to jednak interpretacja wyników tych metod jest ograniczoną. Zdolność spiekania jest warunkiem koniecznym do zakwalifikowania węgla jako nadającego się do koksowania, lecz często nie odpowiada wytrzymałości koksu. Dla węgli dolnośląskich udało się stwierdzić zależność zdolności spiekania od maximum plastyczności według metody Gieselera (8,9).

Bardzo rozpowszechnioną ostatnio w ZSRR stała się metoda Sapożnikowa — Tajca (10, 11), przerobiona i znormalizowana pod nazwą metody do oznaczania zdolności spiekania (OST-2013—49). Metoda ta określa właściwie stopień zmęknienia węgla w stadium plastyczności.

Wspomniane wyżej metody posługują się niewspółmierną w porównaniu do przemysłowego koksowania szybkością ogrzewania. W ciągu kilku minut ogrzewa

się węgiel do temperatury przeszło 800°C, gdy w komorze koksowniczej za normalny wzrost temperatury należy przyjąć 1—3°C/min. (31). W omawianych poniżej metodach starano się zbliżyć do tej szybkości ogrzewania.

Wiele metod dąży do określenia stopnia płynności węgla w stanie plastycznym. Foxwell (12) czyni to przy pomocy badania przepuszczalności stopniowo ogrzanej warstwy sproszkowanego węgla. Z wielkości oporu stawianego do obojętnego gazu (azotu) można sądzić o stopniu zmęknienia i zlepiania się cząstek węgla.

Do badań stanu plastycznego stosuje się często metodę Gieselera (13, 14). Jak wiadomo pozwala ona określić temperaturę mięknięcia (t_p), temperaturę zestalenia — utworzenia półkoksu (t_k) oraz sposób konwencjonalny (w każdej temperaturze stanu plastycznego) stopień płynności (plastyczności) węgla.

Tu również nie ma dostatecznej zgodności pomiędzy jakością koksu a wynikami oznaczenia (14).

Sapożnikow przy układaniu idei pomiarów metodą plastometryczną opierał się na metodach penetrometrycznych polegających na badaniu przebiegu zanurzania odpowiedniej igły w węgiel, który dzięki ogrzewaniu staje się plastyczny.

Można tu wymienić metody Gregera, Damma, Melzera, Agde i Lyncknera (5).

Stosunkowo bardzo rozpowszechnione są metody dilatometryczne. W metodach tego typu oznacza się krzywą zmian objętości węgla w zależności od temperatury. Z metod dilatometrycznych należy wymienić dilatometr według normy francuskiej, dilatometr Charpy i Duranda, Audiberta, Bradleya i Motta oraz H. Hoffmanna (5). Wydaje się, że stopień kontrakcji i ekspansji oraz ich przebieg w zależności od temperatury, które otrzymujemy za pomocą tych przyrządów, nie mogą dostatecznie charakteryzować koksowania przemysłowego odbywającego się w mniej więcej stałej objętości. Wyniki otrzymane w Polsce przy pomocy dilatometru Hoffmanna potwierdzają to zdanie (15).

Ważną pozycję wśród pomiarów własności koksowniczych węgla zajmują oznaczenia ciśnienia rozprężania (rozprężności). Z laboratoryjnych metod wymienię tylko stosowaną w Polsce Kortena (16), ulepszoną kolejno przez Damma (17), Hofmeistera (18) i Baum-Heusera (19). Pomiar polega na oznaczeniu ciśnienia, jakie wywiera się w węglu ogrzewanym w stałej objętości. Ciśnienie rozprężania jest ważnym zjawiskiem wywołanym własnościami warstwy plastycznej. Wyniki jednak otrzymywane na przyrządach półtechnicznych są z reguły o wiele niższe od pomiarów laboratoryjnych. Dowodzi to jeszcze raz, jak trudno jest oceniać węgiel dla celów koksowniczych.

3. Metoda plastometryczna Sapożnikowa i Bazilewicz

Sposób przeprowadzenia oznaczenia polega na szybkim ogrzaniu 100 g węgla pod obciążeniem 0,6 kG/cm² (w ZSRR stosuje się 1 kG/cm²) do temperatury 250°C i następnym powolniejszym do 730°C z szybkością 3°/min*). W zakresie temperatur od 350°—650°C wykonywuje się co kilka minut pomiary grubości warstwy plastycznej w węglu umieszczonym

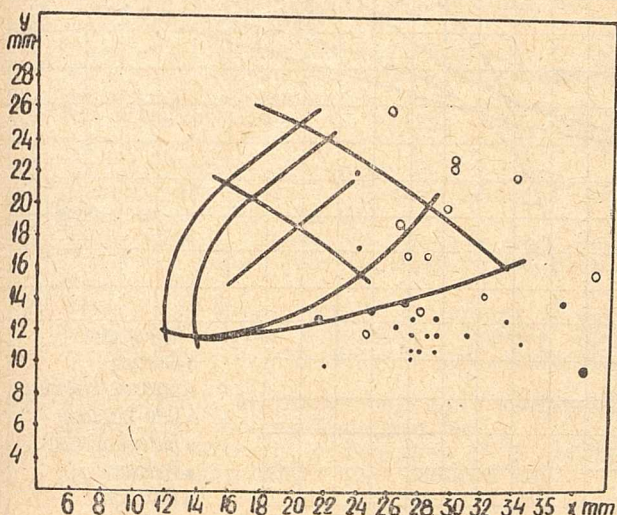
*) Na końcu oznaczenia cały ładunek węgla nie jest właściwie ogrzany do temperatury 730°C, lecz tylko jego dolna warstewka.

Z wykresu wypada, że najbardziej odpowiednie węgle do produkcji koksu hutniczego powinny posiadać następujące parametry koksownicze: x od około 16 do 22 mm, y od około 14 do 20 mm*). O węglach takich mówi się, że leżą one „w trójkącie dobrych koksów”.

Dzięki metodzie Sapożnikowa ugruntowano w ZSRR metodykę sporządzania mieszanek wsadowych dla koksowni. Ustalono, że w mieszanekach wartości y podlegają w przybliżeniu prawu addytywności, a wartość x dla mieszanki dwuskładnikowej można obliczyć posługując się wzorem algebraicznym (10), względnie znaleźć wykreślnie (3).

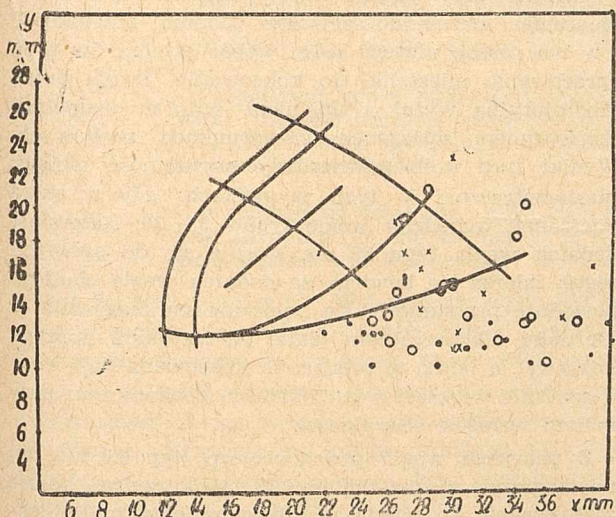
Zastosowanie metody plastometrycznej w Polsce.

Do roku 1939 Polska produkowała jedynie węgle typów 31, 32, 33 i stosunkowo małe ilości typu 34. Po wojnie baza surowcowa rozszerzyła się i obecnie



Rys. 3. Parametry koksownicze z pokładów 510 (.) i pokładów grupy brzeżnej (o) Zagłębia Górnosląskiego.

produkujemy węgle wszystkich typów. Powstał problem dobrej klasyfikacji i racjonalnej gospodarki węglami koksowniczymi. Przy wypróbowaniu różnych metod badawczych zastosowano także i metodę plastometryczną Sapożnikowa. Już w pracy Chorążego, Nadziakiewicza i Kozłowskiego stwierdzono:



Rys. 4. Parametry koksownicze z pokładów warstw brzeżnych Zagłębia Górnosląskiego.

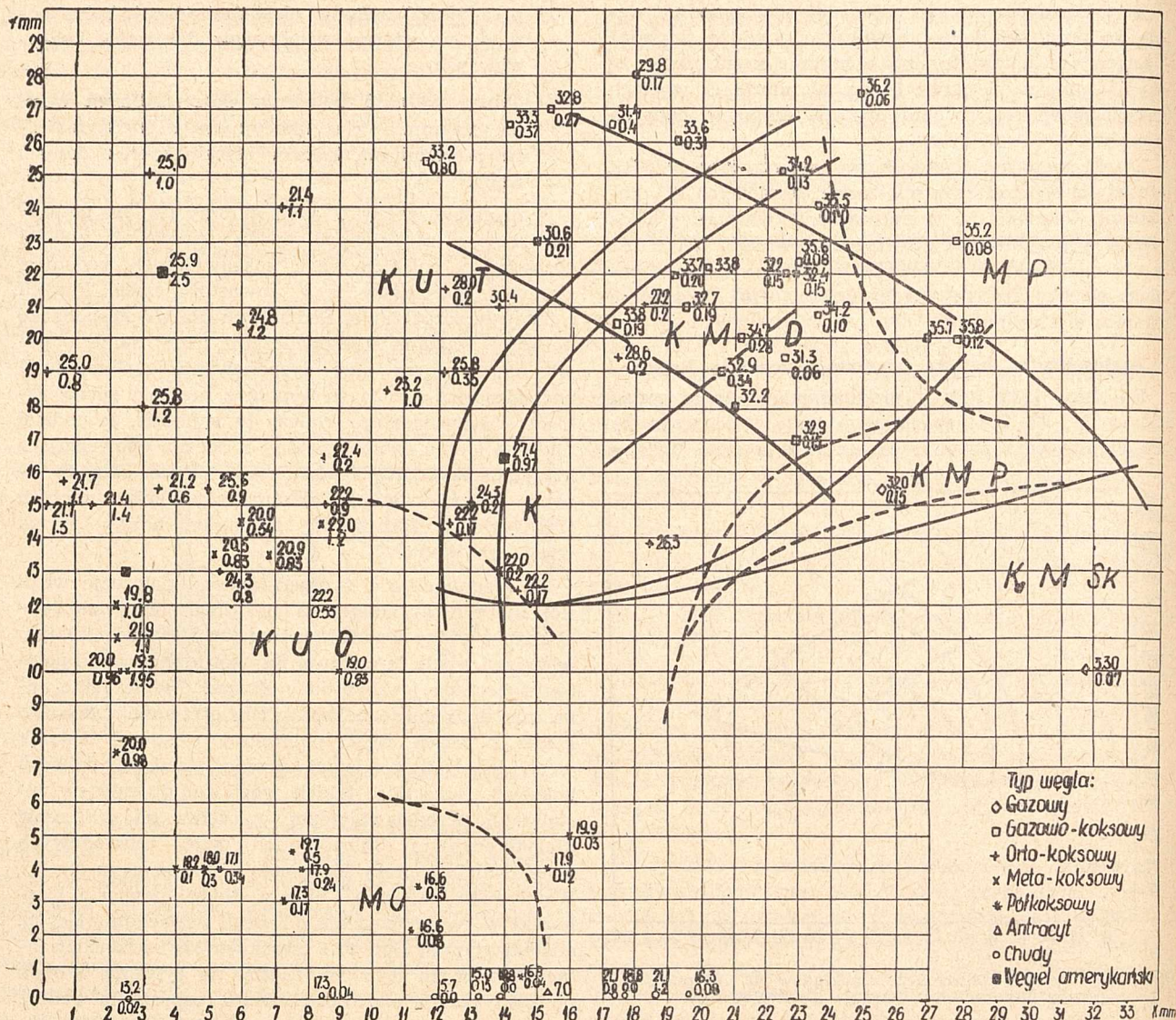
*) Sprawdza się to mniej więcej i dla polskich węgli.

- 1) przydatność metody plastometrycznej, która pozwala na istotną ocenę węgla dla celów koksowniczych,
- 2) dobrą zgodność położenia poszczególnych węgli na diagramie klasyfikacyjnym z wytrzymałością mechaniczną koksów otrzymanych z danych węgli.

W następnej pracy ci sami autorzy (23) na podstawie szeroko zakrojonych badań opracowali podział gospodarczy polskich węgli koksowniczych, podstawę stanowiły parametry x , y , zawartość części lotnych i ciśnienie rozprężania. Podział ten ułatwił gospodarkę polskimi węglami koksowniczymi przez danie odpowiedniego klucza przy dysponowaniu sortymentami pochodzącymi z różnych kopalń z zagłębia górnosląskiego i dolnosląskiego. Należy tu wyjaśnić, że podział ten jest biorąc ogólnie zgodny z obecną obowiązującą klasyfikacją według typów, która również między innymi opiera się na parametrach koksowniczych (PN/G-97002). Różnią się natomiast nazwy marek względnie typów.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono położenie węgli koksujących górnosląskich na diagramie klasyfikacyjnym z pracy Nadziakiewicza (24). Na rysunku tym widać, że węgle te zajmują na ogół niekorzystne położenie (cehuje je zbyt duży skurcz). Węgla takie same nie dają dobrego koksu. Dla otrzymania dobrego koksu z takich węgli należałoby stosować dodatek węgli leżących po lewej stronie „trójkąta dobrych koksów”. Dużą ilość takich węgli znajdujemy na rysunku 5 przedstawiającym położenie na diagramie klasyfikacyjnym dolnosląskich węgli pokładowych (zaczepnięto z pracy Kahanego i Miłaszewicza (9)). Węgla takie zaliczają Chorąży, Nadziakiewicz i Kozłowski w swoim podziale do węgli uszlachetniających, odchudzających (typ 36 i częściowo 35) i uszlachetniających tłustych (typ 35). Liczby na rysunku 5 obok punktów podają wartości ciśnienia rozprężania według Baum — Heusera oraz zawartości części lotnych. Krzywe kreskowane rozdzielają obszar diagramu według marek KUO (koksowe uszlachetniające odchudzające), KUT (koksowe uszlachetniające tłuste), K (koksowe), KMD (koksujące mieszanekowe dobre), KMP (koksujące mieszanekowe pośrednie), KMS (koksujące mieszanekowe o bardzo silnym skurczu), MP (mieszanekowe uplastyczniające), MO (mieszanekowe odchudzające) objaśniają podział Chorążego, Nadziakiewicza i Kozłowskiego.

Już przed wojną zastanawiano się w Polsce nad poprawą koksu górnosląskiego. Z dawnych prac nad poprawą jakości koksu można wymienić Bönnemanna (25), Dörfliera (26), Stumpego (27) a przede wszystkim prace Chemicznego Instytutu Badawczego z udziałem Świętosławskiego, Rogi i Chorążego (28). Wspomniani autorzy doszli do wniosku, że polepszenie koksu górnosląskiego można osiągnąć przede wszystkim przez zwiększenie jego wytrzymałości mechanicznej. Już wówczas autorzy stwierdzają, że znaczną poprawę jakości koksu otrzymuje się przez koksowanie górnosląskich węgli z dodatkiem niedużych ilości węgli typowo koksowniczych o znacznej rozprężności i odporności termicznej w okresie plastycznym, przy czym własności koksu z tego rodzaju mieszanek wykazują znaczne odchylenia od prawa addytywności w kierunku dodatnim. Za najlepsze kryterium oceny własności koksu górnosląskiego uznano próbę bębnową „Micum”.



Rys. 5. Parametry koksoownicze węgla pokładowych rejonu wałbrzyskiego.

Węgłe górnośląskie odznaczają się na ogół wysokim skurczem. Wyprodukowany koks posiada z tego powodu nieregularny kształt i silnie rozwiniętą sieć spękań podłużnych. Koks produkowany z samych tylko węgla górnośląskich typu 33 i 34 wykazuje wytrzymałość mechaniczną 25–50 według „Micum“ i ścieralność 8–15%. O ile opublikowane prace przedwojenne zawierają przeważnie materiał uzyskany w próbach laboratoryjnych i skrzynkowych, to w pracach powojennych nie brak wyników koksovania mieszanek na skalę większą, tj. prób komorowych względnie próbnego koksovania w całej baterii. Z pierwszych takich prac należy wymienić pracę Chorążego i Kijewskiego (29). Autorzy do mieszanek użyli górnośląskie węgle typu 33 i 34 i prześledzili wpływ dodatku do nich węgla dolnośląskiego (typ 36), odznaczającego się wysoką rozprężnością wynoszącą 0,9 kG/cm². Stwierdzono wybitne polepszenie jakości otrzymanego koksu.

W poszukiwaniu ogólnych wytycznych przy sporządzaniu mieszanek Nadziakiewicz i Kozłowski (30) przeprowadzili cały szereg laboratoryjnych i półtechnicznych badań. Pracę wykonano w oparciu o metodę plastometryczną i diagram klasyfikacyjny. Najpierw wypróbowano laboratoryjnie, jak układają się na dia-

gramie mieszanki dwuskładnikowe o rozmaitym procentowym udziale składników. Otrzymano w ten sposób szereg krzywych mieszanek dwuskładnikowych. Okazało się przy tym, że przebieg takich krzywych na diagramie można do pewnego stopnia przewidzieć i w ten sposób ułatwić sobie wybór składników przy opracowaniu mieszanki do koksovania. Swoją pracę laboratoryjną wyżej wymienieni autorzy uzupełnili koksovaniem mieszanek w warunkach ruchowych. Wyniki tych prób potwierdziły przydatność metody plastometrycznej w tych wypadkach, gdy w skład mieszanek wchodziły węgle typów 33–36. Natomiast dodatek węgla typu 38 nie stosuje się do ogólnych reguł. Zdarza się bowiem, że dodatek węgla chudego powoduje przesunięcie się położenia na diagramie w kierunku niekorzystnym (dalej od „trójkąta dobrych koksov“), a mimo to mieszanka koksovana daje koks o znacznie większej wytrzymałości mechanicznej przy małym wzroście ścieralności.

Z położenia węgla podstawowego (typ 33 lub 34) na diagramie można też osądzić, czy korzystne będzie zastosowanie go wtedy gdy dysponujemy małą ilością węgla typu 35 lub 36. Dla uzyskania dobrego koksu z węgla typu 33 o bardzo dużym skurczu musimy dodać stosunkowo więcej węgla uszlachetniającego

niż do węgla typu 33 i 34 o stosunkowo mniejszym skurczu i równym γ .

Na podstawie wyżej przytoczonych prac i doświadczeń Działu Koksowniczego Zakładu Chemicznej Przeróbki Instytutu Węglowego stosuje się w ruchu szereg mieszanek wsadowych. Metoda plastometryczna oraz diagram klasyfikacyjny Sapożnikowa dopomogły przy tym wiele, gdyż nie tylko stały się jedną z głównych podstaw klasyfikacji węgla koksowniczych i ułatwiły gospodarkę węglem ale pozwalają obecnie lepiej i wnikliwiej oceniać zjawiska zachodzące podczas koksowania.

Literatura

1. Świętosławski W., Roga B., Chorąży M. *Przemysł Chemiczny* 16, 55 (1932)
2. Sapożnikow L. M. i Bazilewicz I. P. *Chimja Twiordowo Topliwa* 3, 81 (1932).
3. Sapożnikow L. M. *Izsledowańje prociessa koksowańja*. Charków 1935.
4. Chorąży M., Nadziakiewicz J., Kozłowski T. *Badania węgla kamiennych metodą plastometryczną*, Biuletyn IW, Komunikat nr 19.
5. Roga B., Wnękowska L.: *Analiza paliw stałych*. Katowice 1952.
6. Roga B.: *Przemysł Chemiczny* 15, 329 (1931).
7. Roga B., Ihnatowicz A.: *Badanie zdolności spiekania węgla*, Katowice 1952.
8. Miłaszewicz O., Kahane Sz.: *Badanie węgla koksowniczych kopalni Victoria*, Biuletyn IW, Komunikat nr 58.
9. Kahane Sz., Miłaszewicz O.: *Przyczynek do charakterystyki węgla koksujących Zagłębia Wałbrzyskiego cz. V i VI*. Biuletyn GIG, Komunikat nr 93.
10. Sapożnikow L. M.: *Kamiennyje ugli i mietalurgičeskiej koks*, Moskwa-Leningrad 1941.
11. Tajc E. M., Titow N. T., Sziszakow N. W.: *Metody ocenki iskopajemych uglej*, Moskwa 1949.
12. Foxwell G. E.: *Fuel* 3, 122, 174, 276, 315, 371 (1924)
13. Hoehne K.: *Untersuchungen über die Bildsamkeit von Steinkohlen*, Glückauf 75, 941, (1939).
14. Nadziakiewicz J.: *O niektórych metodach badania węgla koksujących*, Biuletyn IW, Komunikat nr 11.
15. Kozłowski T.: *O dilatometrycznych badaniach węgla kamiennych koksujących*, Biuletyn IW, Komunikat nr 43.
16. Korten F.: *Glückauf* 56, 632 (1920).
17. Damm P.: *Glückauf* 64, 1073, 1105 (1928).
18. Hefmeister B.: *Glückauf* 66, 325, 365, (1930).
19. Baum K. Heuser P.: *Glückauf* 66, 1497, 1538 (1930)
20. *Praca zbiorowa*, *Poradnik Koksochemika*, t. I, Katowice 1951.
21. Sapożnikow L. M., Czerkaskaja E. I.: *Plastometricheskie koordynaty i pariadok gazowydielenija*, *Chimia Twiordowo Topliwa* nr 1 (1935) wg (10).
22. Sapożnikow L. M., Finkielstein P. K.: *Plastometricheskie koordynaty i wiazkost' plasticzeskowo sloja*, *Chimia Twiordowo Topliwa* nr 2 (1934) wg (10).
23. Chorąży M., Nadziakiewicz J., Kozłowski T.: *Charakterystyka węgla koksujących z Polskiego Zagłębia Węglowego*, Biuletyn IW, Komunikat nr 29.
24. Nadziakiewicz J.: *Węgle koksownicze z pokładu 510 oraz warstw porębskich i jakłowieckich*, *Prace Głównego Instytutu Górnictwa*, Komunikat nr 77.
25. Bönnemann F.: *Glückauf* 62, 1551 (1926).
26. Dörflinger G.: *Gas-u. Wasserfach* 70, 1087 (1927).
27. Strumpfe W.: *Stahl u. Eisen* 62, 705 (1943).
28. Świętosławski W., Roga B., Chorąży M.: *Przemysł Chemiczny* 16, 49, 55, 73, 121, 141, 188 (1932), 17, 25 (1933).
29. Chorąży M., Kijewski W.: *Wpływ dodatku węgla dolnośląskiego z kopalni Victoria na jakość koksu z węgla górnośląskich*, Biuletyn IW, Komunikat nr 14.
30. Nadziakiewicz J., Kozłowski T.: *Zastosowanie plastometrycznej metody badania węgla do sporządzania mieszanek koksowniczych*, Biuletyn IW, Komunikat nr 46.
31. Mott R. A., Wheeler R. V.: *Kaczestwo koksa*, tłum. ros. Moskwa str. 28.

Otrzymywanie węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu na drodze przeróbki mechanicznej

T. Laskowski

Opracowano metodę otrzymywania węgla o bardzo niskiej zawartości popiołu, której zaletą jest łatwe do wykonania urządzenie, nieskomplikowany proces technologiczny oraz niskie koszty własne w porównaniu z chemiczną obróbką węgla.

Разработан метод получения угля содержащего весьма небольшое количество золы. Преимуществом этого метода является несложное оборудование, простой технологический процесс и небольшая стоимость по сравнению с химическим методом очистки угля.

A method of obtaining coal with very low ash contents has been worked out. The advantage of the method is a non complicated apparatus, an easy technological process and the low cost in comparison with chemical coal treatment.

W roku 1932 w pracy pt. „Wzbogacanie mialu węglowego z punktu widzenia petrografii węgla“¹⁾ stwierdziłem, że odpowiednie kruszenie węgla dzieli masę węglową na klasy ziarnowe o odmiennym składzie petrograficznym w ten sposób, że najdrobniejsze ziarna składają się przeważnie z bardzo kruchego fuzytu (węgiel włóknisty), który zawiera dużo popiołu, nieco większe ziarna są przeważnie witrytem (węgiel błyszczący) o najniższej zawartości popiołu w danym węglu, rzadziej klarytem. Matowy duryt oraz klaryt zawierają popiołu więcej aniżeli witryt, przy

czym odmiany te odznaczają się znaczną wytrzymałością na kruszenie, na skutek czego gromadzą się w ziarnach grubszych.

Powyższe stwierdzenie wskazuje, że węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu należy szukać jedynie w drobnych klasach ziarn oraz, że przez odpowiednie kruszenie i następne rozsortowanie można otrzymać klasy o najniższej zawartości popiołu dla danego węgla.

Węgiel o specjalnie niskiej zawartości popiołu jest poszukiwanym przez różne przemysły surowcem. Po

skoksowaniu zastępuje on grafit stosowany w wielkich ilościach do produkcji elektrod, szczotek węglowych, do motorów elektrycznych, uszczeltek samosmarujących, wykładzin kwasoodpornych, kształtek w aparaturze chemicznej, filtrów itp.

Popiół w tym węglu jest wybitnie szkodliwy, gdyż obniża wytrzymałość mechaniczną fabrykatów węglowych, zmniejsza ich przewodność elektryczną i odporność na wysokie temperatury, a w elektrometalurgii zanieczyszcza produkowany metal. Z tych powodów koks potrzebny do wymienionych celów nie może zawierać więcej niż 1,5% popiołu, węgiel odpowiednio mniej.

Zagadnienie zastąpienia grafitu przez inne surowce stało się aktualne, gdyż złoża grafitu wyczerpują się, a zapotrzebowanie na grafit ogromnie wzrasta — szczególnie na skutek silnego rozwoju elektrometalurgii i elektrochemii przemysłowej.

W czasie ostatniej wojny rozpoczęto z dobrym wynikiem produkcję węgla o niskiej zawartości popiołu dla tych celów stosując chemiczną obróbkę przez wytrawianie popiołu z węgla za pomocą kwasów. Jest to metoda bardzo kosztowna.

Od kilku lat przeprowadzane są próby nad zastosowaniem węgla specjalnie czystego w zastępstwie paliw ciekłych do bezpośredniej produkcji energii.

Otrzymywanie węgla do wyżej wspomnianych celów na drodze przeróbki mechanicznej (a więc procesu niekosztownego) jest możliwe tylko z takiego surowego węgla, w którym znajdują się ziarna węglowe o specjalnie niskiej zawartości popiołu.

Wieloletnie petrograficzne i chemiczne badania węgla wszystkich pokładów w Zagłębiu Górnośląskim, prowadzone od roku 1945 w Zakładzie Przeróbki Mechanicznej i Petrografii Głównego Instytutu Górnictwa wykazały, że w karbonie tego zagłębia istnieje zależność między czystością masy węglowej a wiekiem warstw stratygraficznych. Mianowicie z wiekiem i głębokością zalegania pokładów węglowych maleje ciężar właściwy najczystszych ziarn węgla, co spowodowane jest obniżaniem się w nich zawartości popiołu. W tym samym kierunku wzrasta procentowa wydajność tych ziarn w stosunku do całej masy węgla danego pokładu.

W najstarszych warstwach karbońskich znaleziono pokład, który posiada około 40% węgla o zawartości popiołu poniżej 0,8%. Badania mikroskopowe wykazały, że otrzymywany z tego węgla koncentrat składa się nie tylko z ziarn witrytowych, lecz jest w nim również wiele ziarn klarytowych. Jest to klaryt mikrosporowy z niewielką ilością makrospor, cechuje go wielka czystość kolinitu²⁾, stąd pochodzi niska zawartość popiołu w ziarnach witrytowych i klarytowych. Tak czysty węgiel nie występuje w tym pokładzie na terenie całej niecki węglowej Górnego Śląska, lecz tylko na jej części, co należy tłumaczyć różnorodnością warunków rozwoju i sedimentacji roślinności na tym terenie, a przede wszystkim różnymi warunkami sedimentacji substancji nieorganicznej w stadium torfowym tego pokładu.

Przy pomocy szczegółowych badań określono zasięg występowania tego węgla, a obliczone zasoby stanowią aż nadto dostateczną podstawę do planowania przemysłowej produkcji węgla niskopopiołowego.

W oparciu o podane wyżej wyniki przeprowadzono badania przeróbcze nad znalezieniem łatwej i taniej metody otrzymywania węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu z surowego węgla pochodzącego ze wspomnianego pokładu.

Początkowo zastosowano do wydzielania lekkich frakcji (niskopopiołowych) jednorodne ciecze ciężkie, jak czterochlorek węgla, dwuchlorek wapnia i dwuchlorek cynku. Dodatnie wyniki wzbogacania w tych cieczach potwierdziły trafność poszukiwań węgla specjalnie czystych w oznaczonym pokładzie, lecz proces okazał się nieekonomiczny. Zawiesinowe ciecze ciężkie nie doprowadziły dożądanego wzbogacenia surowca, gdyż lepkość tych cieczy nie pozwala na subtelny rozdział drobnych ziarn³⁾. Przez wzbogacenie w osadzarkach łokowych i powietrznych wydzielono produkt o zawartości 1% popiołu, flotacja pianowa obniżyła zawartość popiołu do 0,8%. Podobnie podczas laboratoryjnego suchego wzbogacania elektrostatycznego nie uzyskano wyników poniżej 0,8% popiołu.

Natrafiono na właściwą drogę dopiero przez zastosowanie wzbogacania na potrzęsanych stołach koncentracyjnych. Petrograficzne badania ziarn węgla (uzyskiwanych przez kruszenie) pozwoliły na wybór najodpowiedniejszych klas ziarn do dalszego wzbogacania na stołach. Dostosowano do przerabianego surowca wszystkie elementy wzbogacania, jak wysokość listewek, kąt nachylenia stołu, ilość i wielkość drgań stołu oraz ilość wody górnej.

Zastosowanie tej metody pozwoliło na uzyskanie frakcji o ciężarze właściwym 1,26—1,28 i o zawartości popiołu 0,65%, w ilości do 30% w stosunku do surowego węgla.

Doświadczenia przeprowadzone na skalę techniczną w Głównym Instytucie Górnictwa, przy których przerobiono wiele ton węgla przy pomocy kruszarki, wibratora i stołu koncentracyjnego dały następujące wyniki: uzyskano z surowego węgla tego pokładu

koncentrat I o zawartości popiołu 0,6% w ilości 16%
koncentrat II o zawartości popiołu 0,8% w ilości 24%.

Równocześnie otrzymano koncentrat III o zawartości pop. 2,38% w ilości 24 %.

Z koncentratów I i II skoksowanych bez żadnych trudności w koksozni przemysłowej otrzymano koks, który zastąpił grafit w produkcji elektrod.

Zaletą opracowanej metody są: proste i łatwe do wykonania urządzenia, nieskomplikowany proces technologiczny oraz niskie własne koszty produkcji w porównaniu z chemiczną obróbką węgla.

Przeprowadzone badania dały podstawy do szczegółowego opracowania technologicznego procesu otrzymywania węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu oraz do zaprojektowania dużego zakładu przemysłowego.

Literatura

1. Laskowski T. — Wzbogacanie mialu węglowego z punktu widzenia petrografii węgla. Przegląd Górniczo-Hutniczy 24, 595 (1932).
2. Laskowski T., Panuś M. — Petrografia węgla P.W.T. Katowice 1951.
3. Laskowski T. — Wzbogacanie węgla kamiennego w cieczach ciężkich. Przegląd Górniczy 1(32), 241, 320 (1945); 2(33), 48 (1946).

O zgazowaniu paliwa stałego w stanie fluidalnym

J. Ciborowski i L. Leśniewicz

Instytut Chemii Ogólnej

Podano wyniki badań procesu zgazowania paliwa stałego (koksu, węgla kamiennego, półkoksu i węgla drzewnego) na gaz wodny metodą fluidyzacji. Ciepło potrzebne dla reakcji było doprowadzone przez ścianki aparatu. Badania obejmowały określenie wpływu ważniejszych parametrów na kinetykę zgazowania (temperatura, średnica ziarna, szybkość pary i inne). Wyniki dają pewne wytyczne dla badań półtechnicznych procesu.

Приведены результаты исследований процесса газификации твердого топлива (кокса, каменного угля, полукокса и древесного угля) на водяной газ в кипящем слое. Необходимая теплота доставлялась через стенки аппарата. Было исследовано влияние важнейших параметров на кинетику газификации (температура, величина зерна, скорость пара и др.). Полученные результаты дают некоторые указания для полутехнического исследования этого процесса.

The results of experiments to obtain water gas by gasification of solid fuel by fluidizing technique have been given. The heat necessary to carry out that endothermic reaction was supplied through the walls of the fluidizing column. The investigation involved determining the influence on the kinetics of gasification of several parameters (as temperature, particle size, steam velocity etc.). The results obtained supply some data for a pilot plant process.

Wstęp

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania procesu fluidyzacji do zgazowania paliw stałych. Zagadnienie to posiada znaczenie ekonomiczne ze względu na możliwość zgazowania taniego mialu węglowego, a także na wyzyskanie całego szeregu zalet procesu fluidyzacji¹⁾, jak: przeponowe ogrzewanie (a więc uniknięcie doprowadzenia powietrza), łatwość regulacji temperatury procesu (a więc i składu gazu), wreszcie względna prostota aparatury.

Badania były przeprowadzone w skali ćwierćtechnicznej i obejmowały zbadanie charakterystycznych w tym procesie parametrów na kinetykę fluidyzacji. Nagromadzony materiał doświadczalny oraz wyprobowane wnioski mogą być traktowane jako wytyczne do dalszego półtechnicznego rozwijania procesu.

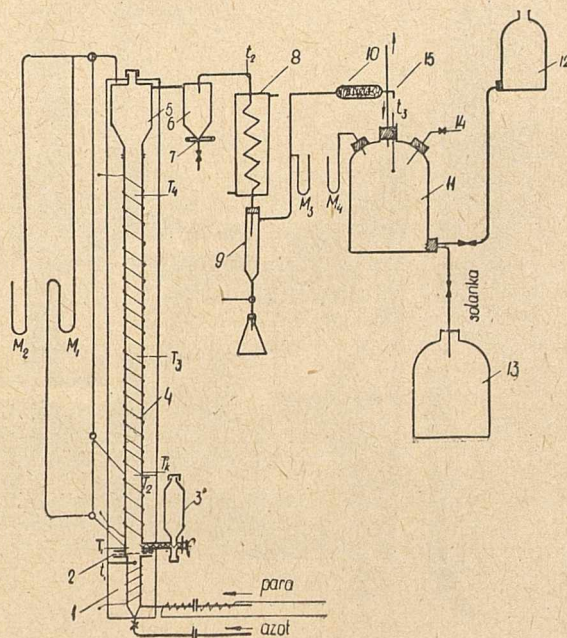
Metoda badań polegała w zasadzie na tym, że gaz wodny otrzymywano przepuszczając przegrzaną parę wodną przez warstwę sypkiego paliwa umieszczonego w pionowej rurze stalowej ogrzewanej z zewnątrz. Przepływ pary wodnej regulowano w ten sposób, aby nastąpiła fluidyzacja. W pobranej próbce gazu oznaczano zawartość CO_2 , O_2 , CO , H_2 i w razie potrzeby CH_4 . Dla obliczenia stopnia rozkładu pary wodnej oznaczano zawartość pary w gazach przez chłodzenie gazu i wykroplenie pary. Na podstawie analizy obliczano współczynniki zgazowania.

Badano zależność składu gazu i współczynników zgazowania paliwa od następujących parametrów: 1) ładunku, tj. ilości paliwa w generatorach, 2) szybkości przepływu pary wodnej ($\text{g/min H}_2\text{O}$), 3) średnicy zastępczej ziarna, 4) temperatury ładunku, 5) rodzaju paliwa (porównania własności koksu i półkoksu z węglem kamiennym, węglem kamiennym i węglem drzewnym). W zasadzie do doświadczeń stosowano wyodrębnione frakcje sitowe paliwa o możliwie jednorodnym uziarnieniu. Niezależnie jednak wykonano próby zgazowania mieszaniny ziarn o różnej średnicy dla wyznaczenia ewentualnych zmian uziarnienia mieszaniny.

Aparatura i sposób pracy

Zespół aparaturowy składa się z kociołka parowego, przegrzewacza pary, kolumny fluidyzacyjnej, cyklonu do oddzielania porwanego strumieniem gazów pyłu, zbiornika do gazu oraz aparatury pomiarowej. Zasadnicze trudności nasuwała budowa kolumny fluidyzacyjnej, która miała być w myśl założeń doświadczenia ogrzewana z zewnątrz do temp. ok. 1200°C , zbudowana z obojętnego materiału oraz całkowicie gazoszczelna. Schemat aparatury podaje rys. 1 zaś fotografię rys. 2.

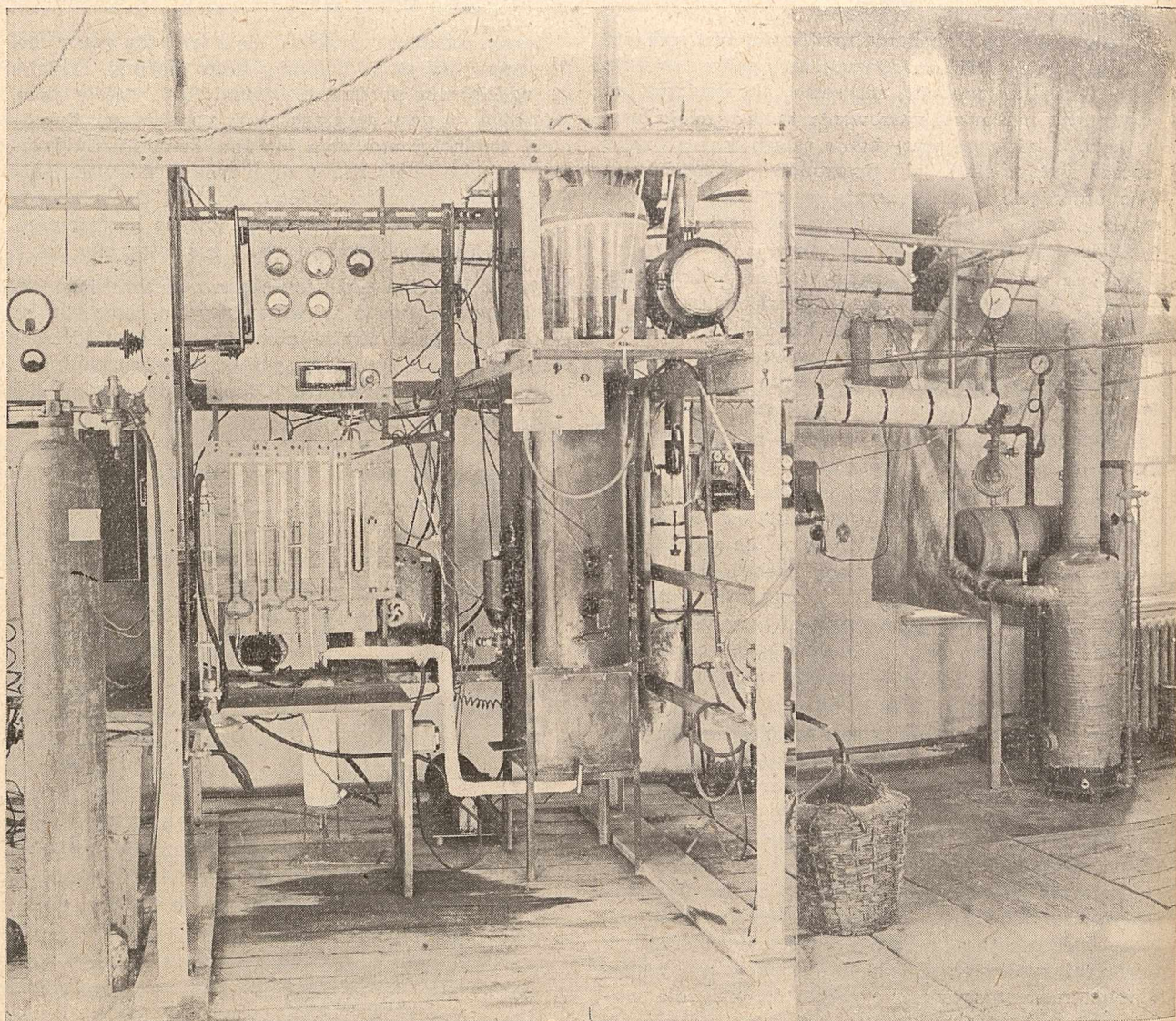
Para z kociołka pod niewielkim nadciśnieniem (ok. 0,4 st) przegrzewana w węzownicy do temp. 300°C przepływała przez zwężkę pomiarową ze stali chromowej i wchodziła do kolumny fluidyzacyjnej przez dodatkowy przegrzewacz (1). Dno kolumny stanowiła



Rys. 1.

piytka z porowatej stali spiękaney (nierdzewnej) ujęta w odpowiednie zatoczenie dolnej pary kołnierzy. (2). Zasilanie paliwa odbywało się przy pomocy ślimaka (3). Materiałem przegrzewacza (1) i kolumny (4) była stal chromoniklowa typu KNR o zawartości 16,6% Cr i 9,1% Ni. Kolumna fluidyzacyjna (4) była rurą o wymiarach 1500 x 48 mm $\varnothing$ wewn. ogrzewana taśmą kantalową w pierścieniach ceramicznych. Przegrzewacz pary (1) 300 x 30 mm $\varnothing$ był wypełniony drobnymi pierścieniami Raschiga i posiadał oddzielny obwód grzejny. Przewód doprowadzający parę podgrzewano elektrycznością na odcinku od zwężki pomiarowej do przegrzewacza dla uniknięcia skraplania pary. Kolumnę na całej jej długości ujęto w okładziny szamotowe nie dotykając spirali grzejnej i obudowano w pancierz blaszany 400 x 400 mm. Przestrzeń między szamotą a osłoną wypełniono wełną żuźlową dla izolacji. Gaz z kolumny przechodził dalej przez cyklon (6) ogrzewany gazowym palnikiem pierścieniowym (7) do 120-150°C dla uniknięcia skraplania pary i chłodził się w chłodnicy (8). Skropliny oddzielały się od gazu w naczynku (9) z oznaczonym poziomem, zaś gaz przez filtry (10) zbierał się w 35 l butli (11) nad solanką (nasycony roztwór soli glauberskiej + 5% kwasu siarkowego). Układ pomiarowy był następujący:

termopary $T_1 - T_4$ (chromel — alumel w osłonach kwarcowych) pozwalały kontrolować rozkład temperatur wzdłuż osi pionowej, temperatura T_k temperaturę zewnętrznej powierzchni rury, na poziomie termopary T_2 w ładunku. Termometry t_1 i t_2 określały temperaturę przegrzania pary i temperaturę gazów za cyklonem, zaś t_3 — temperaturę gazu w butli (11). Opory hydrauliczne złoża i ciśnienie gazów w kolumnie mierzone były manometrami M_1 i M_2 , a wskazania M_3 pozwalały stwierdzić, czy przewody gazowe nie są zakorkowane porważym z kolumny pyłem. Jest to ważne, gdyż zmiany ciśnienia gazu w układzie odbijają się momentalnie na wskazaniach M_1 , które są miarą wysokości złoża w kolumnie. Sposób pracy był następujący: po wsypaniu określonej ilości paliwa do generatora złożo uruchamiano za pomocą przepuszczenia małej ilości azotu i po osiągnięciu zamierzonej temperatury odcinano dopływ azotu, zastępując go parą wodną przegrzaną do 400°C. Zasilanie reguluje się tak, aby w biegu ustalonym utrzymać stale te same opory złoża. Po 1 — 2 godz. pracy aparatu pobierano 20 — 30 l gazu do butli i wykonywano analizę gazu. Na podstawie składu gazu obliczano wskaźniki zgazowania paliwa.



Rys. 2.

Podczas doświadczeń przy ciągłym zasilaniu mierzo-
no:

1) Czas zbierania gazu, z dokładnością 0,1 sek.

2) Ilość gazu (1) w temperaturze t_3 oblicza się z cię-
żaru solanki i jej gęstości. Przy przeliczaniu na wa-
runki normalne uwzględniano poprawkę według
wskazań manometru M_4 . Dokładność oznaczenia
 $\pm 0,02$ l.

3) Ilość pary wodnej ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) ze wskazań kryzy
pomiarowej. Na wskazania te mają wpływ wahania
ciśnienia w kolumnie (pulsacje jako efekt fluidyzacji
złoża). Pulsacje manometru niwelowano przez dła-
wienie manometru. W czasie pomiaru notowano wska-
zania przepływomierza co 5 min. i obliczano średnią.
Stalność przepływu pary $\pm 0,3 \text{ g/min H}_2\text{O}$, co przy
przepływie rzędu 10 g/min dało $\pm 3\%$ odchylenia.

4) Ilość pary wodnej (g) w zebranej ilości gazu ge-
neratorowego określano przez zważenie skroplin. Do-
kładność oznaczenia ± 1 g. Ponieważ ilość skroplin
zebranych w czasie pobierania gazu była zwykle rzę-
du ponad 100 g, to błąd wynosił do 1%. Temperatura
gazów za chłodnicą była poniżej 20°C . Ilość pary wo-
dnej odprowadzonej z gazem była bardzo mała, a mia-
nowicie, przyjmując maksymalną objętość gazu 35 l
(objętość zbiornika) i temperaturę 20°C , otrzymuje się
zawartość pary wodnej równą:

$$35 (17,5/760) \cdot (273/293) \cdot (18/22,4) = 0,6 \text{ g}$$

Wynika stąd, że dodatkowe osuszanie gazu po wy-
kropleniu pary wodnej jest bezcelowe i nie wpłynie na
dokładność wyników.

5) Temperatury złoża oznaczone były termoparami
chromel-alumel, przy zastosowaniu miliwoltomierza
profilowego. Dokładność odczytu do 5°C . Do oznaczeń
dokładniejszych stosowano potencjometr.

6) Opory hydrauliczne złoża (mm sł. wody) określa-
ne były za pomocą manometrów cieczowych, różnico-
wych. Dokładność odczytu $\pm 2 \text{ mm}$.

7) Wysokość złoża fluidalnego (cm) określa się po-
średnio, oznaczając opory hydrauliczne ściśle określo-
nego słupa złoża i opory na całej wysokości kolumny.

8) Skład gazu. Analizę gazów wykonywano przy po-
mocy aparatu Orsata najpierw nad roztworem solan-
ki oznaczając CO_2 , O_2 , CO oraz przez spalanie na az-
beście palladowym H_2 . W dalszych doświadczeniach
aparatu Orsata zastosowano rtęć, spalając wodór na
tlenku miedzi i oznaczając w miarę potrzeby metan
przez spalanie w pipiecie na rozżarzonym druciku pla-
tynowym. Dokładność oznaczenia poszczególnych
składników $\pm 0,1\%$.

Własności zużytych materiałów

W badaniach użyto różne materiały o własnościach
przedstawionych w tabelcy 1.

T a b l i c a 1.

Składnik	Koks	Półkoks	Węgiel kamien- ny	Węgiel drzewny
C	85,18	82,90	69,03	74,31
H	0,65	2,24	4,8	3,8
S	0,49	0,82	0,76	—
H_2O	1,72	3,30	6,6	6,39
O	1,52	4,59	—	—
Popiół	10,44	6,15	5,78	4,73
Części lotne	—	10,5	—	—
Ciepło spal.	7024	7199	—	—
Wartość opalo- wa	—	—	5816	—
Ciepła właści- wy	1,725	1,467	1,394	2,210

Zmielony koks, węgiel itd. przesiewano przez znor-
malizowane sita (typu U. S. Sieve Series) otrzymując
frakcje o podanej w tabeli 2 wielkości ziarn. Zmierzo-
no też ciężary usypowe tych frakcji.

Zastępczą średnicę obliczono jako średnią geometry-
czną $d_z = \sqrt{d_1 d_2}$, gdzie d_1 i d_2 są to wymiary linio-
we oczek sit, przy pomocy których została wyodrę-
bniona dana frakcja ziarna. Badano również powier-
chnię właściwą metodą monomolekularnej adsorpcji
 CO_2 w niskiej temperaturze na powierzchni ziarn.
Czas odgazowania próbki był 2 godz. w 200°C . Metoda
ta jest metodą porównawczą, a błąd względny między
poszczególnymi oznaczeniami jest ok. 5%. W stosunku
do innych metod oznaczania powierzchni odchylenia
sięgają wartości 25%. Wyniki oznaczeń powierzchni
badanych paliw są następujące:

T a b l i c a 3

Paliwo	Ziarno $d_z \text{ m}$	Pow. właśc. m^2/g
Koks	$3,24 \cdot 10^{-4}$	31
Półkoks	$3,24 \cdot 10^{-4}$	149
Węgiel drzewny	$3,24 \cdot 10^{-4}$	190

Interesującą rzeczą było zagadnienie, w jakiej mie-
rze powierzchnia właściwa zmienia się w zależności
od stopnia rozdrobnienia materiału. W związku z tym
wyznaczono tą samą metodą powierzchnię właściwą
koku o różnym stopniu uziarnienia otrzymując na-
stępujące wyniki:

T a b l i c a 4

Ziarno $d_z \text{ m}$	Pow. właśc. m^2/g
$9,94 \cdot 10^{-4}$	7,5
$3,24 \cdot 10^{-4}$	$12 \div 12,4$
$2,10 \cdot 10^{-4}$	11,9
$1,62 \cdot 10^{-4}$	12,5
$1,05 \cdot 10^{-4}$	11,5

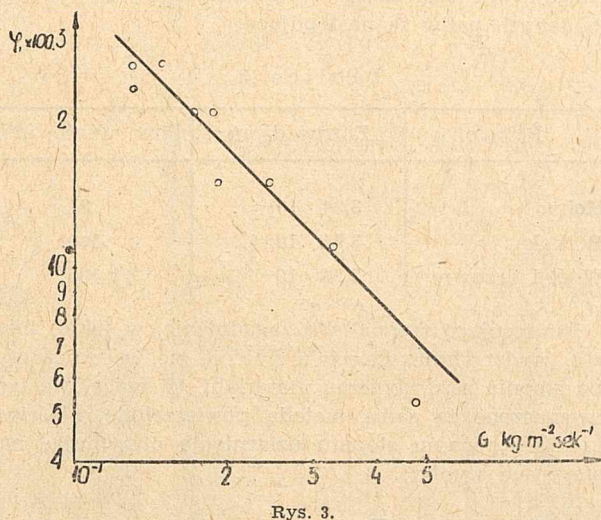
T a b l i c a 2

Frakcja z sit Nr	Otwory sit mm	$d_z \text{ mm}$	Ciężary usypowe kg/m^3			
			koks	półkoks	węg. kam.	węg. drzewny
8—10	2,38 — 2,00	2,185	475	537	606	162
10—20	2,00 — 0,84	1,297	488	528	611	155
20—40	0,84 — 0,42	0,594	524	510	578	152
60—80	0,250 — 0,177	0,210	614	486	555	152
80—100	0,177 — 0,149	0,162	642	485	552	172
100—200	0,149 — 0,074	0,105	670	523	546	173
>200	<0,074	<0,074	692	554	498	228

Jak wynika z powyższych oznaczeń, powierzchnia właściwa ziarna koksu o dużym stopniu rozdrobnienia nie zależy od zastępczej średnicy ziarna, inaczej mówiąc, wielkość powierzchni uwarunkowana jest przede wszystkim rozwinięciem powierzchni wewnętrznej materiału porowatego. Powierzchnia zewnętrzna, zależna od kryształu ziarna, stanowi tylko nieznaczną część ogólną powierzchnię. Jednakże w procesie fluidyzacji odgrywa rolę wyłącznie powierzchnia zewnętrzna znajdująca swój wyraz w czynniku kształtu, który wchodzi w równania opisujące proces fluidyzacji, ściśle biorąc, aerodynamiczne własności układu fluidalnego. Badania mikrofotograficzne użytych materiałów wskazują, że kształt ziarna koksu, półkoksu i węgla kamiennego jest podobny. Natomiast pył węgla drzewnego jest zasadniczo inny; cząstki jego mają kształt pałeczkowaty, wybitnie wydłużony. Fotomikrografie nie dają jednak możliwości ilościowej charakterystyki kształtu ziarna materiału sypkiego.

Wpływ szybkości przepływu pary na proces zgazowania

Aby uzależnić wynik zgazowania od jednego tylko parametru (szybkość przepływu pary), prowadzono proces w stałej temperaturze (850°C). Przy wstępnych pomiarach stwierdzono wpływ materiału kolumny fluidyzacyjnej. Wynik pomiarów przedstawiono na rys. 3 w postaci współczynnika rozkładu pary wodnej φ_1 czyli stosunek $H_2 : (H_2 + H_2O)$ w gazach w za-



Rys. 3.

leżności od wydajności przepływu pary G kg/sek. m² przekroju kolumny. Zależność tę przy zawartości ok. 400 g koksu można przedstawić równaniem:

$$\varphi = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot G^{-1} \quad (1)$$

Z powyższego wynika, że stopień rozkładu pary wodnej jest odwrotnie proporcjonalny do szybkości masyowej podmuchu parowego przy zachwaniu pozostałych parametrów procesu.

Na podstawie wyników doświadczeń obliczono również szybkość rozkładu pary wodnej, ogólną szybkość zgazowania węgla i szybkość powstawania tlenku węgla. Szybkości te można odnosić bądź na jednostkę powierzchni paliwa znajdującego się w generatorze, bądź na 1 gramatom C zawarty w złożu. Powierzchnia właściwa była wyznaczana metodą monomolekularnej adsorpcji jako jedna z charakterystycz-

nych właściwości paliwa. Zmienia się ona jednak silnie podczas procesu zgazowania wraz ze zmianą wielkości ziarna i jego składu, a dla ilościowego określenia tych zmian należałoby wykonać oznaczenia powierzchni pyłu pozostałego w generatorze. Jednakże oznaczenia takie, długotrwałe i uciążliwe (1 oznaczenie trwa ok. 6 godzin) nie mogły być stosowane jako robocza metoda kontrolna. Dlatego szybkość zgazowania obliczano na 1 m² powierzchni paliwa doprowadzonego do reaktora albo w odniesieniu do 1 gramatomu C zawartego w złożu, przy czym wielkość tę oznaczono, pobierając próbkę pyłu koksowego lub węglowego z kolumny bezpośrednio po doświadczeniu. W tym celu po pobraniu próbki gazu do analizy złożę znajdujące się w aparacie chłodzono w strumieniu azotu, pobierano próbkę pyłu do słoika ze szlifem i oznaczano zawartość C w próbce metodą analizy technicznej. Znając liczbę (N) gramatomów węgla w złożu, liczbę gramomoli tlenku i dwutlenku węgla oraz wodoru (n_{CO} , n_{CO_2} , n_{H_2}) zebranych w czasie τ min., można określić:

szybkość rozkładu pary

$$r_1 = n_{H_2} / N \cdot \tau$$

ogólną szybkość zgazowania $r_2 = (n_{CO} + n_{CO_2}) / N \cdot \tau$

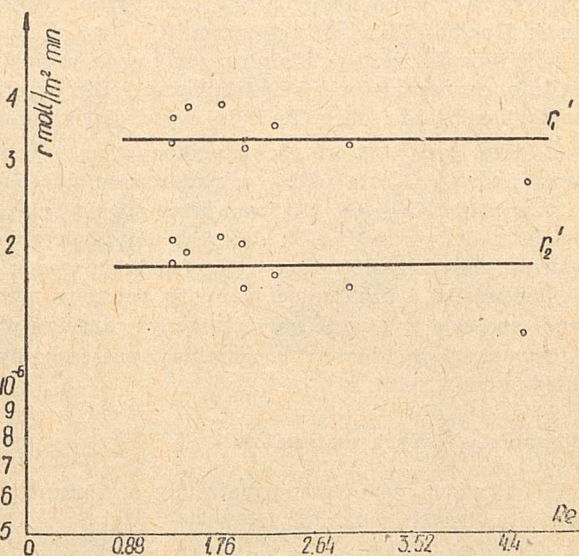
szybkość tworzenia się CO

wyrażone w (g-mol./g-atom

C. min).

$$r_3 = n_{CO} / N \cdot \tau$$

Oczywiście liczba moli powstającego dwutlenku i tlenku węgla ($n_{CO_2} + n_{CO}$) jest równa liczbie g-at węgla, który został zgazowany. Dlatego, licząc szybkość zgazowania na jednostkę powierzchni paliwa otrzymuje się wielkość $r_2 = \text{moli C/m}^2 \cdot \text{min.}$ zwaną szybkością właściwą procesu zgazowania. Rys. 4 przedstawia szybkości zgazowania liczone i na powierzchnie



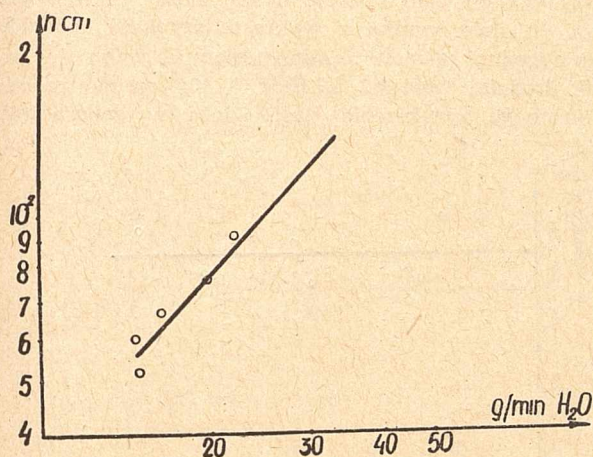
Rys. 4.

i na jednostkę molową C w zależności od liczby Reynoldsa charakteryzującej przepływ pary wodnej. Wykres ten wskazuje, że w warunkach wykonywanych doświadczeń szybkość zgazowania nie zależy od szybkości przepływu pary wodnej.

Dane doświadczenia pozwoliły również określić wysokość fazy fluidalnej w zależności od szybkości pary,

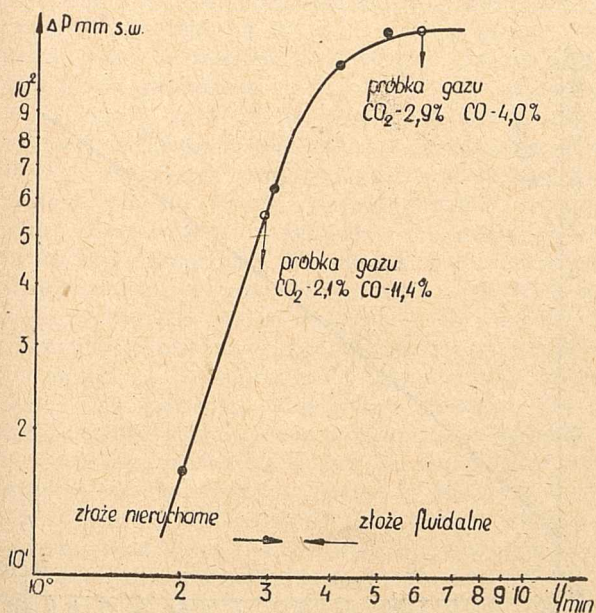
a więc stopień ekspansji ładunku. Wyniki przedstawione są na rys. 5 dla 400 g koksu.

Badanie współczynników rozkładu pary wodnej i szybkości zgazowania przy krytycznej szybkości przepływu pary, tj. przy przejściu od złoża nieruchomego do fluidalnego, stanowi zagadnienie bardzo istotne, lecz jest dość trudne ze względu na b. małe wielkości G_{kr} w tych warunkach. Przejście od złoża nieruchomego do fluidalnego można osiągnąć bądź przez zmianę szybkości przepływu przy stałym d_z , bądź przez zmianę wielkości ziarna przy stałym przepływie. W pracy niniejszej próbowano obydwu metod. Badając zmianę składu gazu przy zmiennym podmuchu, zastosowano ze względu na małe G_{kr} azot jako nośnik pary wodnej.



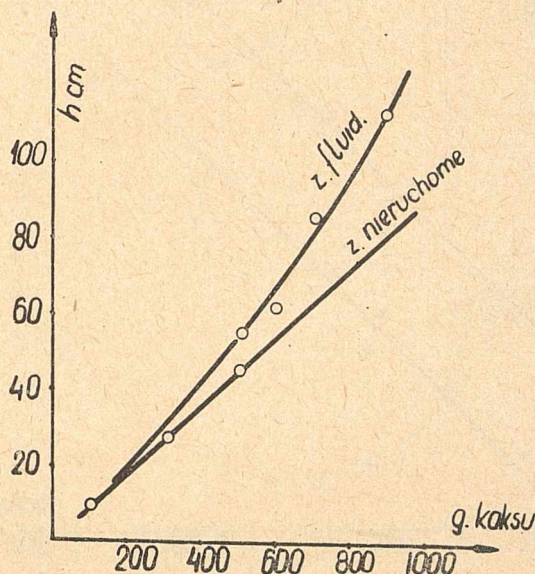
Rys. 5.

Pomiar małych szybkości przepływu azotu jest daleko dokładniejszy i prostszy niż pomiar odpowiednich szybkości pary wodnej. W doświadczeniu tym użyto zestaw aparatury przystosowany do badania wpływu stężenia pary wodnej w mieszaninie para-azot na proces zgazowania. Strumień azotu nasycy się parą w płuczce termostatowej (temp. wody 49°C); nawilżenia azotu przy szybkości zarówno 3,0 l/min, jak 6,0 l/min. jest jednakowe. Wyznaczono zawartość CO_2



Rys. 6.

i CO w gazach przy zmiennym przepływie azotu, a stałych innych warunkach fluidyzacji (koksu 300 g, $d_z = 0,324$ mm, temp. złoża w reaktorze 850°C, ciśnienie barometr. 755 mm Hg). Wykres oporów hydraulicznych złoża w zależności od szybkości przepływu azotu pozwala wyraźnie umiejscowić obszar złoża fluidalnego. Oznaczenie zawartości CO_2 i CO dało wyniki następujące: w złożu nieruchomym CO_2 — 2,1%, CO — 11,4%, w złożu fluidalnym odpowiednio CO_2 — 2,9% oraz CO — 4,0%. Biorąc pod uwagę, że w obydwu wypadkach azot jako nośnik jest w jednakowym stopniu obciążony parą wodną, oznacza to znaczne zmniejszenie zawartości tlenku węgla w gazach, gdyż stosunek CO/ CO_2 maleje od 5,4 (złoże nie-



Rys. 7.

ruchome) do 1,4 (złoże fluidalne). Obserwacja manometrów pozwala przy tym wnioskować, że w tych warunkach ($d_z = 0,324$ mm) złoże fluidyzuje bez zderzeń, b. równomiernie i intensywnie. Wyniki pomiarów składu gazu przedstawione są na rys. 6.

Wpływ grubości warstwy fluidalnej paliwa na skład gazu i współczynniki zgazowania

Dla zbadania wpływu grubości warstwy złoża wykonano serię doświadczeń, zmieniając ładunek koksu od 100 g do 900 g, przy zachowaniu następujących stałych warunków: temperatura 800°C $\pm$ 5°C, przepływ pary 15,4 g/min $\pm$ 0,1, uziarnienie $d_z = 2,1 \cdot 10^{-4}$ m.

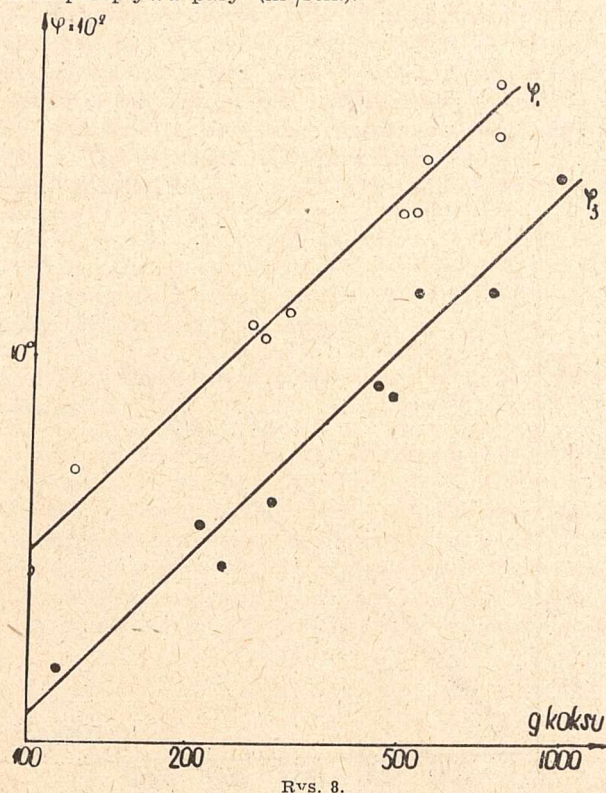
Obliczoną na podstawie oporów hydraulicznych wysokość warstwy fluidalnej przedstawia rys. 7. Dla porównania zaznaczono na tymże wykresie wysokość warstwy nieruchomej. Z wykresu wynika, że w warunkach doświadczenia wysokość złoża fluidalnego była o 20 — 25% większa od wysokości warstwy utworzonej przez tę samą ilość złoża nieruchomego.

Wyniki badań zgazowania w tych samych warunkach wskazują na to (rys. 8), że współczynnik rozkładu pary wodnej wzrasta w miarę zwiększenia ilości paliwa w reaktorze od $6,2 \cdot 10^{-3}$ do $4,2 \cdot 10^{-2}$; odpowiednio do (ψ_1) zmienia się związany z nim zależnością stechiometryczną współczynnik φ_3 określony stosunkiem:

$$(CO + CO_2) / (H_2 + H_2O)$$

Zmiana ilości paliwa powoduje zmianę wysokości strefy reakcyjnej, a więc i zmianę czasu zetknięcia

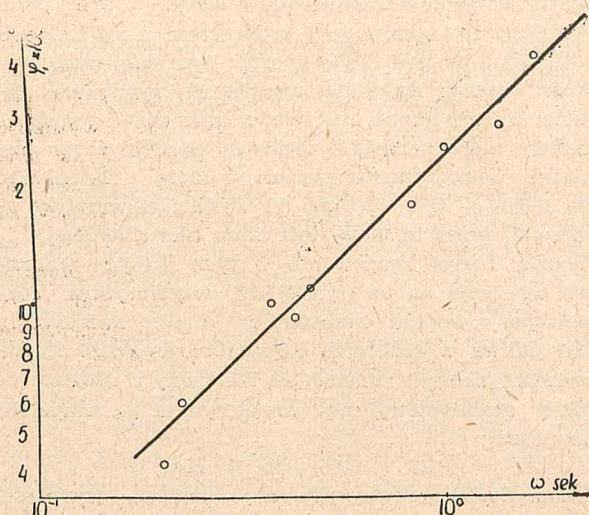
pary z paliwem. Ponieważ określenie rzeczywistego czasu zetknięcia jest w danym przypadku jeszcze mniej dokładne niż w złożu nieruchomym, obliczono zastępczy, fikcyjny czas zetknięcia (w , sek.) zdefiniowany jako: $V_{zł}/V_p$, gdzie $V_{zł}$ = objętość strefy reakcyjnej (złoża fluidalnego), m^3 V_p = objętościowa szybkość przepływu pary (m^3 /sek.).



Objętość właściwa pary wodnej w warunkach doświadczenia jest $4,46 m^3/kg$. Stąd wynikają następujące wartości w przy zmiennym ładunku koks w aparacie:

T a b l i c a 5

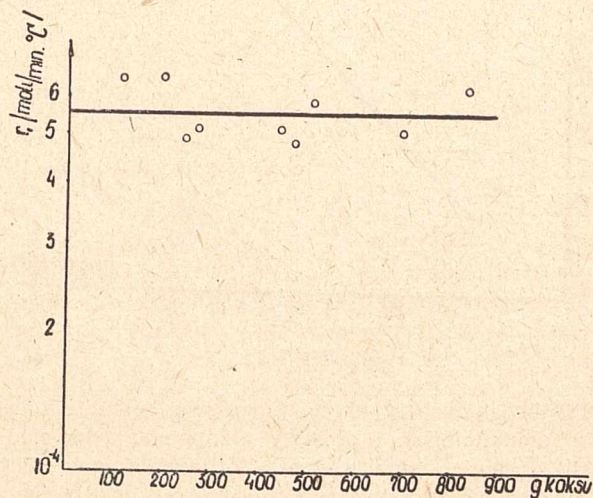
Ilość koks g.	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Objętość złoża $m^3 \times 10^{-4}$	2,17	3,97	6,15	8,30	10,3	12,5	14,7	16,8	19,4
w , sek.	0,19	0,35	0,54	0,73	0,90	1,1	1,3	1,5	1,7



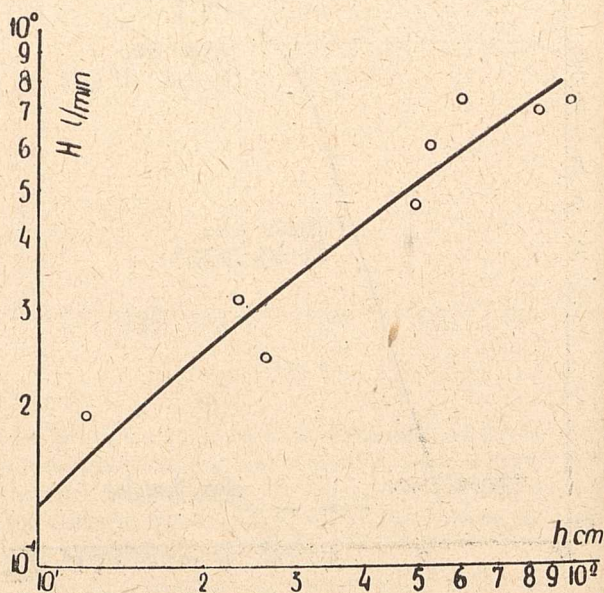
Wielkość w jest proporcjonalna do rzeczywistego czasu zetknięcia gazu z ciałem stałym. Współczynnik rozkładu pary wodnej zmienia się z w w sposób uwidoczniiony na rys. 9. W warunkach tej serii doświadczeń zależności φ_1 od w można ująć równaniem:

$$\varphi_1 = 2,3 \times 10^{-2} \quad (2)$$

Na podstawie wykonanych pomiarów można również obliczyć szybkość rozkładu pary r wyrażoną w (g -mol./min. g -atom C). Należy przewidywać, że jeżeli jedyną zmienną jest tu ilość paliwa w reaktorze, to licząc szybkość rozkładu pary i szybkość zgazowania na g -atom C, znajdujący się w złożu, otrzymamy w tej serii doświadczeń stałe wartości r . Doświadczenie potwierdza ten wniosek, a szybkość rozkładu pary wodnej jako funkcję ilości złoża przedstawia rys. 10. Jak wynika z wykresu, szybkość rozkładu pary wodnej (g -moli H_2 /min. g -atom C) waha się wokół średniej wartości $5,7 \cdot 10^{-4} \pm 15\%$ mimo prawie 9-krotnego zwiększenia ilości złoża w generatorze.



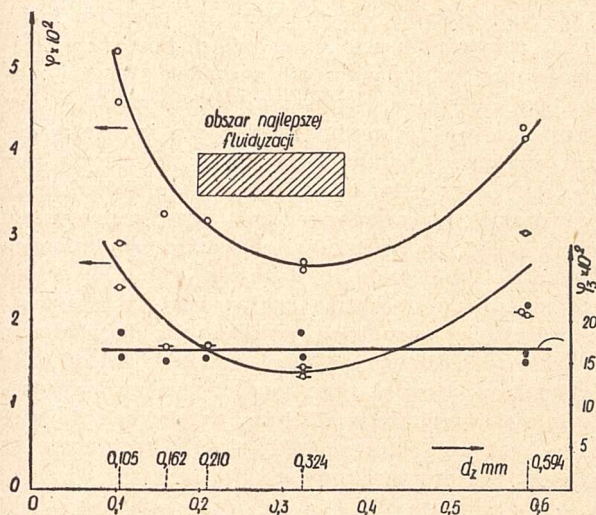
to znaczy mimo odpowiednio dłuższego czasu zetknięcia gazów z paliwem. Natomiast ilość gazu obliczona w 1/min. (C° , 760 mm H_g) zależy w znacznym stopniu



od grubości warstwy paliwa, co ilustruje rys. 11. Doświadczenia wskazują, że w zakresie niskich temperatur, tj. w zakresie niskich współczynników rozkładu pary wodnej, ilość gazu otrzymanego w jednostce czasu jest w przybliżeniu proporcjonalna do grubości warstwy złoża.

Wpływ uziarnienia złoża na współczynniki i szybkość zgazowania paliwa

Metoda pomiaru: w zależności od stopnia rozdrobnienia paliwa oznaczano skład gazu, współczynniki zgazowania i szybkości zgazowania przy zachowaniu

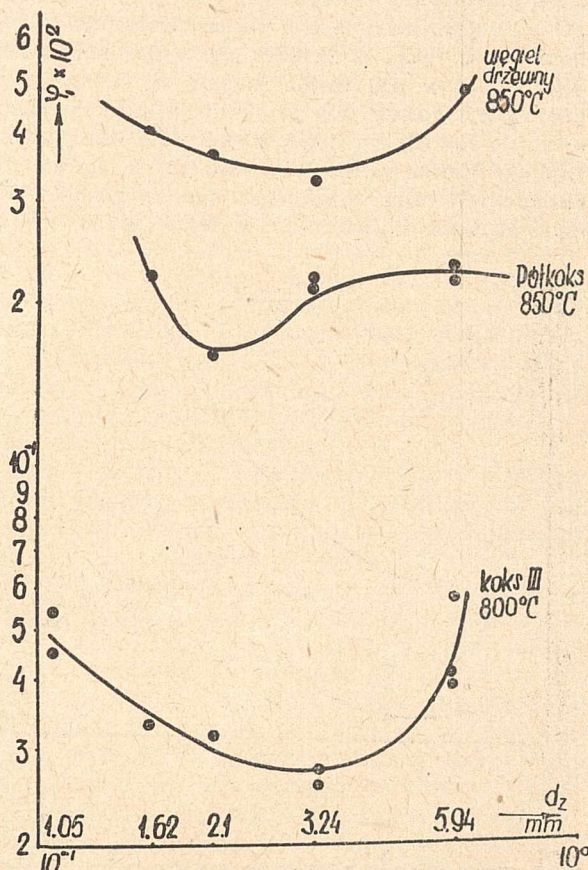


Rys. 12.

pozostałych parametrów (temperatury, ilości złoża, przepływu pary itd.). Doświadczenia takie wykonano stosując koks, półkoks i węgiel drzewny.

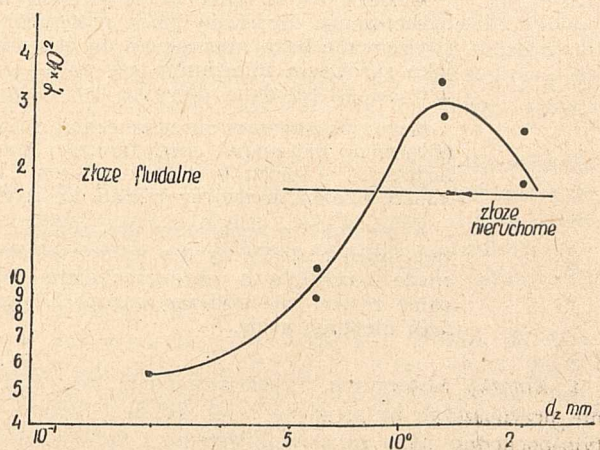
Warunki doświadczeń w przypadku koksu były następujące: koksu 400 g, $t = 800^\circ\text{C}$, przepływ pary $15,2 \text{ g/min} \pm 0,2$, rura stalowa KNR, średnica wewn. 48 mm. Wartości współczynników zgazowania w zależności od zastępczej średnicy ziarn koksu przedstawione są na rys. 12. Wynika zeń, że współczynnik rozkładu pary wodnej zmienia się w sposób charakterystyczny, zależnie od d_z , wykazując wyraźne minimum, leżące w zakresie ziarn o $d_z = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, co odpowiada stosunkowi $d_z/D = 6,7 \cdot 10^{-3}$. Natomiast współczynnik $(\varphi_2) = \text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ będący wskaźnikiem wzajemnego przebiegu reakcji zgazowania na tlenek i dwutlenek węgla wykazuje stosunkowo niewielkie wahania wokół pewnej średniej wartości i może być traktowany jako stały w ustalonych warunkach doświadczenia. Znamienne jest również to, że wspomniane minimum (φ_1) dotyczy tych wielkości d_z , przy których proces fluidyzacji w warunkach normalnej temperatury i bez udziału reakcji chemicznej przebiega najprawidłowiej (równomierna fluidyzacja, małe pulsacje). Obserwując bowiem fluidyzację np. koksu za pomocą powietrza w normalnej temperaturze można zauważyć, że zakres prawidłowego mieszania przypada właśnie w granicach d_z od $3,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ do $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Zarówno grubsze jak i drobniejsze ziarno koksu fluidyzuje gorzej, przy czym tworzą się ruchome „korki” zajmujące całą szerokość kolumny, mieszanie jest stosunkowo słabe, a pulsacje i uderzenia ciśnienia — bardzo silne. Celem bliższego zbadania zmian współczynników zgazowania w zależności

od d_z , wykonano podobne serie doświadczeń z innymi rodzajami paliwa, a mianowicie z półkoksem i węglem drzewnym. We wszystkich tych przypadkach



Rys. 13.

stwierdzono istnienie owego minimum rozkładu pary wodnej, przy czym najwyraźniej przedstawia się ono dla węgla drzewnego (rys. 13) i leży w tym samym



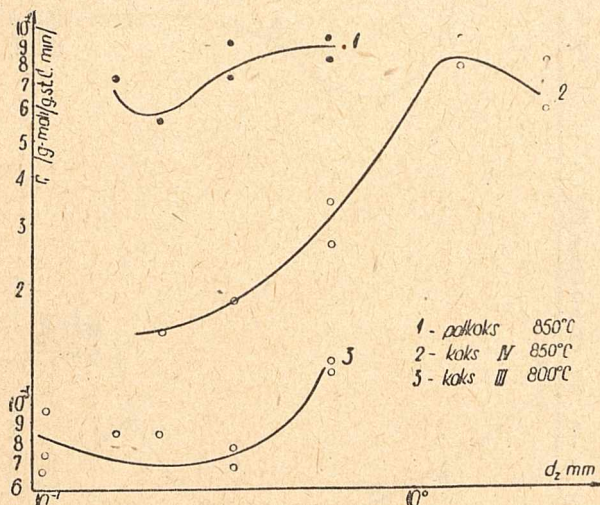
Rys. 14.

obszarze d_z , co dla koksu, podczas gdy dla półkoksa krzywa zmienności φ_1 od d_z jest bardziej złożona, a minimum jest przesunięte w kierunku drobniejszego ziarna: $d_z = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Przy rozpatrywaniu powyższych zależności należy mieć na uwadze również wpływ średnicy rury generatora (kolumny fluidyzacyjnej) na proces fluidyzacji. Mianowicie przy zwiększaniu średnicy ziarn, od $d_z = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ do

$d_z = 5,94 \cdot 10^{-1}$ m fluidyzacja jest utrudniona, a przy dalszym wzroście d_z następują zakłócenia aż do zanku ruchu fluidalnego włącznie. Inaczej mówiąc, krzywych zależności φ_1 od d_z nie można dowolnie ekstrapolować, gdyż może to być ekstrapolacja poza obszar fluidalny w ogóle. W związku z powyższym powstało zagadnienie, w jaki sposób zmienia się stopień rozkładu pary wodnej przy przejściu od złoża nieruchomego do fluidalnego drogą stopniowego zmniejszania średnicy ziarna paliwa przy ustalonych pozostałych parametrach? Dla wyjaśnienia tego wykonano dodatkową serię doświadczeń w temp. 850°C , zgazo-

wując stale tę samą ilość 300 g koksu w tych samych warunkach podmuchu parowego, zmieniając natomiast średnicę ziarna. Zależność φ_1 od d_z przedstawiona jest na rys. 14. Jak wynika z wykresu, współczynnik rozkładu pary w złożu fluidalnym rośnie w miarę zwiększania średnicy ziarna i osiąga najwyższą wartość przy przejściu od złoża fluidalnego do nieruchomego.

Na podstawie wykonanych doświadczeń obliczono szybkość rozkładu pary wodnej i szybkość zgazowania koksu w molach na minutę i g-atom węgla w złożu. Doświadczenia wskazują, że szybkość rozkładu pary wodnej w złożu fluidalnym koksu wzrasta przy zwiększaniu średnicy ziarn koksu do pewnego maksimum odpowiadającego temu uziarnieniu, przy którym jeszcze fluidyzacja może zachodzić. Inaczej mówiąc, największe szybkości zgazowania uzyskuje się stosując najgrubsze ziarno, które może jeszcze w danych warunkach fluidyzować. Wynik ten jest dość nieoczekiwany, jednakże wielokrotne doświadczenia sprawdzające oraz doświadczenia przy zastosowaniu innych paliw potwierdziły charakter znalezionych zależności. Uwidacznia to wyraźnie rys. 15, który wskazuje, że w obszarze najbardziej intensywnej fluidyzacji, w warunkach wykonanych doświadczeń, szybkość rozkładu pary wodnej jest mniejsza od tejże szybkości w obszarze złoża nieruchomego. Stwierdzenie tej zależności stanowi istotny przyczynek do poznania wpływu aerodynamiki złoża fluidalnego na szybkość procesu zgazowania.



Rys. 15.

(c. d. n.)

O możliwościach powiększenia produkcji izomerycznych kwasów nikotynowych

W. Świętosławski

Możliwość rozdzielania izomerycznych kwasów nikotynowych w oparciu o metody opracowane niedawno przez pracowników Instytutu Chemii Ogólnej umożliwiła rozszerzenie bazy surowcowej do otrzymywania tych kwasów oraz posługiwanie się jako surowcem mieszaniną czy to 3- i 4-pikoliny czy też izomerycznych lutydyn. Jedynie 2,6-lutydyna powinna być usunięta z tych mieszanin.

Метод разделения эвтектической смеси изомерных никотиновых кислот, разработанный научными сотрудниками Института Общей Химии, дал возможность исходить из смеси 3- и 4-пиколинов. Сырьем для продукции изомерных никотиновых кислот являются также все лутидины за исключением 2,6 изомера.

A method for separating the isomeric nicotinic acids from their eutectic mixture developed recently by the fellows of the Institute of General Chemistry (Warsaw) made it possible to use any mixture of 3- and 4-picolines as raw material. For the same reason all lutidines, except 2,6-isomer, serve as material for manufacturing both nicotinic acids.

1. *Notatka historyczna.* Przed kilkunastu laty nikt nie przypuszczał, że pirydyna i jej jedno- i dwumetylo-pochodne staną się poszukiwanymi i deficytowymi surowcami, używanymi do wyrobu witamin i cennych leków. Kilka okoliczności złożyło się na to, że przez długie lata nie doceniano znaczenia tzw. frakcji pirydynowej otrzymywanej w toku przerobu smoły węglowej. Stosowano ją w charakterze rozpuszczalnika nie troszcząc się zbytnio o jej skład, poza tym używano jej do odkażania spirytusu.

Rozdzielanie frakcji pirydynowej na składniki napotykało przez czas dłuższy na wielkie trudności. Jedynie dwa związki najbliższe: pirydyna i 2-pikolina

mogły być bez trudu wydzielone z frakcji pod warunkiem jednak, że przed destylacją zasad pirydynowych całość zostanie należycie odwodniona. W tym celu od lat kilku stosuje się powszechnie destylację azeotropową z benzenem. W przeciwieństwie do powyższych dwóch zasad, tak zwana frakcja pikolino-wa zawierająca pozostałe dwie pikoliny (3- i 4-) oraz 2,6-lutydynę destylowała się w granicach trzech stopni jako całość. Uzależnione to było od bardzo bliskich temperatur wrzenia. To samo (w stopniu jednak mniejszym) dotyczy tzw. frakcji lutydynowej. Frakcja ta poddana starannej rektyfikacji wykazuje również, że jest mieszaniną dwóch a nawet trzech izomerycznych lutydyn.

Ze względu na znaczenie odżywcze witaminy PP (niacyny) oraz leku koraminy, od roku 1940 zwrócono największą uwagę na tak zwaną frakcję trójstopniową (142–145°C). Przy należyтым oczyszczeniu zawiera ona trzy składniki, 3-pikolinę, 4-pikolinę i 2,6-lutydynę.

Wspomnieć należy, że w r. 1941 na zjeździe Amer. Tow. Chemicznego wygłoszony został referat stwierdzający, że najprawdopodobniej nie zostanie wynaleziony sposób rozdzielania na składniki frakcji trójstopniowej, ze względu na wielkie podobieństwo własności wspomnianych zasad. W tym samym mieście i w tym samym czasie, wbrew wywiodom referenta, zostały opracowane fizykochemiczne metody rozdzielania 3- i 4-pikoliny i 2,6-lutydyny. Ch. Winans i autor tego artykułu, niezależnie od siebie, zgłosili patenty na trzy sposoby rozdzielania frakcji trójstopniowej na składniki. Nieco wcześniej zgłoszony został przez innego badacza patent na destylację chlorowodorów zasad pikolinowych. Okazał się on podobny do jednego ze sposobów zaproponowanych przez autora tego artykułu. Wobec czego pomysł ten odpadł, pozostał sposób inny, wytrącenia chlorowodorów z nadmiaru odwodnionych wolnych zasad. W tych warunkach wypada najprzód chlorowoderek 2,6-lutydyny, następnie 4-pikoliny, wreszcie mieszanina 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny. Mieszanina ta zawiera od jednego do dwóch procent chlorowodoru 2,6-lutydyny. W latach następnych pojawiają się inne prace wykazujące, że istnieją niewyzyskane własności umożliwiające rozdzielanie składników frakcji trójstopniowej. Mianowicie Coulson i Jones¹⁾ polecają destylację frakcjonowaną na bardzo selektywnych kolumnach azeotropów zasad z wodą (azeotropy dodatnie), względnie rektyfikację azeotropów ujemnych, utworzonych przez te zasady z kwasem octowym.

Według posiadanych informacji L. Kuczyński opracował niedawno metodę, w której kwas solny zastąpiony został kwasem salicylowym.

Powyższe dane wskazują, że należyte poznanie własności fizykochemicznych substancji daje nowy oręż chemikowi tam, gdzie, jak się zdawało, wszystkie możliwości zostały wyczerpane i rozdzielania nie udało się otrzymać.

Zainteresowanie przemysłu chemicznego pikolinami przejawiało się tym, że od r. 1950 notowane są ceny hurtowe na czyste lub technicznie czyste 3- i 4-pikoliny. Jednocześnie wzrasta poważnie cena samej pirydyny. W chwili obecnej cena wszystkich trzech zasad jest prawie jednakowa, przy tym 4-pikolina ceniona jest nieco wyżej od 3-pikoliny. Pisma fachowe sygnalizowały nie wystarczającą ilość produkowanych trzech zasad. W przeciwieństwie do tego 2-pikolina pozostaje trzykrotnie tańsza od swych izomerów, a cena 2,6-lutydyny dotychczas nie jest notowana. To samo dotyczy wyżej wrzących lutydyn. Najwidoczniej nie znaleziono dla tych zasad żadnego większego zastosowania. Wskazuje to pośrednio, że wyżej wrzące lutydyny nie wchodzi prawdopodobnie w grę, gdy chodzi o produkcję tak dziś poszukiwanego preparatu, jakim jest hydrazyl kwasu izonikotynowego (rimifon).

2. *Przerób 3- i 4-pikoliny na kwasy jednokarbonowe.* Przeważające ilości 3- i 4-pikoliny utleniane są na izomeryczne kwasy nikotynowy i izonikotynowy. Badania A. Bylickiego i Z. Lisickiego wy-

kazały, że wspomniane kwasy tworzą tak zwany doskonały eutektyk. Przez dodanie rozpuszczalnika zmieniają się nieco stosunki stężeń kwasów w roztworze wobec obu faz stałych, jednakże krystalizacja z użyciem jednego tylko rozpuszczalnika doprowadza zawsze do pewnego kresu wydzielania tego lub innego kwasu, pozostałość zaś nie może być zwracana do obiegu, jeżeli się nie opracuje specjalnych metod rozdzielania składników. Fakt ten zapewne zaważył na tym, że technika dąży do poddawania utlenieniu uprzednio dostatecznie oczyszczonych pikolin wyjściowych. Koszt wydzielania 3- i 4-pikoliny powiększa się jeszcze skutkiem tego, że poprzedzić je musi usunięcie 2,6-lutydyny. Wspominaliśmy o tym, że zasada ta nie znalazła jeszcze większego zastosowania w przemyśle chemicznym. Zapotrzebowanie na lobulinę, którą otrzymuje się z 2,6-lutydyny, jest widocznie zbyt małe, aby zużyć całkowitą ilość produkowanej 2,6-lutydyny. Dopiero ostatnio zaczęto stosować tę zasadę do produkcji anionitów.

Istotny postęp w technice przerobu składników frakcji pikolinowej zaznaczył się wówczas, gdy się otworzyły możliwości utleniania 3- i 4-pikoliny bez potrzeby ich rozdzielania na składniki.

3. *Rozdzielanie izomerycznych kwasów nikotynowych.* Ważnym krokiem naprzód było opracowanie metody rozdzielania izomerycznych kwasów nikotynowych. Odsyłając do artykułów W. Świętosławskiego, A. Bylickiego i Z. Lisickiego²⁾ zaznaczamy, że metody te opierają się na różnicy w prędkościach krystalizacji izomerycznych kwasów nikotynowych oraz na stosowaniu dwóch rozpuszczalników i odpowiednich temperatur krystalizacji kwasów z ich mieszanin. W pierwszym przypadku wyzyskano możliwość dokonania „przeskoku“ poprzez punkt eutektyczny do obszaru równowag nietrwałych. W drugim wyzyskano zmiany w rozpuszczalności kwasów w wodzie i alkoholu etylowym w odpowiednio dobranych temperaturach. Opracowano też metodę trzecią, w której zastosowano obie metody postępowania.

Możność operowania mieszaniną kwasów w momencie utleniania czy to pikolin, czy też lutydyn otworzyło drogę do rozszerzenia bazy surowcowej do produkcji kwasów nikotynowych na wyżej wrzące lutydyny.

W chwili obecnej mamy poza sobą doświadczenia w skali ćwierć technicznej i można przypuszczać, że w stosunkowo krótkim czasie ustali się warunki przemysłowego prowadzenia operacji rozdzielania izomerycznych kwasów z dowolnej ich mieszaniny, do eutektycznej włącznie.

4. *Zastosowanie wyżej wrzących lutydyn do produkcji izomerycznych kwasów nikotynowych.* Badania nad wyzyskaniem wyżej wrzących lutydyn jako surowców do otrzymywania z nich odpowiednich kwasów dwukarbonowych, poznanie najdogodniejszych warunków dekarboksylacji, wreszcie ostateczny przerób otrzymanej mieszaniny kwasu nikotynowego i izonikotynowego poprzedzone zostały szczegółowym zbadaniem przebiegu destylacji frakcji pirydynowej w warunkach produkcji technicznej. Początkowo przeprowadzono prace na kolumnie zbudowanej przez inż. Kozaka. Pracę tę prowadziła J. Ferle przy udziale D. Rostafińskiej. Kolumna ta odpowiadała warunkom skali półtechnicznej. Doświadczenia powtórzono w skali technicznej (D. Ros-

tafińska, A. Bylicki) w jednym z zakładów koksochemicznych. Szczegółowe badania otrzymanych frakcji wykonano w Zakładzie Fizykochemicznym Un. Warsz. oraz w Zakładzie Instytutu Chemii Ogólnej. Na podstawie tych prac ustalono przybliżony skład frakcji pirydynowej jako całości oraz skład frakcji pikolinowej i lutydynowej w ogólnym przebiegu destylacji. Okazało się, że dane opublikowane w literaturze były nie wystarczające do stworzenia sobie obrazu z jakimi stosunkami poszczególnych pikolin i lutydyn ma się do czynienia.

Ustalenie warunków charakteryzujących poszczególne frakcje zależy każdorazowo od efektywności działania kolumn destylacyjnych oraz od należytego azeotropowego odwodnienia destylujących się zasad. Badania D. Rostafińskiej stworzyły podstawę do scharakteryzowania przybliżonego składu poszczególnych frakcji, a doświadczenia wykonane przez A. Bylickiego wskazały na warunki, w jakich należy wykonywać proces dekarboksylacji kwasów dwukarbonowych i dalszego przerobu kwasów jednokarbonowych na czyste izomeryczne kwasy.

Zapewne nie tylko Polska, ale również inne kraje stoją obecnie przed możliwością przerobu na leki i witaminy nie tylko 3- i 4-pikoliny, ale także wyzyskania wszystkich lutydyn z wyjątkiem 2,6-lutydyn, która się nie daje przerobić na żaden z pożądaných kwasów.

Możliwość operowania mieszaninami substancji, które w wyniku utleniania tworzą mieszaninę kwasów izonikotynowego i nikotynowego, otwiera drogę również do utleniania chinoliny i izochinoliny, bez potrzeby wstępnego ich rozdzielania. W ten sposób, być może, baza surowcowa rozszerzy się jeszcze bardziej. Brak nam danych, na których podstawie można by było przewidzieć dalsze rozszerzenie tej bazy surowcowej do otrzymywania izomerycznych kwasów nikotynowych. Możliwość ta jednak istnieje.

5. *Zagadnienie szybkiego uruchomienia przerobu frakcji pirydynowej.* Szybkie zorganizowanie należyście wyposażonej wytwórni, która by przerobiła na kolumnach całość frakcji pirydynowej dostarczając odpowiednich frakcji do innej fabryki, w której przetwarzano by te zasady na mieszaninę izomerycznych kwasów nikotynowych, staje się jednym z najpilniejszych zadań, do rozwiązania.

Do akcji tej wciągnięte być muszą koksownie, zakłady koksochemiczne, przemysł farmaceutyczny i nieorganiczny. Pomocą służyć będą instytuty badawcze, aby w czasie jak najprędszym przejść od skali półtechnicznej do pracy na instalacjach przemysłowych.

Literatura

1. Coulson, E. A., Jones, J. J. *Soc. Chem. Ind.*, **65**, 169 (1946).
2. Artykuł autora ze współpracownikami ukaże się w *Rocznikach Chemii*.

Uniwersalny manostat do precyzyjnej regulacji ciśnienia pod ciśnieniem zmniejszonym

M. Bućka i J. Majewski

II. Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Opracowano uniwersalny manostat dla precyzyjnej regulacji ciśnienia pod ciśnieniem zmniejszonym. Aparat ten automatycznie przeciwdziała powstawaniu nad i podciśnienia w systemie próżniowym aparatury frakcjonującej. Manostat pracuje w zespole urządzeń elektronowych dla regulacji ciśnienia w zakresie 0—100 mm Hg. Stałość ciśnienia w aparaturze zależy od użycia cieczy manostaticznej i szczelności aparatury (stopień wykroplenia par destylatu również ma wpływ). W zakresie ciśnień 10—20 mm Hg i ilości gazów 50—200 cm³/min. dokładność działania manostatu waha się w granicach $\pm 0,01$ — 0,1 mm Hg.

Описан универсальный маностат для точной регулировки давления при пониженном давлении. Этот аппарат противодействует автоматическому появлению давления ниже и выше желанного в вакуумных установках дестилляционной аппаратуры. Маностат является частью электронного прибора для регулировки давления в пределах 0—100 мм. Hg. Постоянство давления в аппаратуре зависит от рода маностатической жидкости и плотности аппаратуры (степень конденсации паров дестиллята оказывает тоже свое влияние). В пределах давления 10—20 мм. Hg и количества газов 50—200 см³/мин. точность действия маностата находится в пределах $\pm 0,01$ — 0,1 мм. Hg.

A new universal apparatus for high precision pressure regulation at a reduced pressure has been designed. The apparatus prevents the formation of super- or under - pressure. It works in connection with electronic device for pressure regulation in the range of 0—100 mm Hg. The stability of the pressure in the assembly depends on the use of manostatic liquid and on the airtightness of the apparatus (the degree of condensation of vapour of the distillate ought to be also taken into consideration). At a pressure of 10—20 mm Hg and gas quantity of 50—200 cm³/min the exactness of measurements is within the limits of ca 0,01—0,1 mm Hg.

Precyzyjna destylacja frakcjonująca pod zmniejszonym ciśnieniem wymaga utrzymywania stałej jego wartości. Kontrolę tego parametru przeprowadza się przy pomocy urządzeń opartych na zasadzie manometru zwanych manostatami. Można je podzielić na dwa zasadnicze typy:

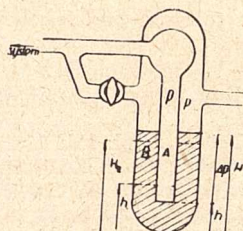
1. przeciwdziałające spadkowi ciśnienia,
2. przeciwdziałające wzrostowi ciśnienia.

Przeciwdziałania spadkowi ciśnienia w układzie odbywa się przez dopuszczenie gazu obojętnego z zewnątrz lub wyłączenie pompy próżniowej (10). Manostaty te pracują przeważnie z układem elektrycznym na za-

sadzie grawitacji lub pompy kartezjańskiej (1, 2, 3, 4, 5). Wyłączenie pompy z układu może nastąpić przez obwód elektryczny lub za pomocą medium manostatycznego (2, 6.)

Urządzenia drugiego typu (7, 8, 9,) nastawia się na określone maksymalne ciśnienie w systemie. Przy wzroście ciśnienia nadmiar gazu wyrzucony jest poprzez zamknięcie hydrauliczne. Nastawianie tego rodzaju manostatów nie jest łatwe ani dokładne i często nie zapewnia stabilności działania przy fluktuacji ciśnienia spowodowanej nierównomierną pracą pompy próżniowej.

Dla przykładu rozpatrzy się krótko zasady urządzenia Todd'a (9), którego schemat przedstawiony jest na rys. 1



pompa
Rys. 1. Schemat przyrządu Todd'a.

Jeżeli założy się w układzie ciśnienie P , które winno być utrzymywane, pompa próżniowa natomiast daje ciśnienie p , wysokość słupa cieczy manostatycznej $H-h$ winna odpowiadać różnicy ciśnień:

$$\Delta p = P - p$$

Przy ewentualnym wzroście ciśnienia w układzie nadmiar gazów zostanie wyrzucony, przy czym rozkład poziomów i ciśnień nie ulegnie zmianie. Spadek ciśnienia P spowoduje podniesienie słupa cieczy w rurce wewnętrznej A do wysokości np. h_1 oraz obniżenie poziomu cieczy w rurce zewnętrznej B do wysokości np. H_1 , przy czym podane powyżej równanie będzie nadal słuszne, będzie jednak zawierało inne wartości. Urządzenie, jak widać w tym przypadku nie będzie reagować w kierunku przywrócenia nastawionego ciśnienia.

Fluktuacja ciśnienia danego przez pompę p spowoduje poważne zaburzenia w pracy przyrządu i uniemożliwi spełnienie jego zadania. W przypadku obniżenia się ciśnienia p do wartości np. p_1 poziomy cieczy H i h nie ulegną zmianie, czyli różnica ciśnień będzie wielkością stałą ($\Delta p = \text{const.}$) Stąd:

$$p_1 < p \text{ oraz } \Delta p < P - p, \text{ lub } \Delta p = P_1 - p_1$$

gdzie P_1 oznacza wartość innego, niższego od nastawionego ciśnienia w układzie ($P_1 < P$). Jeżeli ciśnienie p wzrośnie do wartości np. P_2 ($P_2 > p$), wówczas w pierwszej chwili część cieczy przejdzie do rurki wewnętrznej A z zewnętrznej B , gdzie poziom jej opadnie.

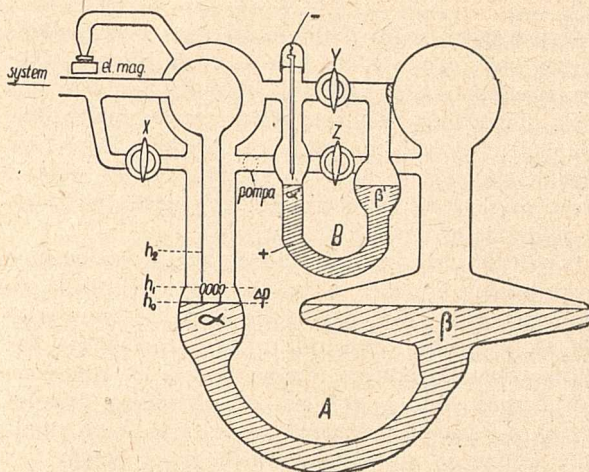
Wskutek szczelności układu ciśnienie w niej wzrośnie z wartości początkowej nastawionej P do wartości np. P_2 , ciecz ustali się w obu rurkach na wysokościach początkowych H i h , tym samym różnica ciśnień pozostanie niezmienną $\Delta p = \text{const}$ i zachodzić będzie następująca równość:

$$\Delta p = P_2 - p_2$$

Z równania tego wynika, że dla omawianego przypadku działanie przyrządu zawodzi.

Jak widać z charakterystyki podanej na początku artykułu, do precyzyjnej kontroli ciśnienia należałoby użyć przyrządu uniwersalnego działającego obu-

kierunkowo, co wymagałoby równoczesnego zastosowania obu typów wymienionych manostatów.

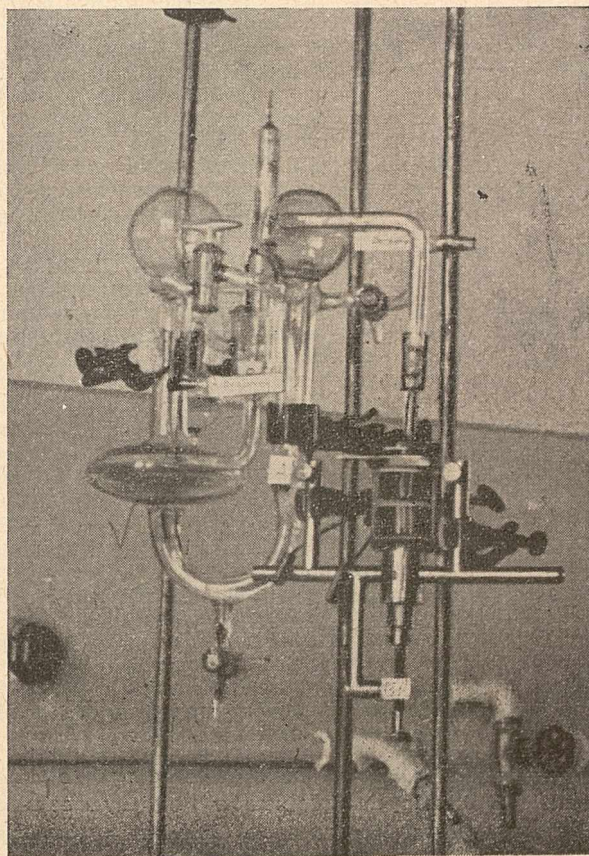


Rys. 2. Schemat manostatu uniwersalnego.

Uniwersalny manostat opracowany przez autorów spełnia w zupełności to zadanie. Dokładność działania w zakresie do 100 mm słupa Hg wynosi $\pm 0,01 - 0,1$ mm Hg w zależności od rodzaju użytego medium manostatycznego. Przyrząd posiada szereg zalet, między innymi:

1. szybko reaguje na zmianę ciśnienia,
2. posiada zwartą konstrukcję i przejrzystość kontroli działania,
3. charakteryzuje się stosunkową łatwością obsługi.

Ponadto manostat zapewnia stałość ciśnienia wskutek samoczynnego dostrajania się w przypadku fluktuacji ciśnienia spowodowanej nieregularną pracą pompy próżniowej. Na rys. 2 uwidoczniiony jest sche-



Rys. 3. Widok ogólny manostatu.

mat omawianego manostatu, w którym część A zapobiega wzrostowi, część B spadkowi ciśnienia w systemie.

W pierwszej części znajduje się ciecz manostatyczna np. rtęć, odpowiednia frakcja oleju, kwas siarkowy, specjalne estry o niskiej prężności par, lub inna ciecz, stanowiąca jednokierunkowy zawór hydrauliczny. W drugiej części znajduje się elektrolit, który przy spadku ciśnienia w układzie zamyka obwód prądu i przez przekątnik powoduje działanie elektromagnesu C otwierającego wylot kapilary D.

Powietrze wchodzące do układu przez odpowiednio wykształconą kapilarę powoduje wzrost ciśnienia do nastawionej wartości, opadnięcie słupa cieczy w członie M, przerwanie obwodu prądu i zamknięcie dopływu gazu obojętnego. Opisana część B połączona jest bezpośrednio z układem (np. kolumną destylacyjną), a z pompą próżniową przez część A, co eliminuje wpływ na nią nieregularności pracy pompy.

Krótki opis postępowania i działania części A: przed uruchomieniem pompy próżniowej należy otworzyć krany X, Y, Z (rys. 2). Kran Z zamyka się po osiągnięciu określonego ciśnienia o Δp wyższego odżądanego.

Dla precyzyjnego określenia ciśnienia można uwzględnić poprawkę w wartości Δp , biorąc pod uwagę minimalną zmianę wysokości słupa cieczy w członie β i zmianę objętości gazu. Poprawę tę odczytać

można z wykresu sporządzonego dla różnych ciśnień na podstawie pomiarów eksperymentalnych. Zaniechanie poprawki nie wprowadzi poważniejszych odchyleń ze względu na dużą pojemność członu β . W chwili kiedy poziom cieczy w członie α osiągnie wysokość h_1 , zamyka się krany X, Y uruchamiając tym samym część B manostatu. Ciecz w rurce α podnosi się nadal do chwili osiągnięcia ciśnienia jakie zdolna jest dać załączona pompa. Fluktuacje spowodowane pracą pompy kompensowane są wysokością słupa cieczy h_2 . Fotografii uniwersalnego manostatu umieszczono na rys. 3.

Przyrząd wykonał według projektu autorów mistrz szklarski ob. Bartkowski Adam, pracownik Wytwórni Szkła Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy mu w tym miejscu podziękowanie.

Literatura

1. Eayley, A. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 731, (1943)
2. Cox, h. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1, 7 (1929)
3. Mc Connell, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 4 (1935)
4. Williams, F. E., Ind. Eng. Chem., 39, 779 (1947)
5. Spadaro, J. J., Vix, H. L., Castroch, E. A. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 214 (1946)
6. Lewis, F. M., Ind. Eng. Chem. 39, 779 (1947)
7. Donahoe, H. B. Russel R. R., Vander Werf, C. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 156 (1946)
8. Birck, Gripp, Nathan. J. Soc. Chem. Ind. London, 66, 33 (1947)
9. Todd F., Anal. Chem. 1248 (1948)

Utlonialność niektórych związków spotykanych w ściekach

W. Hermanowicz i M. Jasińska

Zbadano utlenialność (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) szeregu substancji organicznych spotykanych w ściekach za pomocą 4 układów utleniających: z KMnO_4 w środowisku kwaśnym i alkalicznym, z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w 40% roztworze H_2SO_4 i H_3PO_4 , z NaOBr w środowisku alkalicznym. Oznaczono realne potencjały oksydacyjno-redukcyjne tych układów. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utlenia nawet celulozę, nie atakuje jednak niektórych związków, jak mocznik, aminokwasy i tłuszczowe kwasy organiczne, NaOBr natomiast utlenia organiczne związki azotowe o wolnej grupie aminowej. Za pomocą oznaczania utlenialności możemy określić w ściekach przemysłowych bardziej zbliżoną do rzeczywistej zawartość związków organicznych, niż przy pomocy BZT, które jest bardzo wrażliwe na wszelkiego rodzaju substancje toksyczne obecne w ściekach.

Исследована окисляемость (Х.П.К. — химическая потребность кислорода) ряда веществ находящихся в сточных водах при помощи следующих 4 окислительных систем: KMnO_4 в кислой и щелочной средах; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 40% растворе H_2SO_4 и H_3PO_4 ; NaOBr в щелочной среде. Определены фактические окислительно-восстановительные потенциалы этих систем. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляет даже целлюлозу, не действует однако на некоторые соединения, как мочевины, аминокислоты и органические жирные кислоты. NaOBr окисляет азотные органические соединения, в состав которых входит свободная аминогруппа. Окисляемость дает возможность более точного определения количества органических веществ находящихся в сточных водах по сравнению с методом (Б.П.К.) биохимической потребности кислорода, который является менее пригодным методом вследствие присутствия разного рода токсических веществ находящихся в сточных водах.

Oxidability (Chemical Oxygen Demand) of some organic substances to be found in sewage with the aid of four oxidizing systems: KMnO_4 in acid or alkaline medium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 40% H_2SO_4 and H_3PO_4 solution and NaOBr in alkaline medium has been investigated. The real redox potentials have been determined. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxidizes even cellulose but does not attack some compounds as: urea, amino-acids and fatty acids. NaOBr oxidizes organic nitrogen-compounds with free amino-groups. The determination of oxidability permits to establish the quantity of organic substances in industrial sewage more exactly than BOD, the latter being very sensitive against toxic substances present in sewage.

Oczyszczanie ścieków jest obecnie jednym z najbardziej aktualnych problemów higieny osiedli. Wzrastający rozwój przemysłu i miast, naturalny przyrost ludności coraz bardziej zwiększają ilości powstających ścieków, które w przytłaczającej więk-

szości są wpuszczane do zbiorników wód powierzchniowych. W ślad za tym rzeki stają się coraz bardziej zanieczyszczone, by w przyszłości zamienić się, jeżeli się temu nie zapobiegnie, w martwe cuchnące kanały.

Decydujący wpływ na zanieczyszczenie wód powierzchniowych posiadają ścieki obciążone związkami organicznymi o ogromnej różnorodności połączeń chemicznych.

Różniczkowanie, względnie wyosobnianie poszczególnych związków organicznych ze ścieków jest bardzo trudne, dlatego ogólną zawartość substancji organicznych charakteryzuje się biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT), próbą na zagniwalność lub utlenialnością nazywaną przez niektórych badaczy chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (CZT). Próba na zagniwalność daje tylko orientacyjny pogląd na ilość potrzebnego tlenu do utlenienia substancji organicznych, natomiast BZT charakteryzuje ścieki dokładnie co do ilości potrzebnego tlenu do utleniania tych substancji.

Według Sysina (15) wody powierzchniowe posiadające 5 — dniowe $BZT_5 = 2\text{mg/l O}_2$ można zaliczyć do kategorii wód czystych, $BZT_5 = 5\text{mg/l O}_2$ można zaliczyć do kategorii wód wątpliwych, $BZT_5 = 10\text{mg/l O}_2$ można zaliczyć do kategorii wód zanieczyszczonych.

Znając zawartość związków organicznych w ściekach można w przybliżeniu projektować sposób oczyszczania ścieków według żądanych wymagań.

Naturalnie, nie tylko obciążenie ścieków związkami organicznymi decyduje o wyborze metody oczyszczania ścieków, jednak związki organiczne mają przełożony wpływ na wybór sposobu oczyszczania ścieków.

Przy biochemicznym oczyszczaniu ścieków najbardziej racjonalnym sposobem oznaczania związków organicznych jest metoda BZT, gdyż procesy tutaj zachodzące najbardziej zbliżają się do warunków naturalnych, jakie panują w zbiornikach wód powierzchniowych i w jakich zachodzą procesy samooczyszczania wody.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) ścieków oznacza ilość tlenu w mg na 1 litr ścieków potrzebną, by osiągnąć całkowitą stabilizację dających się utlenić związków organicznych w ściekach przez bakterie w warunkach aerobowych. Zwykle przyjmuje się, że całkowita stabilizacja ścieków, czyli utlenienie ścieków następuje po 100 dniach w temp. 20°C .

Ponieważ tak długi okres badania jest nie do przyjęcia, wobec czego oznacza się BZT w okresie inkubacji 1, 2, 5, 20 dni w temp. 20°C . W praktyce stosuje się 5-dniowy okres inkubacji jako standartowy, w ciągu którego w zasadzie powinno się utlenić 68% związków organicznych. Inkubacja w ciągu 20 dni powinna doprowadzić do utlenienia 99% związków organicznych. Oznaczanie BZT wymaga dużo czasu i w przypadkach gdy w ściekach występują związki toksyczne dla bakterii (np. w ściekach przemysłowych) należy je przed oznaczaniem usunąć, co jest rzeczą niełatwą, a niekiedy wręcz niemożliwą. Poza tym wyniki BZT zależą od szeregu innych czynników, jak: woda do rozcieńczeń, flora bakteryjna obecna lub użyta do zaszczepienia ścieków, właściwe zasolenie, pH ścieków, pojemność buforowa itp. (10).

Z powyższych względów wielu badaczy usiłuje zastąpić metodę BZT krótszymi i prostszymi metodami chemicznymi (3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 16).

Spośród metod chemicznych używane są metody oznaczania utlenialności, które polegają na pobieraniu przez substancje organiczne tlenu od niektórych związków utleniających.

Biochemiczne oznaczanie tlenu (BZT) a utlenialność (CZT)

Najbardziej rozpowszechnioną metodą oznaczania utlenialności jest metoda z KMnO_4 w roztworze kwaśnym lub alkalicznym. Metoda ta została powszechnie przyjęta i zaakceptowana przez „Standartowe Metody” (12). Jednak w wielu przypadkach metoda ta nie daje dobrych rezultatów, stąd usiłowanie zastąpienia KMnO_4 innymi utleniaczami, jak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KJO_3 , CrO_3 , chloraminą itp. (5).

Metody biochemiczne i chemiczne różnią się znacznie co do mechanizmu działania.

W metodzie biochemicznej w grę wchodzi żywe mikroorganizmy, których działanie na związki organiczne nie jest podobne do działania chemicznego utleniaczy. W metodzie BZT proces utleniania zbliża się do warunków naturalnych, jakie spotykamy w rzekach lub oczyszczalniach, natomiast przy utlenialności reakcja zachodzi w wysokiej temperaturze i silnie kwaśnym środowisku. W procesach biochemicznych można jak gdyby rozróżnić 2 rodzaje związków organicznych: trwałe i nietrwałe pod względem biologicznym. Bakterie atakują materiał nietrwały biologicznie, przy czym biochemiczna reakcja utleniania przebiega zgodnie z kinetyką reakcji jednocząsteczkowych (7).

Metody chemiczne nie rozróżniają materiału biochemicznie trwałego i nietrwałego, lecz atakują równocześnie cały materiał, chociaż i przy tych metodach niektóre substancje zachowują się odmiennie, np. celuloza utlenia się całkowicie pod wpływem środków chemicznych, lecz jest słabo atakowana przez mikroorganizmy, tzw. populacja mikrobiologiczna jest atakowana przez środki chemiczne, podczas gdy biologiczne nie wywierają wpływu. Odwrotnie, są przypadki, gdy związki chemiczne, np. kwasy organiczne są źródłem energii życiowej dla mikroorganizmów, natomiast nie są atakowane przez środki chemiczne.

Metody oznaczania utlenialności

Jeden ze sposobów oznaczania utlenialności, czyli zdolności do utleniania się układów (12) został przyjęty jako standartowy.

Utlenialnością w wypadku stosowania nadmanganianu potasowego nazywamy ilość KMnO_4 zużytego przez badaną próbę podczas jej ogrzewania w ciągu 30 minut na łaźni wrzącej z roztworem KMnO_4 w środowisku kwaśnym lub alkalicznym o określonym stężeniu.

1. Oznaczanie utlenialności metodą z KMnO_4 w roztworze kwaśnym (11).

Do 100 ml lub mniejszej ilości ścieków odpowiednio rozcieńczonych do łącznej objętości 100 ml dodaje się 10 ml H_2SO_4 (1:4) i 10 ml 0,1 n KMnO_4 (lub 0,0125 n, którego 1 ml odpowiada 0,1 mg O_2) i ogrzewa się w ciągu 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Następnie dodaje się 10 ml szczawianu sodowego 0,1 n lub 0,0125 n i nadmiar tegoż odmiareczkuje się za pomocą KMnO_4 o normalności 0,1 n lub 0,0125 n. Równolegle wykonuje się ślepią próbę z wodą destylowaną użytą do rozcieńczenia ścieków.

Różnica pomiędzy ilością zużytego na zmiareczkowanie próby KMnO_4 a ilością KMnO_4 zużytego na ślepią próbę pomnożona przez współczynnik 0,8 lub 0,1 daje ilość O_2 potrzebną do utleniania związków organicznych zawartych w próbce.

2. Oznaczanie utlenialności z KMnO_4 w roztworze alkalicznym

Do 100 ml ścieków lub odpowiednio mniejszej ilości rozcieńczonej do łącznej objętości 100 ml dodaje się 0,5 ml 33% NaOH i 10 ml 0,1 n KMnO_4 i ogrzewa się przez 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Następnie zakwasza się 10 ml H_2SO_4 (1 : 4) i dalej postępuje się jak w metodzie pierwszej, względnie dodaje się silnie zakwaszonego roztworu MnSO_4 i mianowanego $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; nadmiar soli Mohra odmiareczkowie się KMnO_4 . Nadmanganian potasowy utlenia łatwiej w związkach organicznych węgla, niż azot.

Przy dużej zawartości chlorków najczęściej przeprowadza się oznaczanie utlenialności w roztworze alkalicznym.

Metody 1 i 2 przyjęte przez „Metody standartowe” (12) nie zawsze dawały zadowalające wyniki, stąd powstały liczne modyfikacje tych metod (3, 8) oraz bodźce do stosowania innych układów utleniających. Metoda z KMnO_4 daje rezultaty najbardziej zbliżone do rzeczywistych, gdy ilość zużytego KMnO_4 wynosi około połowy ilości dodanej do próby. Dla ścieków stężonych jest bardziej celowe stosowanie 0,1 n KMnO_4 niż 0,0125 n, przy którym nie potrzeba silnie rozcieńczać próby. Spośród innych metod utlenialności na uwagę zasługują metody: chromianowa i jodanowa.

Te nowe metody wydają się dość obiecujące, szczególnie metoda chromianowa.

Szereg badaczy podał kilkanaście modyfikacji tej metody, stosując różne stężenie kwasów oraz używając jako katalizatorów do utleniania AgSO_4 , Se.

3. Metody chromianowe (6, 7, 8, 9)

a) Metoda Ingolsa i Murraya (1948)

Do aparatu z chłodnicą zwrotną wykonanego całkowicie ze szkła nalewa się 10 ml badanych ścieków, dodaje się 25 ml odczynnika (1,25 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rozpuszczonego w 1 litrze mieszaniny, równych objętości 85% H_3PO_4 i 95% H_2SO_4) i ogrzewa w ciągu 1 godziny. Po oziębieniu do temperatury pokojowej rozcieńcza się próbę wodą do objętości około 100 ml, dodaje się 3 ml 20% KJ , a po 5 minutach miareczkuje się wydzielony jod 0,025 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w obecności skrobi.

Równocześnie przeprowadza się ślepą próbę i w oddzielnej próbie oznacza się chlorki, ponieważ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaguje z chlorkami. Utlenialność ścieków oblicza się według wzoru:

$$\text{Utlenialność} = \left[\frac{200(A-B)}{V} - 0,23 \cdot \text{Cl}' \right] \text{ mg/l O}_2$$

w którym:

A — oznacza ilość ml 0,025 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego na ślepą próbę

B — oznacza ilość ml 0,025 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego na badaną próbę

V — oznacza objętość próby

0,23 — współczynnik dla chlorków

Cl' — zawartość chlorków w mg/l Cl'

b) Metoda Moorea (7)

Do próbki ścieków objętości 50 ml (ewentualnie rozcieńczonych) dodaje się 25 ml 0,25 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i 75 ml stęż. H_2SO_4 , ogrzewa się w aparacie Soxhletta w ciągu 2 godz. Następnie przelewa się do kolby stożkowej i rozcieńcza się do 300 ml, dodaje się 1–2 krople ortofenantroliny (1,485 g o-fenantroliny i 0,695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do 100 ml wody destylowanej) i miareczkuje 0,25 n $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; końcowy punkt miareczkowania jest trudny do uchwycenia.

Równocześnie przeprowadza się ślepą próbę. Obecne chlorki należy oznaczyć w oddzielnej próbie i wprowadzić poprawkę.

Utlenialność oblicza się według wzoru:

$$\text{Utlenialność} = \left[\frac{2000(A-B)}{V} - 0,215 \text{ Cl}' \right] \text{ mg/l O}_2$$

A — ilość ml 0,25 n soli Mohra zużytej na ślepą próbę

B — ilość ml soli Mohra 0,25 n zużytej na zmiareczkowanie próby

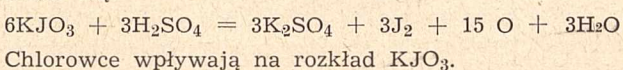
V — objętość próby ścieków w ml.

Cl' — zawartość chlorków w ścieku w mg/l

Metoda Moora daje dobre rezultaty. Przy stosunku kwasu do ogólnej objętości próby ścieków wraz z odczynnikami 50 : 50, utlenialność metodą Moora dla ścieków miejskich daje 65–70% BZT, natomiast przy badaniu ścieków przemysłowych otrzymuje się zupełnie inne wyniki. Rahm również twierdzi, że w badanej próbie musi być nie mniej niż 50% H_2SO_4 . Utlenialność z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (zapotrzebowanie chemiczne tlenu według niektórych autorów) coraz częściej zaczyna być stosowane. Moore proponuje inne modyfikacje swojej metody, a mianowicie skrócenie czasu ogrzewania do 1 godziny lub 30 minut i stosowanie AgSO_4 jako katalizatora. Udało się wykazać, że zmodyfikowana metoda Moorea z AgSO_4 pozwala utlenić nawet kwasy tłuszczowe (7).

4. Metoda jodanowa proponowana przez Dziadzio i zmodyfikowana przez Johnsona, Tsuchiya i Halvorsona (16)

Zasada metody polega na reakcji KJO_3 z substancjami organicznymi w temperaturze 200°, przy czym KJO_3 w nieobecności związków organicznych nie rozkłada się.



Do kolby z chłodnicą zwrotną nalewa się 3 ml 5% KJO_3 , dodaje się 20 ml 80% H_2SO_4 , 5 ml ścieków i ogrzewa się stopniowo do temp. 200°C. Z chwilą, gdy rozpocznie się utlenianie, zaczynają wydzielać się pary jodu. Po zakończeniu reakcji, rozcieńcza się zawartość wodą destylowaną, dodaje się 10 ml 10% KJ i pozostawia się w ciemnym miejscu na 15 minut. Nadmiar KJO_3 wydziela równoważną ilość J_2 , który odmiareczkowie się 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę. Różnica pomiędzy ilością 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego do zmiareczkowania ślepej próby a ilością $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego na badaną próbę daje ilość mg O_2 w próbce użytej na utlenienie substancji organicznych. Według Riehla metoda jodanowa nie zawsze daje zadowalające wyniki (9).

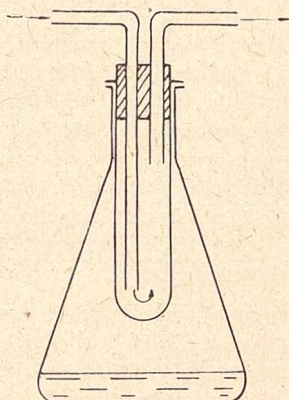
Część doświadczalna

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie: 1) która z metod utlenialności daje wartości najbardziej zbliżone do teoretycznego chemicznego zapotrzebowania tlenu niektórych związków spotykanych w ściekach miejskich, 2) zorientowanie się, który ze sposobów oznaczania utlenialności najbardziej nadaje się do oznaczania utlenialności związków azotowych względnie białkowych, 3) zorientowanie się, czy na podstawie oznaczonych utlenialności można wyciągnąć wnioski o charakterze związków występujących w ściekach, tj. jakie typy związków najbardziej wpływają na wartość liczbową utlenialności. W tym celu zbadano utlenialność następujących substancji: glukozy, sacharozy, alkoholu, fenolu, mocznika, glicyny, mydła,

kwasu octowego, wodnego wyciągu mięsnego, roślinnego, żelatyny, celulozy i ścieków miejskich.

Do badania stosowano metody oznaczania: 1) utlenianie z KMnO_4 w kwaśnym roztworze, 2) utlenianie z KMnO_4 w alkalicznym roztworze, 3) z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4) z podbrominem sodowym, 5) z chloraminą T $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaCl}$. Do badania brano dość stężone ścieki i roztwory związków chemicznych w granicach możliwych stężeń w ściekach, z tego względu do oznaczania używano odczynników utleniających 0,1 n w stosunku do równoważnika tlenowego.

Oznaczenia utlenialności metodami z KMnO_4 w kwaśnym i alkalicznym roztworze wykonano jak podano wyżej (metody 1,2).



Rys. 1.

Oznaczanie utlenialności metodą chromową proponujemy wykonywać w bardzo prostym zestawie podanym na rys. 1, który z powodzeniem zastępuje kosztowne Soxlety, które nie zawsze są w pracowniach wodnych.

Do zwykłej kolby stożkowej (erlenmeyerki) o objętości około 250 ml — 300 ml wkładano dość szczelnie przylegającą do szyjki kolby chłodniczkę szklaną. Chłodniczka składa się z próbówki o odpowiedniej długości z wywinięciem, brzegiem, do której wchodzi dwie szklane rurki umocowane w korku służące do przepływu wody chłodzącej. Takie proste urządzenie zabezpiecza płyn przed odparowaniem i działa zupełnie zadowalająco. Do oznaczania utlenialności używano następujących odczynników do utleniania.

- KMnO_4 0,1 n jak podano wyżej (metoda 1,2) oraz w niektórych przypadkach 0,0125 n i 0,1 n $(\text{COONa})_2$ lub 0,0125 n (odpowiada 0,1 mg/ml O_2).
- 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 4,904 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wysuszonego w 130°C rozpuszczono w 20 ml H_2O destylowanej i uzupełniono do 1 litra mieszaniną 85% H_3PO_4 i 95% H_2SO_4 w stosunku 1:1 na objętość lub tylko kwasem siarkowym, normalność sprawdzono jodometrycznie.
- 0,1 n podbromin NaOBr przygotowano przez zmieszanie bromu z ługiem sodowym, który następnie metodą jodometryczną nastawiono na 0,1 n.
- 0,1 n chloramina T. 17,8 g chloraminy T rozpuszczono w wodzie destylowanej i normalność sprawdzono jodometrycznie.

Stosowane przez nas układy do oznaczenia utlenialności posiadały następujące potencjały oksydacyjno-redukcyjne mierzone w temperaturze pokojowej w stosunku do normalnej elektrody wodorowej E_h :

- 10 ml 0,1 n chloramina T + 10 ml H_2SO_4 (1:4) + 15 ml H_2O dest. $E_h = 1550$ mV

- 10 ml 0,1 n KMnO_4 + 10 ml H_2SO_4 (1:4) + 100 H_2O dest. $E_h = 1480$ mV
- 10 ml 0,0125 n KMnO_4 + 10 ml H_2SO_4 (1:4) + 100 H_2O dest. $E_h = 1460$ mV
- 10 ml 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w H_2SO_4 + 15 ml H_2O $E_h = 1390$ mV
- 10 ml 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4)$ + 15 ml H_2O $E_h = 1320$ mV
- 10 ml 0,1 n KMnO_4 + 100 ml H_2O dest. $E_h = 1000$ mV
- 10 ml 0,1 n chloramina T + 0,5 ml 33% NaOH + 15 ml H_2O $E_h = 860$ mV
- 10 ml 0,1 n NaOBr + 0,5 ml 33% NaOH + 15 ml H_2O $E_h = 745$ mV
- 10 ml 0,1 n KMnO_4 + 0,5 ml 33% NaOH + 100 ml H_2O $E_h = 700$ mV
- 10 ml 0,0125 n KMnO_4 + 0,5 ml 33% NaOH + 100 ml H_2O $E_h = 665$ mV

Potencjały oksydacyjno-redukcyjne E_h mierzono za pomocą potencjometru firmy „Radiometr“ pH-Meter 22 w temperaturze pokojowej, korzystając z zestawionego ogniwa $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \mid \text{badany roztwór} \mid \text{Pt}$.

Z podanego zestawienia E_h układów najbardziej aktywnym środkiem utleniającym musiałaby być chloramina T w roztworze kwaśnym, jednak z punktu widzenia praktycznego chloramina T nie daje się zastosować w naszych warunkach do oznaczania utlenialności, ponieważ chloramina rozkłada się wydzielając wolny chlor zarówno w temperaturze pokojowej jak i wyższej. Nasze wyniki nie pokrywały się z wynikami Afanasjew (1,2) jakie otrzymywał on przy utlenianiu mocznika i glukozy.

Substancje badane

Do badania przygotowywano na wodzie destylowanej następujące roztwory:

- 1 g glukozy wysuszonej w 110°C rozpuszczono w H_2O i dopełniono do 1 litra (1 ml odpowiada 1 mg glukozy). Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie tlenu do utlenienia glukozy do CO_2 i H_2O wynosi dla 1 mg glukozy 1,0661 mg O_2 .
- 0,5 g fenolu rozpuszczono w H_2O i rozcieńczono do 1 litra (1 ml odpowiada 0,5 mg fenolu). Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie tlenu dla 1 mg fenolu odpowiada 2,381 mg O_2 .
- 1 g sacharozy rozpuszczono i rozcieńczono do 1 litra (1 ml odpowiada 1 mg sacharozy). Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie tlenu dla 1 mg sacharozy odpowiada 1,123 mg O_2 .
- 2 ml alkoholu etylowego 94,38% w/w czyli 1,5072 g rozpuszczono w H_2O destylowanej i rozcieńczono do 1 litra (1 ml roztworu odpowiada 1,507 mg alkoholu). Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie O_2 dla utlenienia alkoholu do aldehydu dla 1 mg alkoholu odpowiada 0,35 mg O_2 . Całk. zapotrz. O_2 dla utlen. alkoh. do CH_3COOH dla 1 mg odpow. 0,69 mg O_2 . Całk. zapotrz. O_2 dla utlen. alkoh. do CO_2 i H_2O dla 1 mg odpow. 2,08 mg O_2 .
- 1 g mocznika $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ rozpuszczono w H_2O i dopełniono do 1 litra (1 ml odpowiada 1 mg mocznika). Całkowite teoret. zapotrzebowanie dla utlen. 1 mg mocznika wynosi 0,7993 mg O_2 .
- 2 g glicyny $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})$ rozpuszczono w H_2O i dopełniono do 1 litra (1 ml roztworu odpowiada 2 mg glicyny).

Całkowite teoretycz. zapotrzebowanie tlenu dla utlenienia 1 mg glicyny do NH_3 , CO_2 i H_2O wynosi 0,64 mg O_2 .

7. 1 g kwasu octowego (CH_3COOH) lodowatego rozpuszczono w H_2O i dopełniono do 1 litra. Całkowite teoretyczne zapotrzebowanie tlenu dla utlenienia 1 mg CH_3COOH do CO_2 i H_2O wynosi 1,066 mg O_2 .
8. Glukoza i glicyna.
0,5 g glukozy i 1 g glicyny rozpuszczono w H_2O dest. i dopełniono do 1 litra (1 ml roztworu zawiera 0,5 mg glukozy + 1 mg glicyny).
9. Żelatyna.
5 g żelatyny rozpuszczono w H_2O dest. i rozcieńczono do 1 litra.
10. Wyciąg mięsny. Drobnio posiekane mięso zalano wodą i po 24 godz. zagotowano i przesączono.
11. Wyciąg z jarzyn.
Mieszaninę jarzyn gotowano przez 30 minut i przesączono. Wywar używano do oznaczeń.
12. Roztwór mydła.
3,95 g mydła oleinowego rozpuszczono i dopełniono do 1 litra wodą destylowaną (1 ml roztworu odpowiada 3,95 mg mydła).
13. Celuloza.
Do badania brano wysuszone w 110° ilościowe saszki Whatmana N 42 ϕ 9 cm, które cięto na skrawki i ważono.
14. Tłuszcz (olej jadalny).
0,49 g oleju rozpuszczono w 100 ml chloroformu (1 ml odpowiada 4,9 mg oleju).
15. Wyciąg mięsno-roślinny.
Zmieszano wyciąg 10 i 11 w stosunku 1:1.
16. Ścieki miejskie m. Warszawy po 2-godzinny m klarowaniu w leju Imhoffa.
17. Ścieki miejskie jak 16 z dodatkiem glukozy i glicyny.
Do 5–10 ml ścieków dodawano 5 ml roztwór glukozy i glicyny (2,5 mg glukozy i 5 mg glicyny).
18. Ścieki miejskie m. Warszawy jak 16, pobrane w innym dniu.
19. Ścieki przemysłowe — z suchej destylacji drewna.

Technika oznaczania utlenialności stosowana przez nas jest następująca:

1. Z KMnO_4 jak podano powyżej (metoda 1 i 2).
2. Z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 15 ml badanego roztworu nalewano do kolbki stożkowej, dodano 10 ml odczynnika chromianowego przygotowanego wg powyżej podanego przepisu, przykrywano chłodniczką i gotowano łagodnie w ciągu 1 godziny, oziębano i rozcieńczano wodę destylowaną do objętości około 150 ml, dodawano 10 ml 10% KJ i miareczkowano 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w obecności skrobi. Równocześnie wykonywano ślepą próbę.

Utlenialność (CZT) obliczano według wzoru:

$$\text{Utlenialność} = \frac{0,8 (A - B) \cdot 1000}{V} \text{ mg/l } \text{O}_2$$

W badaniach z roztworami 10, 11, 15, 18 nie uwzględniano poprawek na zawartość chlorków, ponieważ chodziło o wyniki porównawcze, a nie bezwzględne.

3. Z NaOBr .

Do kolbki stożkowej z doszlifowanym korkiem nalewano 10 ml H_2O , 5 ml badanego roztworu, dodawano 0,5 ml 33% NaOH i 10 ml 0,1 n NaOBr

i pozostawiano na 30 minut w temperaturze pokojowej. Następnie rozcieńczano próbę 100 ml destylowanej wody, dodawano 10 ml H_2SO_4 (1:10) i 10 ml 10% KJ. Po upływie 5 minut miareczkowano wydzielony jod 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wobec skrobi.

Równocześnie wykonywano ślepą próbę. Obliczenia utlenialności dokonywano jak wyżej.

4. Z chloraminą T w alkalicznym roztworze. Do 10 ml H_2O i 5 ml badanego roztworu dodano 0,5 ml 33% NaOH i 10 ml 0,1 n chloraminy T, ogrzewano przez 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Następnie oziębano, rozcieńczano 100 ml H_2O , dodano 10 ml H_2SO_4 (1:10) i 10 ml 10% KJ i po 5 minutach miareczkowano 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Utlenialność obliczano jak wyżej.

Wyniki otrzymanych badań przedstawione w tablicy 1. W rubryce 1 podana jest teoretyczna ilość tlenu potrzebna do utlenienia substancji zawartej w próbce, w 2 znalezione doświadczalne ilości tlenu zużytego na utlenienie substancji zawartej w próbce pod wpływem odpowiedniego utleniacza, w 3 przedstawiony jest stosunek w procentach zużytego tlenu do teoretycznego zapotrzebowania tlenu, tj. ile procent badanej substancji utlenia się pod wpływem utleniacza.

W celu łatwiejszego zorientowania się w uzyskanych wynikach przedstawiono graficznie na rys. 2, ile i jaki procent poszczególnych związków utlenia się pod wpływem układów utleniających.

Dla substancji od 1 do 9 podano procent utlenionej substancji w stosunku do całkowitego teoretycznego utlenienia. Dla reszty związków podano porównawczo, który z układów utleniających działa najsilniej w stosunku do tej samej ilości badanej próby.

Jak wynika z zestawienia otrzymanych wyników, związki chemiczne bezazotowe utleniają się łatwiej niż związki organiczne azotowe. Np. glukoza, sacharoza, alkohol etylowy, znacznie łatwiej się utleniają niż mocznik lub glicyna. Niektóre jednak związki wyłamują się z tej zasady i również trudno się utleniają, np. alkohol etylowy, znacznie łatwiej się utleniają niż kwas octowy lub inne kwasy tłuszczowe, mydła. Stąd wniosek, że utlenialność nie wykazuje ogólnej zawartości związków organicznych w badanych roztworach, ponieważ niektóre związki nie utleniają się wcale lub bardzo mało pod wpływem stosowanych utleniaczy. Z rys. 2 i tablicy 1 jest widoczne, że węglowodany najłatwiej i najpełniej się utleniają przy zastosowaniu metody chromianowej z H_2SO_4 lub z mieszaniną H_2SO_4 i H_3PO_4 . Według ułożonych potencjałów oksydo-redukcyjnych, po chloraminie T (która ze względu na łatwość rozkładania się nie nadaje się do oznaczania utlenialności) następuje kolejno KMnO_4 .

W kwaśnym roztworze jego potencjał E_h wynosił 1460 mv, co świadczy o dużej aktywności KMnO_4 , który utlenia glukozę, sacharozę, fenol w 70–85%, lecz nie atakuje kwasów organicznych, alifatycznych, celulozy, ureidów i aminokwasów.

W roztworze alkalicznym KMnO_4 posiada E_h stosunkowo niewysokie (700 mv), jednak utlenia łatwiej niż KMnO_4 w roztworze kwaśnym takie substancje, które pod wpływem reakcji alkalicznej ulegają pewnej przemianie, np. fenol, glukoza, glicyna ulegają pełniejszemu utlenianiu, niż alkohol i sacharoza. Roztwory KMnO_4 bardziej rozcieńczone niż 0,1 n posia-

Tablica I

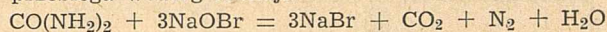
		UKŁADY UTLENIAJĄCE																		
Lp	SUBSTANCJA	I O_4In KMnO_4 z H_2SO_4			II O_4In KMnO_4 z NaOH			III O_4In $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z H_2SO_4 i H_3PO_4			IV O_4In NaOBr			V O_4In $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z H_2SO_4			VI O_4In Chloramina T z NaOH			UWAGI
		teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	teoretyczne C.Z.T. w mg O_2 w próbce	znalezione C.Z.T. w mg O_2 w próbce	% utlenionej substancji	
1	Glukoza /do H_2O i CO_2 /	5,33	3,68	69,0	5,33	4,28	80,3	5,33	5,20	96,1	5,33	1,12	21,7	—	—	—	5,33	1,12	21,7	Do próby brano 5mg
2	Sacharoza /do H_2O i CO_2 /	5,61	4,28	76,7	5,61	3,60	64,1	5,61	5,28	94,0	5,61	0,32	5,70	—	—	—	5,61	0,12	2,10	" " 5mg
3	Etanol /do CH_3COOH /	5,20	3,68	70,8	5,20	3,48	66,9	5,20	5,12	98,4	5,20	0,56	10,6	—	—	—	5,20	nie reaguje	" " 7,556mg	
4	Fenol /do H_2O i CO_2 /	5,95	4,92	82,6	5,95	5,30	88,9	5,95	5,04	84,6	5,95	1,80	30,3	5,95	5,52	92,7	5,95	nie reaguje	" " 2,5mg	
5	Kwas octowy /do H_2O i CO_2 /	8,00	0,08	1,00	8,00	nie reaguje	8,00	0,16	2,00	8,00	nie reaguje	8,00	0,40	5,0	8,00	nie reaguje	8,00	nie reaguje	" " 7,5mg	
6	Mocznik /do H_2O , CO_2 i N_2 /	4,00	nie reaguje	—	4,00	nie reaguje	—	4,00	0,08	2,00	4,00	3,68	92,0	—	—	—	—	—	—	" " 5 mg
7	Glicyna /do H_2O , CO_2 i NH_3 /	6,40	nie reaguje	—	6,40	4,80	75,0	6,40	0,40	6,30	6,40	5,68	90,0	—	—	—	—	—	—	" " 10mg
8	Glukoza + Glicyna /do H_2O , CO_2 i NH_3 /	5,86	2,06	35,1	5,86	4,52	7,61	5,86	3,00	52,2	5,86	3,60	62,1	5,86	3,20	54,5	—	—	—	" " 2,5mg glukozy i glicyny - 5mg
9	Celuloza /do H_2O i CO_2 /	240	2,20	1,0	240	3,2	1,5	—	—	—	240	0,52	0,3	6,33	6,32	100	—	—	—	Dla układów I, II i IV brano po 10mg Dla układu V 5mg
10	Żelatyna	—	2,60	—	—	2,36	—	—	1,92	—	—	1,42	—	—	2,94	—	—	—	—	" " 10mg
11	Mydło	—	2,25	—	—	3,00	—	—	1,50	—	—	0,42	—	—	—	—	0,20	—	—	" " 10mg
12	Olwa	—	1,30	—	—	3,63	—	—	—	—	—	0,04	—	—	19,1	—	—	—	—	" " 10mg
13	Wyciąg roślinny	—	5,20	—	—	5,32	—	—	7,12	—	—	0,40	—	—	—	—	0,72	—	—	Do prób brano 5ml.
14	Wyciąg mięsny	—	2,48	—	—	3,00	—	—	1,88	—	—	1,08	—	—	—	—	0,88	—	—	" " 5ml.
15	Wyciąg roślinno-mięsny	—	4,20	—	—	3,96	—	—	4,56	—	—	0,88	—	—	—	—	0,78	—	—	" " 5ml.
16	Ścieki miejskie	—	0,94	—	—	1,00	—	—	—	—	—	1,00	—	—	1,90	—	—	—	—	" " 10ml
17	Ścieki miejskie /16/ + Glukoza i Glicyna /18/	—	2,98	—	—	5,25	—	—	—	—	—	4,65	—	—	6,16	—	—	—	—	Do próby brano 10ml sc. + glukozy 2,5mg + glicyny 5,0mg
18	Ścieki miejskie po 2h. odstaniu	—	94,4	—	—	97,2	—	—	—	—	—	120,0	—	—	640	—	—	—	—	
19	Ścieki przemysłowe sucha destylacja arewna	—	9280	—	—	12800	—	—	—	—	—	4960	—	—	26000	—	—	—	—	Wyniki C.Z.T. dla prób 18, 19, 20 podano w mg O_2
20	Ścieki mieszane przemysłowe i miejskie	—	930	—	—	1200	—	—	—	—	—	530	—	—	2000	—	—	—	—	

dają E_h niższy i cokolwiek słabsze zdolności utleniające.

Dwuchromian potasowy jest jednym z najbardziej aktywnych związków utleniających. Potencjały E_h $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w środowisku z H_2SO_4 i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w środowisku z H_3PO_4 i H_2SO_4 niewiele się różnią (1390 mv i 1320 mv), jednak aktywność $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w H_2SO_4 jest prawie 2 razy większa niż $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w H_3PO_4 i H_2SO_4 w stosunku do niektórych związków znajdujących się w ściekach. Dwuchromian potasu utlenia prawie w 100% glukozę, sacharozę, celulozę, alkohol etylowy do CH_3COOH i fenol reaguje bardzo słabo lub wcale z mocznikiem, kwasem octowym, glicyną, żelatyną. Według Ingolsa (6) jest to jeden z najbardziej miarodajnych testów do oznaczania zawartości związków organicznych. Niedawno przy użyciu katalizatora Ag_2SO_4 udało się za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utlenić CH_3COOH do CO_2 i H_2O .

Podbromin sodowy posiada stosunkowo niewysoki $E_h = 745$ mv, reaguje w 95% ze związkami organicznymi posiadającymi wolne grupy NH_2 , jak mocznik, glicyna, natomiast w stosunku do innych substancji typu węglowodanów lub kwasów tłuszczowych jest

prawie nieczynny. Proces utlenienia za pomocą NaOBr przebiega według reakcji:



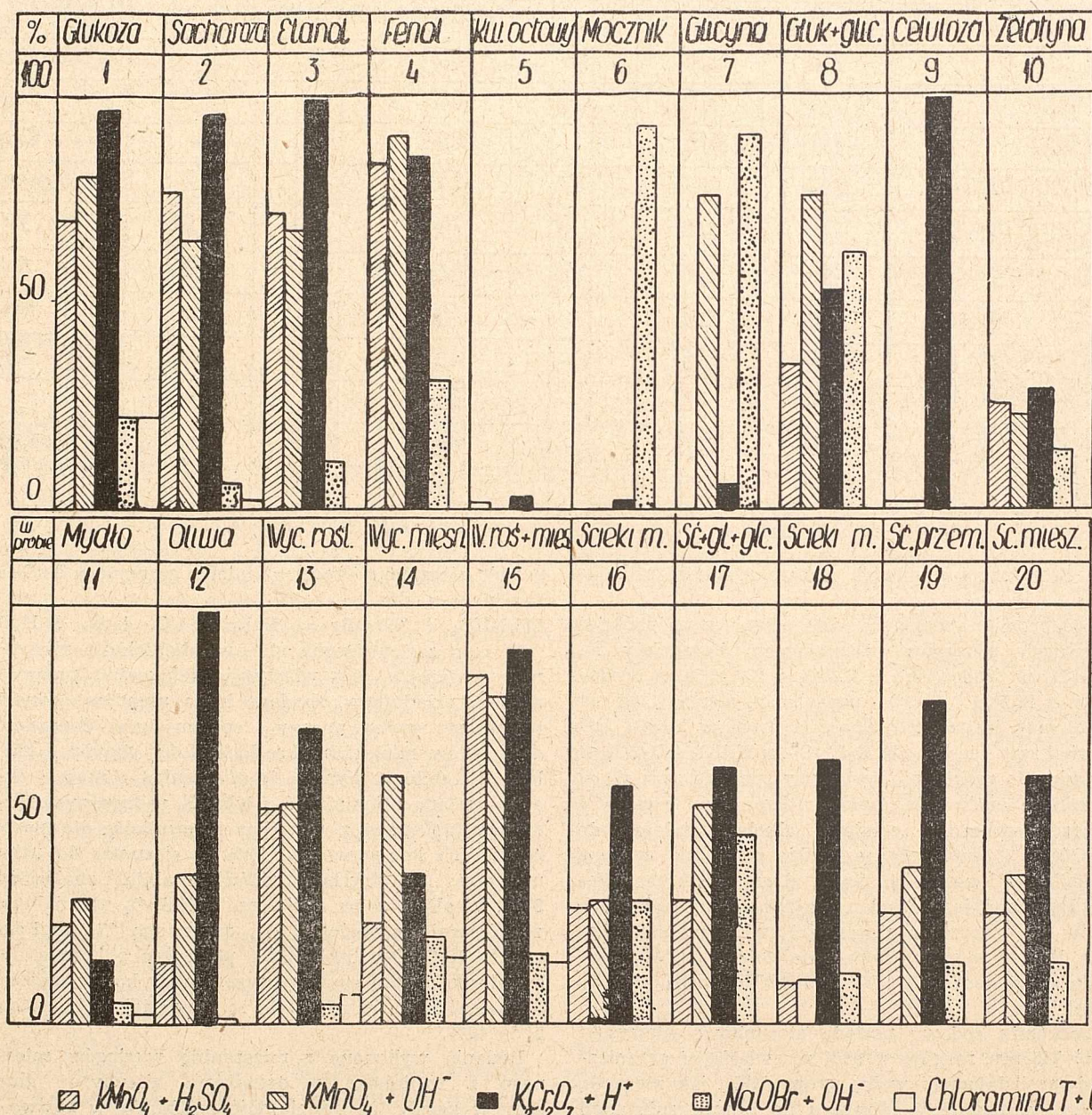
W celu zorientowania się czy utlenialność mieszaniny związków jest własnością addycyjną poszczególnych składników, zbadano kilka układów: glicyna i glukoza; wyciąg mięsny i roślinny oraz dodawano do ścieków miejskich określone ilości glicyny i glukozy. Z tablicy 1 wynika, że mieszanina glukozy i glicyny posiada utlenialność z KMnO_4 w kwasnym roztworze (obliczoną z uzyskanych wyników dla poszczególnych komponentów) 32% w stosunku do utlenialności teoretycznej; doświadczalnie znaleziono 34%. W alkalicznym roztworze z KMnO_4 utlenialność z obliczenia wypada 77,5%, znaleziono 77,2%. Przy użyciu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rozbieżności pomiędzy obliczoną utlenialnością, jako sumą poszczególnych komponentów, a znalezionej doświadczalnie są znaczniejsze i sięgają 5 do 10%.

Badania wykonane z mieszaniną wyciągów mięsnego i roślinnego z dodatkiem glicyny i glukozy wykazały, że utlenialność z KMnO_4 w roztworze kwaśnym i alkalicznym niewiele się różni od

sumy utlenialności poszczególnych składników, natomiast przy użyciu $K_2Cr_2O_7$ zachodzą odchylenia znacznie większe. W porównaniu z wynikami innych autorów pracujących nad utlenialnością różnych związków przy zastosowaniu szeregu układów utleniających otrzymaliśmy z $KMnO_4$ w kwaśnym roztworze utlenialność dla glukozy 69%, dla fenolu 82,6%. Urbanowiczówna (16) otrzymała dla glukozy 52%, dla fenolu 82%. Metodą z $K_2Cr_2O_7$ otrzymaliśmy utlenialność w procentach dla alkoholu etylowego 32%, dla glicyny 6,3% i dla kwasu octowego 2,4%. Moore i Ruchhoft (7) otrzymali dla alkoholu etylowego 30%, dla glicyny 6% i kwasu octowego 2,6%. Jak wynika z zestawienia utlenialności porównywalnych związków badanych przez nas i przez innych autorów, są one dość zgodne, z wyjątkiem glukozy w kwaśnym roztworze z $KMnO_4$. Ciekawą jest zestawienie utlenialności z BZT. BZT₅ glukozy wynosi 65–68%, BZT₅ fenolu wynosi 74–77%. Nasze wyniki dla utlenialności wykazują dla glukozy 65–68%, a dla fenolu 82% z $KMnO_4$ w

roztworze kwaśnym, natomiast z $K_2Cr_2O_7$ utlenialność tych związków jest wyższa.

W ściekach przemysłowych, w których mogą być lub są substancje toksyczne, poza BZT jedyną realną metodą określania związków organicznych jest utlenialność. Według badań Sawyera obecność metali w małych ilościach, np. 0,2 mg/l Cu zmniejsza wyniki BZT o 50 mg/l O_2 , natomiast przy oznaczaniu utlenialności obecność takich substancji jest prawie bez znaczenia. Dla scharakteryzowania ścieków wystarczą 3 oznaczenia utlenialności: z $KMnO_4$ (w roztworze kwaśnym) z $K_2Cr_2O_7$ i NaOBr. Te oznaczenia dają nie tylko orientację o zawartości związków organicznych w ściekach, lecz także o ich jakości. Weźmy np. ścieki miejskie (Nr 16, 18). Na podstawie zestawienia utlenialności można wyciągnąć wnioski, że ścieki te posiadają związki o wolnych grupach aminowych, jednak przeważającą ilość związków organicznych stanowią węglowodany, względnie pochodne węglowodanów. Wyciąg mięsny (Nr 14) zawiera stosunko-



Rys. 2.

wo niedużo związków organicznych azotowych, przeważają węglowodany lub pochodne węglowodanów. Ścieki przemysłowe z produkcji suchej destylacji drewna (Nr 19); ze względu na bardzo wysoką utlenialność z $K_2Cr_2O_7$ ścieki te muszą zawierać duże ilości alkoholu i celulozy i pewną ilość fenoli.

Mając oznaczony stosunek utlenialności do BZT można dla określonych ścieków w przybliżeniu obliczyć BZT na podstawie oznaczonej utlenialności.

Moore podaje, że przy zastosowaniu do oznaczania utlenialności metody z $K_2Cr_2O_7$ z 33% H_2SO_4 , stosunek utlenialności do BZT₅ wynosi dla ścieków domowych średnio od 0,94—1,02—1,44.

$$\text{stad BZT} = \frac{\text{utlenialność}}{1,02}$$

Naturalnie ten stosunek dla danego rodzaju ścieków musi być oznaczony doświadczalnie i po jego ustaleniu można obliczać BZT znając tylko utlenialność.

Na zasadzie powyższych badań zostało stwierdzone:

1. Utlenialność z $KMnO_4$ nie może być uważana za wskaźnik ogólnej zawartości związków organicznych w ściekach.
2. Metoda oznaczania utlenialności z $K_2Cr_2O_7$ daje najbardziej zbliżone wyniki do istotnej zawartości związków organicznych w ściekach. Dwuchromian potasowy w kwaśnym roztworze jednak nie reaguje ze wszelkimi substancjami organicznymi pochodnymi mocznika, aminokwasów oraz z kwasami szeregu tłuszczowego.
3. Zawartość związków posiadających wolną grupę aminową oznaczyć można w przybliżeniu za pomocą alkalicznego $NaOBr$. Mocznik i glicyna w 93—95% utleniają się za pomocą tego odczynnika.
4. Zbadano utlenialność (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) szeregu związków występujących w ściekach za pomocą układów utleniających: a) $KMnO_4$ w kwaśnym roztworze, b) $KMnO_4$ w alkalicznym roztworze, c) $K_2Cr_2O_7$ w kwaśnym 40% roztworze, d) $NaOBr$ w alkalicznym roztworze, e) chloraminą w kwaśnym i alkalicznym roztworze.
5. Chloramina w roztworze kwaśnym nie nadaje się do oznaczania utlenialności, ponieważ łatwo się rozkłada.
6. Utlenialność z $KMnO_4$ mieszaniny związków jest w przybliżeniu sumą utlenialności poszcze-

gólnych składników, jednak przy stosowaniu $K_2Cr_2O_7$ zachodzą znaczniejsze rozbieżności pomiędzy sumą utlenialności poszczególnych składników, a utlenialnością bezpośrednio oznaczoną, które mogą dochodzić do 5—10%.

7. W ściekach przemysłowych utlenialność daje możność szybszego i pewniejszego zorientowania się co do zawartości związków organicznych niż BZT, oznaczenie którego jest długotrwałe (co najmniej 5 dni) oraz bardzo wrażliwe na obecność związków toksycznych, flory użytej do zaszczepienia, wody do rozcieńczeń itp.
8. Oznaczenie utlenialności CZT za pomocą 4 sposobów wymienionych w punkcie 4 pozwala na zorientowanie się w charakterze ścieków, tj. czy ścieki zawierają substancje organiczne typu węglowodanowego, czy aminowego.
9. Stosunek utlenialności do BZT dla niektórych ścieków np. domowych jest wielkością wahającą się w stosunkowo wąskich granicach 0,94—1,02, —1,44, co pozwala obliczyć w przybliżeniu BZT przez oznaczenie utlenialności ścieków.

Literatura

1. N. Afanasiew, Żurn. Fizycznej Chimii 4, 499 (1949).
2. N. Afanasiew. Zawodskaja Lab. 11, 1271 (1945).
3. G. Biffi Gentili, Chem. Abstr. 16, 7279 (1951).
4. W. R. Chaizman i inni, Sew. Ind. Wastes 5, 555 (1951).
5. S. C. Chakravarti i A. B. Som. Chem. Abstr. 14, 6327 (1951).
6. R. S. Ingols i P. E. Murray, Water and Sew. Works 3, 113—17 (1948).
7. Moore, C. C. Ruchhoff, Sew. Ind. Wastes 6, 705 (1951).
8. G. A. Rhame Chem. Abstr. 21, 8382 (1948).
9. U. L. Riehl, Sew. Ind. Wastes 11, 1398 (1951).
10. N. Sawyer. P. Callejas. Maryalice Moore, Q. J. Tom, Sew. Wastes, 1, 26, (1950).
11. A. Szniolis, J. Just, Medycyna Doświadczalna i Społeczna 17, 139 (1933).
12. Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. New York, sec. printing. (1947).
13. N. Stroganow, Analiz gorodskich stocznych wod. Moskwa (1945).
14. M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna, Tom III 148, 188, Warszawa 1950.
15. A. N. Sysin, Zagriaznienje i samooczyszczenije wnieszniej sredy. Moskwa 1949.
16. I. Urbanowicz, Roczniki Chemii 1—3, 59 (1947).

Pracownicy instytucji naukowych i szkolnictwa wyższego! Rozwijajcie ze wszech miar prace naukowo-badawcze! Rozwijajcie śmieiej twórczą krytykę i samokrytykę w pracy naukowej! Zacieśniajcie więz nauki z produkcją, ulepszajcie i rozszerzajcie szkolenie specjalistów dla gospodarki narodowej i kultury!

Naukowe problemy produkcji termofosfatów

E. Błasiak

Podano analizę prób przeróbki fosforytów na drodze termicznej, przy czym na skalę techniczną zastosowano jedynie metodę produkcji termofosfatu przy pomocy sody (w Niemczech - Renaniafosfat, w Polsce - supertomasyna). Wyjaśnienie niepowodzeń termicznej obróbki fosforytów przypisać należy ich apatytowej strukturze. Opisano dwie grupy metod stosowanych dla rozkładu tej struktury: 1) z usuwaniem fluoru i 2) bez usuwania fluoru. Przy omawianiu metod tej ostatniej grupy podano sposoby zastąpienia drogiej sody przez produkty odpadkowe.

Предложен анализ проб термической переработки фосфоритов, при чем в техническом масштабе применен был только метод продукции термофосфата при помощи соды (в Германии — „Ренаниафосфат“, в Польше — „Супертотомасина“). Неудачи термической обработки фосфоритов можно некоторым образом объяснить апатитовой структурой фосфоритов. Описаны 2 группы методов применения целью разрушения этой структуры: 1) с удалением фтора и 2) без удаления фтора. Совместно с методами этой последней группы поданы также способы замещения дорогой соды отходными продуктами.

A survey of the methods of thermal treatment of phosphorites has been given. Only the methods of producing thermophosphates with soda have been applied on the technical scale (in Germany „Rhenaniaphosphate“, in Poland „Superthomassin“). The failure of the thermic process is due to the apatite structure of phosphorites. Two methods of decomposition of that structure have been described: (1) with removal of fluorine and (2) without removal of fluorine. While discussing the methods of the second group the means of replacing the expensive soda with waste products have been suggested.

Termiczna przeróbka fosforytów ma długą historię za sobą. Już Liebig, który pierwszy poddał myśl roztwarzania kwasem siarkowym fosforanów w kościach, próbował ulepszyć ich własności nawozowe przez pranie w wysokich temperaturach. Próby w tym kierunku powtarzane były niejednokrotnie, zwłaszcza po zastosowaniu z powodzeniem jako nawozu żużla fosforowego z procesu Thomasa. Tomasynę uważać możemy za pierwszy termofosfat produkowany na skalę techniczną. Wprawdzie jest ona produktem ubocznym wytapiania żelaza i stali i fosfor w niej zawarty pochodzi z rudy żelaznej (choć można go doprowadzić w formie fosforytów), ale pod względem składu chemicznego jest tomasyna substancją tego samego gatunku co termofosfaty otrzymywane wprost z fosforytów. Na przykładzie tomasyny przekonano się, że fosforany nierozpuszczalne w wodzie mogą być bardzo dobrymi nawozami. Próby otrzymywania z fosforytów nawozów podobnych do tomasyny przez ogrzewanie z CaO i SiO_2 dawały jednak wyniki negatywne. W czasie pierwszej wojny światowej zastosowano w Niemczech na skalę techniczną spiekanie fosforytów z substancjami zawierającymi alkalia.

Podobne metody proponowane i patentowane były już wcześniej, do realizacji technicznej jednak nie doszło^{1,2}. Wielki brak nawozów fosforowych spowodowany blokadą Niemiec stworzył bardzo korzystne warunki dla wprowadzenia tego pierwszego termofosfatu. Proces prowadzono pierwotnie przy użyciu niskoprocentowych fosforytów belgijskich i minerałów zawierających alkalia. Po wojnie proces ten stał się nieekonomiczny, zmodyfikowany jednak przez zastosowanie fosforytów wysokoprocentowych i sody utrzymał się do chwili obecnej. W Niemczech produkcja tego nawozu, nazwanego Renaniafosfatem wynosiła przed wojną do 200.000 t. Małe ilości analogicznego termofosfatu produkowano bezpośrednio przed drugą wojną w niektórych krajach (Francja, Austria). W Polsce

termofosfat sodowy pod nazwą supertomasyny produkowała Chorzowska Fabryka Związków Azotowych posługując się odmienną metodą, a mianowicie topieniem w piecu elektrycznym.

Termofosfat sodowy był przez długie lata jedynym (poza tomasyną) produkowanym na skalę techniczną termofosfatem. Dopiero w ostatnich latach począwszy od 1946 r. przystąpiono do produkcji technicznej innych termofosfatów^{3,4,5}.

Produkcja termofosfatów jest w skali światowej niewielka (wprost znikoma) wobec produkcji superfosfatu. Przy obfitości i tanioci kwasu siarkowego, dzięki wysokiemu zmechanizowaniu jego produkcji, superfosfat jest bardzo tani. Jest również dobrym nawozem i rolnictwo nauczyło się go stosować w ciągu wielu lat. Stąd też konkurencja z superfosfatem jest trudna, nawet w krajach produkujących kwas siarkowy z importowanego surowca. W roku 1951 zaszły jednak doniosłe zmiany na rynkach światowych. Wzrastające zapotrzebowanie na kwas siarkowy spowodowało jego ogólny brak. Równocześnie wyczerpywanie się złóż siarki w Stanach Zjednoczonych pociągnęło za sobą zwiększenie cen siarki i surowców siarkonośnych. Kwas siarkowy przestaje być najobfitszym i najtańszym surowcem do przeróbki fosforytów. Można się więc spodziewać, że produkcja termofosfatów stanie się w najbliższych latach bardziej aktualna niż dotychczas.

Badania nad termofosfatami prowadzono w wielu krajach, z największym ich nasileniem w Niemczech i Stanach Zjednoczonych. W Polsce przed wojną zajęło się problemem termofosfatów Laboratorium Badawcze przy Fabryce Chorzowskiej pod kierownictwem prof. Bobrowskiego. Owocem tego zainteresowania było uruchomienie produkcji supertomasyny (w roku 1937/38 — 43.000 t = 13.000 t P_2O_5)* Referat obejmujący

* Firma Solvay przystąpiła również do produkcji termofosfatu sodowego w piecu obrotowym w Grodźcu, ale projekt ten został po niedługim czasie zarzucony i produkcję przerwano.

ostatnie wyniki badań naukowych w dziedzinie termicznej przeróbki fosforytów wygłosiłem na I Zjeździe Inż. Chem. w r. 1937 w Warszawie⁶⁾.

Pewne badania przeprowadzono również w ówczesnym Chemicznym Instytucie Badawczym⁷⁾. W hutnictwie pracowano nad uruchomieniem produkcji tomasyny w piecach martenowskich⁸⁾. Zwiększone zapotrzebowanie na nawozy po wojnie i deficyt kwasu siarkowego wpłynęły na zaktualizowanie problemu termofosfatów. Ośrodkiem, który rozwinął inicjatywę w tej dziedzinie było Zjednoczenie Przemysłu Nawozów Sztucznych. W roku 1948 uruchomiono znów produkcję supertomasyny, tym razem w piecach obrotowych. Stanowi ona obecnie poważną część zaopatrzenia kraju w nawozy fosforowe. Referat o technicznych metodach produkcji termofosfatów ogłosiłem w r. 1947⁹⁾. Badania w zakresie technologicznym prowadzi się u nas prawie bez przerwy, jednak w dość wolnym tempie z powodu różnych przeszkód. Badaniami naukowymi natomiast nikt się dotychczas nie zajmował. Zagranicą zainteresowanie naukowymi problemami związanymi z termiczną przeróbką fosforytów, bardzo ożywione przed wojną, zanikło po wojnie prawie całkowicie. Wiele pozostało jednak jeszcze nie rozwiązanych problemów i wiele opublikowanych wniosków z badań budzi wątpliwości i wymaga skontrolowania.

Zagadnienie termofosfatów nie jest u nas na razie zagadnieniem wykorzystania krajowych fosforytów, gdyż te praktycznie nie istnieją. Jest natomiast zagadnieniem użycia pewnych surowców mineralnych do przeróbki fosforytów, zastosowania innych produktów przemysłowych, tańszych lub mniej deficytowych niż kwas siarkowy i dostarczenia rolnictwu nawozów alkalicznych odpowiedniejszych od superfosfatu dla często u nas spotykanych gleb kwaśnych.

Z chwilą rozpoczęcia eksploatacji fosforytów krajowych na wielką skalę powstaje problem najracjonalniejszej przeróbki. Nie należy się spodziewać specjalnych trudności technicznych, nawet przy przeróbce niskoprocentowych fosforytów krajowych na termofosfaty. Prócz tego trzeba wziąć pod uwagę korzystną okoliczność, że przy przemianie na termofosfat procentowość P_2O_5 na ogół niewiele spada. Przerabiając np. fosforyt 16% można by otrzymać nawóz 16 lub 15%. Przeróbka niskoprocentowych fosforytów jest zagadnieniem raczej ekonomicznym, połączona będzie bowiem z większym kosztem paliwa, robocizny, opakowania i transportu na jednostkę P_2O_5 . Dlatego konieczne jest natychmiastowe przystąpienie do intensywnych i wszechstronnych badań nad wzbogaceniem fosforytów krajowych.

Wyjaśnienie niepowodzeń, z którymi spotykały się wszelkie próby roztwarzania fosforytów przez spiekanie i stapianie z różnymi substancjami (pomijając redukcję do fosforu) przyniosły badania naukowe nad składem chemicznym i budową krystaliczną fosforytów. Poprzednio przypuszczano, że fosforyty są to minerały bezpostaciowe, których głównym składnikiem jest fosforan trójwapniowy $Ca_3P_2O_8$. Bardzo słabe działanie nawozowe fosforytów przypisywano małej rozpuszczalności i złej przyswajalności P_2O_5 fosforanu trójwapniowego. Minerały krystaliczne o składzie chemicznym podobnym do składu fosforytów znane są pod nazwą apatytów. Są one jeszcze mniej rozpusz-

czalne niż fosforyty. Badania przy pomocy promieni Rentgena^{10, 11)} wykazały, że fosforyty nie są bezpostaciowe i wszystkie dają diagramy identyczne z diagramami apatytów. Wszystkie fosforyty są więc submikrokrystalicznymi apatytami. Skład chemiczny apatyty przedstawiać można wzorem: $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$. W fosforytach X to najczęściej atom fluoru; wzór apatyty piszemy często także: $3Ca_3P_2O_8 \cdot CaF_2$. X może być również grupą hydroksylową. Tzw. fluoroapatyt i hydroksylapatyt są najczęściej spotykanymi odmianami. Istnieją fosforyty zawierające równocześnie F i OH. Rzadko bardzo spotyka się apatyt zawierający chlor. Poza tym w pewnych fosforytach, zarówno jak w kościach występuje apatyt zawierający CO_2 . Skład jego podany jest jako: $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3 \cdot H_2O$ ¹²⁾, albo $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ ¹³⁾. Wzory te budzą zresztą pewne wątpliwości.

Badania nad apatytami stwierdziły ich niezwykłą odporność na wysokie temperatury i czynniki chemiczne, co tłumaczy niepowodzenia, z jakimi spotykały się różne sposoby ich przeróbki termicznej. Niepowodzenia te wyjaśnia jeszcze lepiej bardzo ciekawy fakt, że apatyt powstaje przy spiekaniu lub stapianiu niestechiometrycznych mieszanek $Ca_3F_2O_8$ i CaF_2 . Np. z 3 moli $Ca_3P_2O_8$ i 0,6 mola CaF_2 otrzymać można apatyt, którego własności chemiczne i diagram rentgenowski nie wskazują na zawartość $Ca_3P_2O_8$ ¹³⁾. Podobne obserwacje zrobiono przy rozkładzie fosforytów parą wodną w wysokiej temperaturze^{14–17)}, przy którym wyraźny wzrost rozpuszczalności można zauważyć po usunięciu około połowy fluoru. Wiele fosforytów zawiera więcej fluoru niż to odpowiada wzorowi apatyty. W jednej z prac stwierdzono, że diagramy rentgenowskie nie wykazują obecności CaF_2 ¹⁸⁾. Autorzy wnioskuje, że nadmiar CaF_2 mieści się również w jakiś sposób w siatce krystalicznej apatyty.

Streszczone powyżej wyniki badań nad apatytami wystarczają do wyjaśnienia zjawisk obserwowanych przy termicznej przeróbce fosforytów i do ustalenia głównej zasady przewodniej w poszukiwaniu metod otrzymywania termofosfatu. Zasadą tą jest rozbicie struktury apatytowej i otrzymanie połączeń chemicznych nie przechodzących z powrotem w apatyt, nawet przy pozostawieniu fluoru w produkcie przeróbki. Obserwowano również niską rozpuszczalność produktów odfluorowanych^{19, 21)}, co spowodowane było tworzeniem się w pewnych warunkach hydroksylapatytu. Sprawę badań nad apatytami można jednak uważać tylko częściowo za rozwiązaną. Wspomniałem już poprzednio o wątpliwościach, jakie budzi rzekome istnienie weglanoapatytu, trudno bowiem sobie wyobrazić jak $CaCO_3$ może zastąpić CaF_2 w siatce krystalicznej apatyty. Franck i współpracownicy, podają^{12, 13, 21)}, że fosforan trójwapniowy wykazuje bardzo silną tendencję do tworzenia substancji o charakterze apatyty nie tylko z CaF_2 i $Ca(OH)_2$, ale z wieloma innymi związkami wapniowymi, jak np. CaS , $CaCN_2$, $CaCO_3$. Także ferryty i aluminiany wapniowe mają tworzyć apatyt.

Franck opisuje również²¹⁾ apatyt wapiowo-sodowy: $Ca_{10}(PO_4)_6(NaCO_3)_2$. Spostrzeżenia Francka nie zostały dotychczas potwierdzone i gruntowne zbadanie sprawy tworzenia się apatytów byłoby bardzo interesujące. Wyniki takich badań mogłyby mieć znaczenie nie tylko teoretycznie, Dla lepszego zrozumienia proce-

sów technologicznych ważne byłoby również ustalenie, jakie substancje dają apatyty z fosforanem trójwapniowym i jakie są warunki ich tworzenia się i rozkładu. Wartość nawozową związków chemicznych i mieszanin otrzymywanych przy przeróbce fosforytów na termofosfaty ocenia się stosując konwencjonalne metody oznaczania rozpuszczalności w 2% kwasie cytrynowym albo w roztworze cytrynianu amonowego. Zgodność między wynikami prób rolniczych a rozpuszczalnością w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym jest w wielu przypadkach całkiem dobra, ale nie jest na pewno całkowicie ścisła. Metodę oznaczania zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym (w stosunku do całkowitej ilości P_2O_5) opracowano dla tomasyny. Dla tego produktu wyniki prób rolniczych są zgodne z oznaczeniami rozpuszczalności. Również fosforyty surowe wykazują słabą rozpuszczalność w kwasie cytrynowym zgodnie ze słabą przyswajalnością zawartego w nich P_2O_5 . Wartość nawozową nowych produktów otrzymywanych przez termiczną przeróbkę fosforytów ocenia się dotychczas również przez oznaczanie rozpuszczalności P_2O_5 w kwasie cytrynowym albo w cytrynianie amonowym. Ocena taka jest prawdopodobnie nie zawsze zgodna z istotną wartością nawozową produktu. Badacze pracujący nad odfluorowaniem fosforytów otrzymywali często wahające się wyniki rozpuszczalności, mimo prawie całkowitego usunięcia fluoru. W pracy opisującej produkcję techniczną fosfatu odfluorowanego²⁾ podają oni, że produkt sprzedaje się według całkowitej zawartości P_2O_5 , gdyż oznaczanie konwencjonalnymi metodami daje wyniki rozpuszczalności za niskie, niezgodne z wynikami nawożenia. Jako kryterium należytego składu chemicznego przyjęto w tym wypadku zawartość fluoru, która nie może przekroczyć pewnego minimum (0,4%).

Podobnie należałoby postąpić w przypadku wszystkich nowych termofosfatów. Opracowanie nowego termofosfatu prowadzić można posługując się jedną lub obiema metodami konwencjonalnymi oznaczania rozpuszczalnego P_2O_5 i przyjmując wyniki jako orientacyjne. Ostateczna ocena nowego produktu dokonana być musi w próbach rolniczych na różnych glebach i dla różnych roślin w porównaniu z superfosfatem. O ile wyniki prób rolniczych nie zgadzałyby się z oznaczeniami rozpuszczalności (wykazując dużą przyswajalność przy małej rozpuszczalności), należałoby wyszukać inne kryterium oceny wartości danego termofosfatu. W przeciwnym przypadku (dużej rozpuszczalności i słabych wyników nawożenia) produkt musiałby być uznany za nieodpowiedni. Opracowanie nowego produktu przeprowadza się zwykle w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i technicznej. Dla uniknięcia omyłek byłoby wskazane przeprowadzanie już podczas prób laboratoryjnych doświadczeń wazonowych nawożenia. Brak całkiem pewnego kryterium oceny wartości nawozowej stawia na pierwszym miejscu wykonywanie prób rolniczych w takich warunkach i w taki sposób, ażeby interpretacja wyników nastręczała jak najmniej wątpliwości. Wymaga to zorganizowania ściślejszej współpracy między placówkami naukowo-badawczymi, przemysłowymi i rolniczymi. Współpracy takiej obecnie praktycznie nie ma. Jako jedno z pierwszych zagadnień w ramach tej współpracy postawiłbym zbadanie własności nawozowych różnych fosforanów (głównie wapniowych) wchodzących w skład termofosfatów.

W rachubę wchodziłyby produkty mniej więcej czyste otrzymane laboratoryjnie. Wiele danych znajdzie się w literaturze, na pewno jednak dużo jest jeszcze do zrobienia. Zestawienie własności nawozowych czystych fosforanów byłoby bardzo pomocne przy pracach technologicznych. Ilość substancji, które należałoby zbadać, jest niewielka. W związku z badaniami budowy chemicznej fosforytów i fosforanów wapniowych, zbadany został dokładnie układ $CaO \cdot P_2O_5$ ^{22,23)}. Stwierdzono w nim istnienie 4 połączeń chemicznych: $CaO \cdot P_2O_5$; $2CaO \cdot P_2O_5$; $3CaO \cdot P_2O_5$ i $4CaO \cdot P_2O_5$. Zasadowy fosforan czterowapniowy $Ca_4P_2O_9$ znany jest od dawna jako składnik tomasyny, który jest prawie całkowicie rozpuszczalny w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym. Metafosforan $Ca(PO_3)_2$ jest dobrym nawozem^{24,25)}, rozpuszcza się w cytrynianie amonowym, natomiast słabo — w kwasie cytrynowym. O rozpuszczalności i własnościach nawozowych pyrofosforanu brak danych w literaturze. Trójwapniowy ortofosforan $Ca_3P_2O_8$ jest w istocie połączeniem nie spotykanym i możliwym do otrzymania tylko w wysokiej temperaturze. Wątpliwość czy ktokolwiek miał w ręku fosforan trójwapniowy wyraził Basset jeszcze w r. 1908¹⁹⁾. Kwestię jego tworzenia się i trwałości wyjaśniono ostatecznie dopiero prawie 25 lat później. Przez strącenie z roztworów otrzymuje się wyłącznie hydroksylapatyt. W obecności nadmiaru rozpuszczalnego fosforanu w roztworze, drobne kryształki hydroksylapatytu adsorbują kwas fosforowy i analiza chemiczna wykazuje skład podobny do $Ca_3P_2O_8$ ^{11,12)}. Hydroksylapatyt odznacza się bardzo dużą trwałością i traci wodę dopiero w temperaturze 1400°C, kiedy zmienia się na mieszaninę $Ca_3P_2O_8$ i CaO . Hydroksylapatyt regeneruje się przy ostygnięciu przez absorpcję wody z powietrza już powyżej 1000°C. Ciekawe to zjawisko było przyczyną błędnych wniosków zanim nie zostało wyjaśnione przez Trömla²⁷⁾. Poprzednio przyjmowano powszechnie istnienie oksyapatytu $Ca_{10}(PO_4)_6O$ nie przypuszczając, że połączenie zawierające związaną wodę może być tak trwałe. Trömel stwierdził, że w nieobecności wody nie obserwuje się tworzenia apatytu. Również w diagramie stygnięcia układu $P_2O_5 - CaO$ połączenia tego nie stwierdzono. $Ca_3P_2O_8$ otrzymać można przez wyprężenie hydroksylapatytu z odpowiednią ilością H_3PO_4 lub mieszaniny $2CaHPO_4 + CaO$. Fosforan trójwapniowy istnieje w dwu postaciach krystalicznych: α — trwałej w wysokich temperaturach i β — trwałej w niskich.¹²⁾ Punkt przejścia leży w temperaturze 1180°C. Odmiana alfa daje się utrwalić przez szybkie chłodzenie. Oba rodzaje $Ca_3P_2O_8$ wykazują bardzo różną rozpuszczalność. Odmiana alfa rozpuszcza się prawie całkowicie w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym, odmiana beta jest słabo rozpuszczalna. Badań porównawczych nad przyswajalnością przez rośliny odmian $Ca_3P_2O_8$ nie znalazłem w literaturze. Byłoby bardzo pożądane badania takie wykonać i sprawdzić, jak dalece wartość nawozowa idzie w parze z rozpuszczalnością. Warunki panujące w układzie $CaO - P_2O_5$ są więc na ogół zbadane, nieznana jest tylko wartość nawozowa pyrofosforanu $2CaO \cdot P_2O_5 = Ca_2P_2O_7$ i beta fosforanu trójwapniowego. Układ potrójny $CaO - P_2O_5 - SiO_2$ jest bardzo mało zbadany. Na zidentyfikowanie istniejących połączeń nie pozwalają skomplikowany skład chemiczny tworzących się faz stałych, jak również wysokie temperatury. Nawet posługiwanie się diagramami rentgenowskimi do-

prowadziło niektórych badaczy do błędnych wniosków. Na pewno stwierdzono tylko istnienie jednego związku: $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ krzemofosforanu wapniowego, tzw. silikokarnotytu. Jest on głównym składnikiem żużli Thomasa o dużej zawartości krzemionki. Trömel^{22,23,28)} podaje jeszcze połączenia o składzie:

$9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ i $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$. W swoim najnowszym referacie²⁹⁾ Trömel nie wspomina już o tych połączeniach, cytując natomiast ostatnie prace Brediga³⁰⁻³²⁾, który stwierdził istnienie kilku skomplikowanych kryształów mieszanych alfa — $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ i alfa — Ca_2SiO_4 . Niestety prac Brediga nie można było znaleźć, gdyż jedyne w Polsce roczniki 1942, 1943 i 1945 Jour. of Phys. Chem. są zdekompletowane. Trudno jest więc orzec, czy warunki w układzie $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ są już dostatecznie wyjaśnione, czy też należałoby prowadzić te trudne badania dalej. W pewnej sprzeczności z badaniami Brediga zdają się być obserwacje mikroskopowe³⁾ amerykańskiego fosfatu odfluorowanego, według których składa się on z kryształów alfa — $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ w szklistej masie Ca_2SiO_4 .

Metody otrzymywania termofosfatów ze względu na sposób rozkładu apatyty podzielić można na dwie grupy:

- 1) prawie całkowite usuwanie fluoru (odfluorowanie),
- 2) rozkład bez usuwania fluoru.

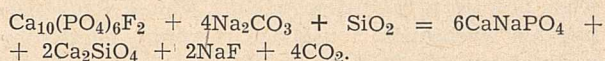
Odfluorowanie przebiega w warunkach laboratoryjnych bardzo łatwo. Drobną zmieloną fosforyt ogrzewany do $1400-1450^\circ\text{C}$ w strumieniu pary wodnej lub powietrza nasyconego parą traci fluor po krótkim czasie:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaO} + 2\text{HF}$ ^{14, 16, 33)} Mały dodatek SiO_2 (wystarczający dla związania CaO i utworzenia CaSiO_4) ułatwia i przyspiesza reakcję. Realizacja na skalę techniczną natrafiła na olbrzymie trudności. W piecu obrotowym fluorowodór, wydzielający się w strefie gorącej, absorbuje się w zimniejszych częściach pieca powodując poza zwiększeniem się zawartości fluoru spiekanie i przytapienie do ścianek drobnego materiału. W rezultacie usunięcie fluoru jest niekompletne i piec szybko staje się niezdatny do ruchu. Łatwiej usunąć fluor z fosforytu stopionego, ale w tym wypadku stosować trzeba wyższą temperaturę, a przy tym stop koroduje wszystkie materiały ogniotrwałe. Po wojnie opisano w literaturze dwie metody technologiczne. Jedna³⁾ polega na zastosowaniu pieca szybowego. Fosforyt z dodatkiem SiO_2 topi się w dolnej części pieca i reaguje z parą wodną zawartą w gazach spalinowych z palników olejowych. Odfluorowany stop spuszcza się z dołu pieca do wody, co powoduje rozpad na piasek i zachowanie formy alfa — $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. W drugim sposobie używa się pieca obrotowego⁴⁾. Fosforyt zmieszany z około 50% krzemionki ogrzewany jest do temperatury około 1500°C bez topienia. Duży nadmiar SiO_2 podwyższa temperaturę topnienia i uniemożliwia ponowną absorpcję fluoru. Produkt zawiera poniżej 0,1 fluoru.

Produkcja termofosfatów odfluorowanych nastrocza wiele problemów technologicznych. Z problemów ogólnych ważne byłoby wspomniane już dokładniejsze zbadanie układu $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, poza tym nie był jeszcze badany wpływ innych domieszek (oprócz SiO_2) na szybkość hydrolizy apatyty i jej zależność od temperatury. Zależność przyswajalności od obecności róż-

nych obcych substancji nie była dokładnie badana. Jeden z autorów niemieckich³⁴⁾ stwierdził korzystny wpływ pewnego nadmiaru SiO_2 na przyswajalność. Powyżej 20% SiO_2 wpływ ten ma być niekorzystny.

Otrzymywanie termofosfatów bez usunięcia fluoru polega na spiekaniu lub stapianiu fosforytów z takimi dodatkami, które powodują rozpad apatyty. Ponieważ dotychczas brak jest danych dotyczących układów chemicznych, w których apatyt ulega rozpadowi, substancje, którymi działa się na fosforyty, dobiera się empirycznie. Najczęściej używanym obecnie środkiem do rozbicia struktury apatytowej są alkalia. Zagadnienie rozwiązane zostało w Niemczech w czasie pierwszej wojny światowej. Metoda ta posługuje się sodą, początkowe używanie minerałów zawierających alkalia zostało zarzucone jako nieekonomiczne. Do pieca obrotowego wprowadza się mieszaninę fosforytu, sody i małej ilości piasku. Przebieg reakcji oddaje (prawdopodobnie niezbyt ściśle) następujące równanie:



Stosunek P_2O_5 do Na_2O wynosi 1:1,33. W praktyce dodatek sody reguluje się rozpuszczalnością, która powinna być wysoka zarówno w cytrynianie amonowym jak i w kwasie cytrynowym. Najczęściej używa się 1,2 mola sody na 1 mol P_2O_5 . Dodatek sody zależy od ilości fluoru zawartego w przerabianym fosforycie, jak to wykazują analizy podane w raporcie alianckim³⁵⁾. W jednej z nich produkt (z fosforytu Kola) zawiera 2,19% F i Na_2O w stosunku 1,21:1, w drugiej (z fosforytu Curacao): 1,26% F i Na_2O w stosunku 1,02:1.

Układy powstające przy działaniu sody i potasu na fosforyty badali Franck i współpracownicy^{21,36)}. Znaleźli oni obok CaNaPO_4 połączenie o składzie $\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{PO}_4)_4\text{CO}_3$, które nazwali renanitem. Przy powolnym oziębianiu renanitu stwierdzili powstawanie nowego rodzaju apatyty o składzie $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{NaCO}_3)_2$.

Wyniki prac Francka zostały zakwestionowane przez innych badaczy³⁷⁾, którzy uważają, że interpretacja diagramów rentgenowskich była w tym wypadku zbyt dowolna. Napewno stwierdzone jest więc tylko istnienie CaNaPO_4 i CaKPO_4 i badanie całego układu należałoby powtórzyć. Badania takie mogłyby stać się źródłem wielu cennych informacji. Interpretacja działania sody podług podanego wyżej równania budzi wątpliwości. Nie jest np. pewne, czy NaF znajduje się w produkcie. Trömel przypuszcza tworzenie się fluorofosforanu $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ²⁹⁾, który jest izomorficzny z CaNaPO_4 i wchodzi w skład kryształów mieszanych. Nie jest znany również przebieg reakcji przy użyciu sody w mniejszych ilościach. Stosowana dotychczas kontrola nie pozwalała na wyciągnięcie konkretnych wniosków. Przy stosunku $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ uzyskuje się stosując fosforyt Kola 80% rozpuszczalność w kwasie cytrynowym. Nie wiadomo jednak, jaka część P_2O_5 przereagowała na CaNaPO_4 i ile pozostało w formie apatyty. Zainicjowane niedawno próby rolnicze dadzą może częściowe wyjaśnienie tego problemu. Dodatkowi SiO_2 przypisuje się duże, znaczenie zarówno ze względu na przebieg reakcji, jak i na własności nawozowe. W Chorzwie produkowano jednak przed wojną supertomasynę z fosforytu Kola zawierającego bardzo mało SiO_2 bez dodatku piasku. Mimo to produkt wykazywał wysoką rozpuszczalność i był bardzo dobrym nawozem.

Ostatnio opublikowano³⁸⁾ ciekawe spostrzeżenie o spadku rozpuszczalności renaniafosfatu w cytrynianie amonowym po wygrzewaniu w temperaturze 600°C. Autor przypisuje to rozmieszaniu się kryształków mieszanym CaNaP_4 i Ca_2SiO_4 i przyjmuje za pewnik, że zmniejszenie się rozpuszczalności odpowiada spadkowi wartości nawozowej. Jak widać roztwarzanie fosforatów sodą może być polem badań zarówno problemów chemicznych jak i chemiczno-rolniczych.

Ciekawym przykładem trudności spowodowanych dotychczasową słabą znajomością reakcji odbywających się w układzie: $\text{Ca} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ są prace nad zmniejszeniem zużycia sody prowadzone przez koncern kilku niemieckich fabryk superfostatu. Z badań opisanych w dwu sprawozdaniach rocznych, drukowanych lecz nie rozpowszechnianych poza koncernem^{39, 40)}, wynika, że ostatecznym rezultatem kilkuletniej kosztownej pracy było otrzymanie termofosfatu odfluorowanego, a więc dodatek sody był niepotrzebny. Wniosku tego jednak nie wyciągnięto i ustalono recepturę mieszaniny z dodatkiem 0,9 Na_2O na 1 P_2O_5 (oprócz innych dodatków).

Soda jest produktem stosunkowo drogim i nie brakło prób zastąpienia jej tańszymi źródłami Na_2O . W Niemczech opracowano przed wojną, a po wojnie uruchomiono produkcję termofosfatu sodowego przy użyciu szlaki sodowej, produktu odpadkowego przy odsiarczaniu żelaza^{41, 42)}. Próbowano również stosować siarczany sodowy^{42, 43)}. W tym przypadku konieczne jest dodawanie węgla do mieszaniny i praca w atmosferze redukcyjnej celem zredukowania siarczynu do siarczku. (W atmosferze utleniającej pracę uniemożliwia wywiązujący się SO_2). Siarka w produkcji jest rzekomo związana z fosforem częściowo zastępując tlen i zawartość siarczku ma być bardzo mała. Twierdzenie to wydaje się mało prawdopodobne. Dokładnych badań nad przebiegiem reakcji i powstającymi z nich połączeniami chemicznymi dotychczas nie opublikowano. W ostatnich latach pojawiają się wiadomości z NRD o zastosowaniu soli odpadkowych z przeróbki soli potasowych do roztwarzania fosforatów w wysokich temperaturach. W ostatnim komunikacie na ten temat⁴⁴⁾ podany jest skład termofosfatu: 18–22% P_2O_5 , 26–28% CaO , 2–14% MgO , 28–30% SO_3 .

Obok alkali zdolność rozkładania apatytu posiada również tlenek magnezu. W pierwszej opublikowanej na ten temat pracy⁴⁵⁾ stwierdzono, że przez stopienie fosforytu z MgO i SiO_2 w stosunku 100 : 27 : 21 otrzymuje się produkt prawie całkowicie rozpuszczalny w kwasie cytrynowym. Przy stosunku 100 : 20 : 15 rozpuszczalność wynosi 90%. Do zastosowania nadają się tu minerały zawierające krzemian magnezowy, jak oliwin i serpentyn^{15, 46, 47)}. Wiadomość o przystąpieniu do produkcji technicznej ukazała się w r. 1949.⁵⁾ Fosforyt topi się z dodatkiem oliwinu w piecu elektrycznym i stop wylewa do wody celem nagłego ochłodzenia. Fluor pozostaje prawie w całości w produkcie. Skład produktu jest następujący: 22,5% P_2O_5 , 29% CaO , 14% MgO , 23% SiO_2 , 1,8% F i poza tym Fe_2O_3 i Al_2O_3 . Stosunek MgO do P_2O_5 jest 2,27 : 1.

Charakterystyczną cechą termofosfatu magnezowego jest to, że stanowi bezpostaciowe szkliwo. Przy powol-

nym chłodzeniu następuje krystalizacja i tworzy się apatyt. Fakt, że bezpostaciowe szkliwo jest dobrym nawozem (mimo zawartości fluoru) może być punktem wyjściowym do badań w kierunku znalezienia substancji dających z fosforytami szkliwa. Produkcja termofosfatu magnezowego może być u nas aktualna, ponieważ posiadamy na Dolnym Śląsku duże złoża skały serpentynowej. Jeszcze jeden ze sposobów przeróbki termicznej fosforytu stanowi otrzymywanie go w hutach żelaznych. Wspomina o tym Trömel²⁹⁾. Przez dodawanie fosforatów do wielkiego pieca otrzymuje się surówkę o dużej zawartości fosforu. Odosforyzowanie przeprowadza się w piecu martenowskim otrzymując szlakę identyczną pod względem składu chemicznego i własności z tomasyną⁸⁾.

Reakcją pierwotną jest tu redukcja do fosforu, który następnie łączy się z żelazem. O sposobie tym wspomina, ponieważ jego realizacja techniczna jest zupełnie możliwa. Problemy, jakie się w tym wypadku nasuwają, mają raczej technologiczny charakter.

Reasumując stwierdzić należy, że zagadnienia chemiczne związane z produkcją termofosfatów stanowią bardzo obszerną i ciekawą dziedzinę problemów naukowych, której zakres pozwala na wyciągnięcie w artykule tylko najogólniejszych sugestii.

Literatura

1. W. Wolters, Pat. amer. nr 721489 (1903)
2. W. Wolters, F. Giese, Pat. amer. nr 1025619 (1912)
3. T. P. Highnett i T. N. Hubbuch. Ind. Eng. Chem. **28**, 1208 (1946)
4. W. T. Whitney i C. A. Hollingsworth. Ind. Eng. Chem. **41**, 1325 (1949)
5. R. W. Moulton. Chem. Eng. **56**, 7, 102 (1949)
6. E. Błasiak. Przegląd Chem. **2**, 94 (1938)
7. S. Lipczyński. Przemysł Chem. **21**, 193 (1937)
8. Piechowicz. Przegląd Chem. **2**, 120 (1938)
9. E. Błasiak. Przegląd Chem. **5**, 98 (1947)
10. S. B. Hendricks W. L. H. i M. K. D. Jacob i M. E. Jefferson Ind. Eng. Chem. **23**, 1413 (1931)
11. A. Schleede, W. Schmidt i H. Kindt. Zeitschr. f. Elektroch. **38**, 633 (1932)
12. H. H. Franck. Chimie et Ind. **32**. (1934) Nr specjal. 14 Congrès de chimie ind.
13. M. A. Bredig H. H. Franck i H. Földner: Zeitschr. f. Elektroch. **39**, 959 (1933)
14. D. S. Reynolds, K. D. Jacob i L. F. Rader. Ind. Eng. Chem. **26**, 406 (1934)
15. H. A. Curtis, R. L. Copson, E. H. Brown i G. R. Pole. Ind. Eng. Chem. **29**, 766 (1937)
16. D. S. Reynolds, K. D. Jacob, H. L. Marschall i L. F. Rader. Ind. Eng. Chem. **27**, 87 (1935)
17. D. S. Reynolds, K. D. Jacob, H. L. Marschall i L. F. Rader. Ind. Eng. Chem. **28**, 678 (1936)
18. M. A. Bredig, H. H. Franck i H. Földner. Zeitschr. f. Elektroch. **38**, 158 (1932)
19. H. L. Marschall, D. S. Reynolds, K. D. Jacob i T. H. Tremearne. Ind. Eng. Chem. **29**, 1294 (1937)
20. W. L. Hill, S. B. Hendricks, M. E. Jefferson i D. S. Reynolds. Ind. Eng. Chem. **29**, 1299 (1937)
21. H. H. Franck, M. A. Bredig i R. Franck: Zeitschr. f. anorg. Chem. **230**, 1 (1936)
22. G. Trömel. Mitt. Kaiser Wilh. Inst. f. Eisenforschung. **14**, 26 (1932)
23. F. Körber i G. Trömel. Zeitschr. f. Elektroch. **38**, 578 (1932)
24. W. H. McIntire, F. J. Hardin i F. D. Oldham. Ind. Eng. Chem. **29**, 224 (1937)

25. G. L. Freer, E. F. Deese i J. W. Lefforge Ind. Eng. Chem. **36**, 825 (1944)
26. H. Basset. Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 1. (1908)
27. G. Trömel Zeitschr. f. phys. Chem. **158**, 422 (1932)
28. Pat. niemiecki nr 716559 (1935)
29. G. Trömel. Angew. Chem. **61**, 245. (1949)
30. M. A. Bredig. Journ. of phys. Chem. **46**, 747. (1942) cyt. przez Trömla (29)
31. M. A. Bredig. Journ. of phys. Chem. **49**, 537. (1945) cyt. przez Trömla (29)
32. M. A. Bredig. Amer. Mineralogist **28**, 594. (1943)
33. M. L. Elmore, E. O. Huffman i W. W. Wolff. Ind. Eng. Chem. **34**, 40 (1942)
34. S. Gericke, Angew. Chem. **61**, 410 (1949)
35. B.I.O.S. nr 94
36. H. H. Franck, M. A. Bredig i E. Kanert. Zeitscher. f. anorg. Chem. **237**, 1 (1938)
37. R. Klement i P. Dihl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **240**, 1 (1938)
38. Schober. Angew. Chem. **63**, 71. (1951)
39. Jahresbericht 1937 der Chem. Studien Gesellschaft „Uniwapo“.
40. Jahresbericht 1938 der Chem. Studien Gesellschaft „Uniwapo“.
41. B.I.O.S. nr 1744
42. K. Winnacker i E. Weingärtner. Chemische Technologie t. II, Monachium (1950)
43. B.I.O.S. nr 107
44. Schätzel. Die Chem. Technik. **3**, 138 (1951)
45. J. H. Walthall i G. L. Bridger. Ind. Eng. Chem. **35**, 774 (1943)
46. Chem. Abstracts **45**, 3108 (1951)
47. Chem. Abstracts **45**, 4007 (1951)

O wykorzystaniu norm radzieckich w polskim przemyśle chemicznym

J. Wodzicki

Zagadnienie wymienione w tytule ma tak duże znaczenie i jest tak rozległe, że nie może być wyczerpane w jednym, chociażby bardzo obszernym artykule.

Korzyści z wprowadzenia norm radzieckich są wszechstronne. Mogą i powinny one być omówione z punktu widzenia postępu technicznego i korzyści ekonomicznych potania u nas produkcji chemicznej.

Na gruntowne badanie zasługują drogi wiedące do ujednolicenia naszej produkcji z radziecką. Ułatwienie obrotu towarowego i zharmonizowanie pod kątem wymienności półproduktów — to temat niemniej zasadniczy.

Specjalną i nader ważną pozycję stanowi aparatura, gdzie oparcie się o normy radzieckie prowadzi do uzyskania wysokiego poziomu procesu technologicznego, zamienności części oraz do najlepszego wykorzystania dostaw urządzeń nie produkowanych w kraju.

Sprawa może być badana, zarówno pod względem racjonalnej kolejności wprowadzania GOST, jak również samej organizacji i techniki pracy. Może dotyczyć zarówno całości, jak i fragmentów związanych z pracą w terenie. Można omawiać zarządzenia, kierunki i przebieg pracy, sukcesy i błędy.

Tych kilka zadań powinno wystarczyć dla potwierdzenia, że tematów do opracowania jest tu naprawdę wiele, a jeszcze więcej jest do zrobienia w praktyce życia przemysłowego.

Wybierając materiały do omówienia w „Przemyśle Chemicznym” należałoby więc albo porzucić na stosunkowo wąskim odcinku zagadnienia, albo potraktować pobieżnie całość. To drugie wydaje się na razie o tyle słuszniejsze, że sprawa, tak bardzo aktualna, jest jeszcze mało wprowadzona na łamy czasopism i ogólne naświetlenie powinno stać się zachętą i wstępem do szczegółowego rozwinięcia w szeregu artykułów.

Normalizacja w polskim przemyśle chemicznym jest niełatwa. Podstawą normalizacji jest dążenie do sprowadzenia rodzajów wyrobów do typów koniecznych. Normalizacja ujednastajnia wyroby rozmaitych wy-

twórni, ułatwia współpracę i zamiennność produktów przemysłu. Działa poprzez ustalanie jednolitych procesów technologicznych, wprowadza do nich postęp techniczny, między innymi przez przenoszenie osiągnięć produkcyjnych zakładów do innych.

Normalizacja w samych swych założeniach łączy się z planowością pracy przemysłowej i typizacją aparatury, ze stałym likwidowaniem sprzeczności, marnotrawstwa, a podnoszeniem poziomu technicznego oraz jakości.

Zakłady przemysłu chemicznego z okresu rządów kapitalistycznych przedstawiały mozaikę urządzeń, metod produkcji i sortymentów towarowych, nie powiązanych w logiczną całość. Sprzeczności, dorywczość i zacofanie techniczne, podtrzymywane przez zagraniczne czynniki dyspozycyjne, charakteryzowały ówczesną rzeczywistość. Szczegółowe omawianie przeszłości nie należy do tematu, ale przypomnienie sytuacji sprzed wojny i uświadomienie losów normalizacji w takich warunkach jest konieczne dla należytej oceny trudności niektórych zadań, które obecnie wymagają rozwiązania. Normy na produkty chemiczne ograniczały się prawie wyłącznie do dostaw dla wojska, gdzie były najczęściej narzędziem wypierania słabszego konkurenta. Rozbieżność interesów poszczególnych karteli uniemożliwiała podjęcie poważnej pracy normalizacyjnej.

Po wojnie możliwości zmieniły się gruntownie, ale nie prędko prace normalizacyjne weszły w fazę chociaż zgrubsza dostosowaną do potrzeb gospodarki planowej. Wielka rola norm technicznych w socjalistycznej organizacji przemysłu powoli tylko znajduje zrozumienie w szerokich kadrach technicznych. A przecież nie wolno zapomnieć, że normy zapewniają możliwość jakościowego planowania i powiązania produkcji, bez czego nie może być mowy o planowaniu socjalistycznym — planie ustalającym konkretne, obowiązujące zadania. Normy stają się w gospodarce planowej prawem technicznym, nieodzownym czynnikiem pracy i technicznym sprawdzianem jej jakości.

Dlatego też normy radzieckie, jako powstałe w warunkach gospodarki planowej i nie spotykanego gdzie

indziej socjalistycznego tempa rozwoju przemysłu mają dla nas specjalną wartość i muszą budzić szczególne zainteresowanie stanowiąc wzorowy i cenny dorobek techniczny.

Trzeba podkreślić nie tylko 30-letnie doświadczenie radzieckich prac normalizacyjnych, ale i najcięższe powiązanie w nich nauki z praktyką przemysłową. W Związku Radzieckim obowiązuje zasada, że wszelkie prace instytutów badawczych są przekazywane do przemysłu w sposób obejmujący normami zarówno proces technologiczny, jak surowce i nowo opracowaną produkcję.

Można powiedzieć, że wiele prac naukowo-badawczych ma wyraźny charakter normalizujący, a nowo opracowane normy są wynikiem takich prac i same mają charakter opracowań naukowo-technicznych.

Normalizację radziecką w ogóle, a w dziedzinie chemii w szczególności, cechuje selekcja tematyki. GOST-y obejmują te produkty, które z punktu widzenia funkcji gospodarczej specjalnej ważności, czy powszechności zastosowania powinny być przedmiotem norm państwowych. Są to więc podstawowe produkty przemysłu nieorganicznego, nawozy sztuczne, środki ochrony roślin, farby i lakiery przeznaczone do szerokiego użytku, szereg produktów koksochemicznych oraz organicznej syntezy chemicznej i wybranych półproduktów kształtujących jakość wielu dalszych produkcji.

Odczynniki są znormalizowane jako GOST-y w bardzo szerokim zakresie. Tak samo wyroby z gumy jako produkty masowe o szerokim wachlarzu zastosowań. Na specjalne podkreślenie zasługuje normalizowanie w skali państwowej metod badań, jak na przykład metod badań wspomnianych wyrobów przemysłu gumowego, tworzyw sztucznych i bardzo wielu innych.

Z drugiej strony, większość barwników lub innych niemniej ważnych produktów i półproduktów o ograniczonym kręgu odbiorców jest przeważnie przedmiotem fabrycznych warunków technicznych, norm resortowych i zakładowych. Wystarcza to dla potrzeb obrotu towarowego, a sprzyja rozwojowi i ulepszaniu sortymentów, jako forma normalizacyjna bardzo elastyczna i bezpośrednio powiązana z warsztatem produkcyjnym.

Nie chodzi tu bynajmniej o wyliczenie poszczególnych grup GOST-ów, lecz o wskazanie, że włączenie do kategorii norm ogólnopaństwowych jest sprawą starannego doboru.

W Związku Radzieckim normalizacja jest integralną częścią pracy w przemyśle, jest prowadzona przez szeroki aktyw techniczny w całym olbrzymim państwie. Centralne kierowanie, koordynacja i pogłębianie przez specjalistów jest oczywiście sprawą zasadniczą. Toteż GOST-y są podbudowane wielką ilością obowiązujących na niższych szczeblach norm i warunków technicznych, które regulują olbrzymi zakres zagadnień technicznych. Uświadomienie sobie tej szerokiej podstawy normalizacyjnej, ciągłego narastania i doskonalenia dorobku normalizacyjnego jest konieczne dla zrozumienia charakteru norm radzieckich, a w konsekwencji — wyrobienia sobie właściwego podejścia do ich wykorzystania i wprowadzenia do naszego przemysłu chemicznego.

Przed wszystkim normy radzieckie trzeba czytać, poznawać. Polski Komitet Normalizacyjny wkłada dużo

pracy w uprzystępnienie tłumaczeń GOST, należy więc korzystać z możliwości i zamawiać normy podane w katalogach tłumaczeń oraz zgłaszać żądania dla kolejnego wykonania tłumaczeń potrzebnych norm.

Ważną sprawą jest prawidłowe zaplanowanie kolejności wprowadzania poszczególnych norm radzieckich. Nie trzeba chyba tłumaczyć do jakich powikłań mogłoby doprowadzić mechaniczne przyjmowanie GOST-ów bez rozważenia okoliczności i wpływu nowej normy na poddane jej działaniu dziedziny.

Kolejność prac normalizacyjnych zmierzających do uzgadniania produkcji można streścić w następującej najogólniejszej wytycznej:

uzgodnienie produktów kluczowych, uzgodnienie klasyfikacji, uzgodnienie metod badań.

Trzeba pamiętać, że uzgodnienie norm na produkty zasadnicze zwykle pociąga za sobą możliwość uzgodnienia jakości produktów pochodnych. Wybierając planowo standarty radzieckie rzutujące na inne, zakładamy mocne podstawy pod dalsze prace.

Nie wystarczy jednak przestrzeganie logicznych więzi przemysłu chemicznego. W wielu przypadkach potrzebny jest wielki wysiłek dla przełamania tych wszystkich przeszkód, które stają na drodze do całkowitego wprowadzenia w polskiej normie wymagań i metod badań GOST.

Normy radzieckie są bowiem wyrazem zarówno większego postępu technicznego jak i wielkiej koordynacji gospodarczej.

Niektóre zasadnicze produkcje mamy uzgodnione bez wielkich trudności i na przykład GOST i PN na chlor ciekły (pomijając różnice w układzie) są merytorycznie jednakowe, tak samo formalina i inne.

Zdarza się jednak, że wprowadzenie GOST wymaga poważnych przeróbek, bądź też uzupełnień aparatury. Powinien być wtedy wzięty pod uwagę stosunek wszystkich możliwych do osiągnięcia korzyści (dzięki ujednoliceniu produkcji) do niezbędnych zmian i nakładów. Z reguły nie może to wpływać na zaniechanie akcji, lecz w znacznej mierze powinno wpływać na ustalenie terminu uzgodnienia. Gdy produkt jest przedmiotem wytwórczości wielu zakładów, zdarza się, że jedno z nich stosunkowo łatwo mogą zmienić proces technologiczny i podnieść jakość wyrobu, inne natomiast wymagają do tego wielu nakładów i czasu. Różnice surowcowe, na przykład przy produkcji kwasu siarkowego, wywierają również swój wpływ. Niektóre zakłady deklarują więc produkcję kwasu siarkowego i technicznego według GOST, podczas gdy inne nie mogą jeszcze dotrzymać wszystkich wymagań, głównie co do czystości.

Różnorodność aparatury, ujemne skutki wspomnianej już chaotyczności i zaniedbań kapitalistycznej gospodarki w przemyśle chemicznym dają się jeszcze bardzo wyraźnie odczuwać.

Z drugiej strony, zwłaszcza gdy chodzi o stanowisko producenta, nie powinien on sobie ułatwiać zadania i deklarować przyjęcia GOST, dlatego że w produkcji nie sprawia to zbyt trudności. Zdarza się bowiem, że norma radziecka ze względu na dobrą jakość surowców nie podaje wskaźników dla pewnych zanieczyszczeń, ponieważ w produkcji radzieckiej one nie występują. Natomiast w naszych warunkach ograniczenie w normie i podanie metody badania jest koniecznością. Produkcja kwasu siarkowego jest tego przykładem. Więcej nawet, niektóre zanieczyszcze-

nia muszą być bardziej ograniczone niż w normie radzieckiej ze względu na warunki produkcji pochodnych. Czy nie jest słuszne, powiedzmy, specjalne uwzględnienie żądań tak poważnego odbiorcy kwasu siarkowego, jak przemysł włókien sztucznych, jeżeli jakość i rodzaj stosowanych w tym przemyśle barwników wymaga większych obostrzeń w stosunku do zanieczyszczeń kwasu siarkowego żelazem czy tlenkami azotu, niż można sobie pozwolić przy lepszej jakości barwników w przemyśle radzieckim.

Zagadnienie surowca może być związane z racjonalnym sposobem wykorzystania normy radzieckiej nie tylko przez swoje bezpośrednie odbicie w jakości produktu. Często należy również uwzględnić odmienne warunki dostępności surowca, jego deficytowość. Względ na jak najlepsze wykorzystanie drogiego surowca jest bardzo ważny i dlatego utrzymanie jakości produktu na poziomie normy radzieckiej nie może być wynikiem wyłącznie możliwości technicznych lecz również opłacalności. Dla przykładu można wymienić odczynniki produkowane z surowca importowanego. Niektóre z nich mogą być produkowane według wymagań GOST, ale osiągnięcie zwiększonej wskutek tego czystości jest droższe nie tylko wskutek dodatkowych operacji technologicznych, lecz również dlatego, że ilość cennego surowca w odpadach znacznie wzrasta.

Praktycznie zdarza się, że niższa czystość odczynnika dla większości zastosowań wystarcza. Produkcja według wysokich wymagań GOST w tych warunkach nie ma ekonomicznego uzasadnienia, a niewielkie ilości najwyższego gatunku mogą być sprowadzone w ramach wymiany zagranicznej.

W ostatnim przykładzie występuje jeszcze inny wspomniany ubocznie czynnik, którym jest wielkość produkcji. Jest to sprawa dotycząca nie tylko odczynników. Wielkość produkcji ma przecież znaczny wpływ zarówno na koszty, jak i na wybór metod technicznych, a przez to na jakość.

Jeżeli chodzi o koszty, to moment uzgadniania produkcji z normami radzieckimi sprzyja analizie pewnych produkcji, które w warunkach radzieckich mają pełną podstawę techniczną i ekonomiczną, lecz u nas, przy znacznie mniejszej skali procesu, kształtują się drogo; norma powinna wypośredkować właściwy efekt gospodarczy.

Wysokie wymagania techniczne stawiane w normach radzieckich łączą się z wielkością produkcji i strukturą przemysłu w przypadku farb i lakierów. Procesy technologiczne są prowadzone w wielkiej skali. Przemysł farb i lakierów w Związku Radzieckim dysponuje wielkimi nowoczesnymi wytwórniami, które dają wysokowartościowe produkty przy niskich kosztach. Warunki produkcji w Polsce są na razie odmienne. Jednakże celowość ujednolicenia przynajmniej ważniejszych produktów jest wystarczająco duża na to, żeby wprowadzać GOST-y nawet kosztem pokonania poważnych trudności. Wybrany przykład jest niewątpliwie skomplikowany i powinien być osobno omówiony. Jest to przykład nastroczający nie mało trudności, a jednocześnie bardzo mobilizujący, zarówno z uwagi na postęp techniczny, jak i na korzyści zgodności sortymentowej. Temat zasługuje na specjalne opracowanie również ze względu na opracowywanie obecnie metod badań dla wyrobów tego bardzo ważnego przemysłu i konkretne wprowadzenie szeregu GOST jako norm zakładowych.

O uzgodnieniu sortymentów (klasyfikacji towarowych) była już wzmianka jako o kolejnym czynniku w metodyce wprowadzania norm radzieckich. Trudno tu mnożyć przykłady, można jeszcze wymienić wyroby gumowe jako dziedzinę, gdzie uzgodnienie pod względem tożsamości gatunków, wymiarów, przeznaczenia jest sprawą o dużym znaczeniu.

Nie jest konieczne szczegółowe omawianie na tym miejscu potrzeb i stanu uzgodnienia metod badań. Na znormalizowanie metod badań w dziedzinie przemysłu chemicznego położono w Związku Radzieckim bardzo duży nacisk. Są liczne normy państwowe metod badań barwników i emalii, tworzyw sztucznych i przedmiotów gumowych, materiałów wybuchowych, fotograficznych i innych. Wprowadzanie ich do naszego przemysłu chemicznego jest nieodzownym warunkiem uzgodnienia produkcji. Prace w tym kierunku są prowadzone, ale wiele oporów powodowanych często po prostu przyzwyczajeniem wymaga przezwyciężenia. Laboratorium przemysłowe w Polsce opiera się na aparaturze pochodzącej z różnych okresów czasu, a współpraca na tym odcinku ze Związkiem Radzieckim datuje się od niedawna. W związku z tym istnieje w Polsce szereg laboratoriów dostatecznie nawet zaopatrzonych w potrzebny sprzęt, inny jednakże niż posiadany przez laboratoria radzieckie. Nie można jednakże trudności z tym związanych przesadzać i uogólniać, a motyw ostrożności w stosowaniu metod u nas nie wypróbowanych nie może hamująco wpływać na bieg uzgodnienia produkcji. W zakresie aparatury laboratoryjnej większe trudności nastrocza odmiennność przyrządów do badań fizycznych i fizykochemicznych, ale zupełnie bez uzasadnienia jest obstawianie przy prostych szklanych zestawach o innych niż radzieckie wymiarach (na przykład chłodnicy do oznaczania granic wrzenia lub normalizowanych inaczey naczyń).

Szereg interesujących i bardzo ważnych zagadnień normalizacyjnych przemysłu chemicznego w świetle wykorzystania norm radzieckich jest dość trudno streścić lub przedstawić pobieżnie. Sprawa pobierania próbek (inaczej często potraktowana w GOST niż w PN) wiąże się z dążnością do stosowania w PN zasad kontroli statystycznej. GOST-y omijają często skomplikowane wymagania narzucając procentowe ilości próbek. Normy radzieckie dążą do przekazywania produktów do odbioru na podstawie zaświadczenia gwarancyjnego. Jest to system niewątpliwie lepszy i wygodniejszy, ale wymaga warunków wielkiej stabilizacji produkcji i doskonałej kontroli w czasie procesu technologicznego. Prowadzi do oszczędności w czynnościach i kosztach badań odbiorczych sprowadzając je do przypadków arbitrażu.

Trzeba podkreślić różnice, które często wypada utrzymać pod względem opakowania. Nasze możliwości w tym zakresie pozostają daleko w tyle za radzieckimi, zwłaszcza gdy chodzi o doskonałe opakowania drewniane, które muszą być u nas ograniczone do przypadków najkonieczniejszych. Znacznie mniejsze odległości wpływają na złagodzenie wymagań i sprzyjają zasadzie stosowania opakowań zwrotnych, która powinna być jak najszerszej stosowana.

Ogólnie można powiedzieć, że o rozmiarach wykorzystania i szybkości wprowadzenia norm radzieckich do przemysłu chemicznego w dużej mierze zadecydują nie tylko instrukcje oraz wszelkiego rodzaju trud-

ności, ale zrozumienie i styl samej roboty, a zwłaszcza konieczna bojowość i nieustępliwość. Praca nie może być prowadzona powierzchownie, lecz gruntownie i przy wszechstronnym zainteresowaniu wynikiem. Słusznie zastosowano zasadę szerokiego wprowadzenia GOST-ów jako polskich norm zakładowych. Pozwala to na szybsze działanie i nie zobowiązuje do znacznie trudniejszego uzgodnienia i opracowania na szczeblu normy państwowej bez okresu doświadczenia. Wprowadzenie GOST-u również jako normy zakładowej musi być poprzedzone zbadaniem skutków dla odbiorców produkcji oraz wymaga ustalenia i zatwierdzenia polskiego tekstu, jako ZN lub RN (normy zakładowej lub normy resortowej).

Nie sposób nie wspomnieć jeszcze o nowej zupełnie sytuacji, w której znajdują się zakłady produkcyjne ostatnio uruchomione lub w trakcie budowy. Tutaj oparcie się na normach radzieckich jest nie tylko hasłem, ale powinno być zrozumiałym nakazem technicznym. Koordynacja produkcji, zasada zmienności półproduktów i produktów powinna być dotrzymana w najwyższym stopniu. Tego wymaga nie tylko wzgląd na półprodukty i ostateczną produkcję. Wiemy, że na dostawę poważniejszych aparatów nie produkowanych

w kraju możemy liczyć jedynie z ZSRR a częściowo z krajów demokracji ludowej. Zatem proces technologiczny, szczegóły konstrukcji powinny być dostosowane do rzeczywistych warunków pracy i możliwości zwiększania kooperacji przemysłowej.

W czasie, kiedy całe obiekty przemysłowe, nowe fabryki chemiczne zawdzięczamy pomocy Związku Radzieckiego, słuszne jest zwrócenie bacznej uwagi na stronę aparaturową we wszystkich zakładach oraz zbadanie możliwości ujednolicenia na drodze stosowania standartów radzieckich we wszystkich dziedzinach.

Na zakończenie warto zwrócić uwagę, że wyraz „standarty“ został użyty zgodnie z rzeczywistym brzmieniem w nazwie GOST-ów. Wprowadzenie tej nazwy na oznaczanie norm państwowych wydaje się słuszne również u nas, zwłaszcza, że wyraz „norma“ może być również rozumiany jako norma zatrudnienia, zaopatrzenia lub wydajności pracy. Na zarzut, że wyraz standart dotyczy raczej pojęcia takiego, jak standart życiowy, można powiedzieć, że właśnie tam, gdzie mogą być wprowadzone wysokie standarty techniczne — otwiera się szeroka droga do wysokiego standardu życiowego.

O konieczności oszczędzania energii elektrycznej w godzinach szczytu

Rozwój przemysłu w Polsce postępuje w tempie dotychczas nie spotykanym i stawia przed energetyką krajową szczególnie ważne i odpowiedzialne zadanie — dostarczenia odpowiedniej ilości energii elektrycznej. Inwestycje ogólnoprzemysłowe i urządzenia odbiorcze energii są wykonywane w kraju bądź dostarczane ze Związku Radzieckiego lub krajów demokracji ludowej. Natomiast dostawa części urządzeń energetycznych wytworzonych, głównie turbozespoły zamówione w krajach zachodnich, jest przez dostawców złośliwie opóźniana. W wyniku tego następują opóźnienia inwestycji energetycznych i w rezultacie trudności w zaopatrzeniu przemysłu i ludności w energię elektryczną.

Trudności te nie występują stale, lecz jedynie w okresie jesienno-zimowym w godzinach wieczornych, kiedy zawsze występuje największe zapotrzebowanie energii elektrycznej, przy czym okres ten nazywamy okresem szczytowym lub krótko szczytem.

W przemyśle pobór energii elektrycznej nigdy nie jest zupełnie równomierny przez całą dobę. Wynika to z tego, że oprócz zasadniczych urządzeń produkcyjnych, które pracują całą dobę, jest cały szereg maszyn pomocniczych włączanych od czasu do czasu. Do typowych urządzeń należą wszelkiego rodzaju pompy o różnych wielkościach, które napełniają zbiorniki i następnie stają, młyny różnego rodzaju i łamacze, transportery, dźwigi i suwnice. Jeśli pracą tych urządzeń pokierować w ten sposób, aby można je było zatrzymać w okresie szczytu, to bez jakiegokolwiek uszczerbku dla produkcji można uzyskać odciążenie turbogeneratorów w elektrowni i zmniejszenie zapotrzebowania energii w okresie szczytu.

Niezależnie od wskazanych urządzeń jest w przemyśle chemicznym bardzo wiele takich maszyn, które można bez szkody dla produkcji i bez stwarzania niebezpieczeństwa zatrzymać w okresie szczytu (przede wszystkim dotyczy to wszelkich obrabiarek w warsztatach zakładowych). Nie ma ani jednej takiej obrabiarki w naszym przemyśle, która by była obciążona pracą 24 godz. na dobę. Można zatem bez szkody dla prowadzonego remontu lub inwestycji zatrzymać ją na okresowe 2—3 godzin szczytu. Dla urządzeń pracujących szarżami można ułożyć taki plan pracy,

aby postoje wypadały na okres szczytu. Światła fabryczne, zarówno wewnętrzne jak i zewnętrzne, można i należy ograniczyć do niezbędnego minimum.

Trzeba pamiętać, że w godzinach pozaszczytowych energetyka ma możliwość dostarczenia energii w ilości zupełnie wystarczającej dla przemysłu i ludności i nie zachodzi potrzeba stosowania żadnych wyłączeń. Toteż praca wszelkich odbiorników energii elektrycznej, które mogą być zatrzymane w czasie szczytu, musi być przeniesiona na okres pozaszczytowy.

Minister Przemysłu Chemicznego wydał w tej sprawie zarządzenie (nr ew. 207 z dnia 20 września 1952 r.) z którym winni się zapoznać nie tylko energetycy zakładowi, ale również personel techniczny, produkcyjny, majstrowie i aparatowi. Wszelkie bowiem zarządzenia pozostaną na papierze, jeśli nie znajdą zrozumienia u wykonawców. W danym zaś wypadku wykonawcami będą właśnie zmianowi, majstrowie i aparatowi, którzy winni wyłączyć w odpowiednim czasie maszyny.

Dla uporządkowania sprawy poboru energii energetyka przyznała dla poszczególnych zakładów tzw. limity mocy elektrycznej, tj. wyznaczyła najwyższy dopuszczalny pobór energii w okresie szczytu. Zakładom nie wolno przekraczać limitu pod rygorem wysokich kar pieniężnych, a wielkość pobieranej mocy jest często kontrolowana nawet poza zakładem i bez jego wiedzy. W godzinach pozaszczytowych dozwolony jest pobór mocy większy niż przyznany limit.

Jak już wyżej wskazano, zakłady mają możliwość tak ułożyć plan pracy swoich urządzeń, aby „zmieścić się“ w przyznanym limicie. Wymaga to jedynie pewnego wysiłku organizacyjnego i wyzbycia się starych nawyków i przyzwyczajęń w rodzaju „tak było do tej pory, więc widać tak być musi“. Warto by, aby zakładowe organizacje partyjne zainteresowały się omawianym zagadnieniem i pomogły wszędzie tam, gdzie nie znajdzie się dość zrozumienia dla doniosłości obniżenia poboru energii w okresie szczytowym.

W końcu warto dodać, że wspomniane już zarządzenie Ministra Przemysłu Chemicznego przewiduje, że osoby, które szczególnie się przyczynią do uzyskania korzystnych wyników w prowadzonej akcji obniżenia szczytu, mają być nagradzane ze specjalnego funduszu nagród.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

○ otrzymywaniu czystej N-metyloaniliny

A. Pilc i L. Rybacki

547.551.2

Instytut Chemii Ogólnej

Określono warunki otrzymywania metodą ciśnieniową największych stężeń N-metyloaniliny (z aniliny i metanolu w obecności stężonego kwasu siarkowego) oraz opracowano sposób wydzielania czystej metyloaniliny z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą stężonego kwasu siarkowego i metanolu.

Определены условия получения N-метиланилина весьма большой концентрации (из анилина и метанола в присутствии концентрированной серной кислоты) и разработан способ выделения чистого метиланилина из послереакционной смеси содержащей концентрированную серную кислоту и метанол.

The conditions to obtain highest concentrations of N-methylaniline (from aniline and methanol in presence of concentrated sulphuric acid) have been determined. A method of eliminating pure methylaniline from the reaction mixture using concentrated sulphuric acid and methanol has been described.

Celem próby było otrzymanie surowej metyloaniliny i wydzielenie z niej czystego produktu możliwie prostymi metodami.

Pośród sposobów metylowania aniliny wybrano metodę ogrzewania aniliny z metanolem w obecności stężonego kwasu siarkowego, aparaturowo opanowaną przez nasz przemysł przy produkcji dwumetyloaniliny (1, 2, 3).

Choć metoda ta jest znana, w pracy naszej chodziło o dokładne oznaczenie warunków, w których otrzymuje się w surowym produkcie możliwie wysokie stężenie metyloaniliny przy niskich stężeniach nieprzereagowanej aniliny. Prężność par aniliny, metylo i dwumetyloaniliny są bliskie sobie, dlatego rozdzielenie składników surowego produktu na drodze rektyfikacji byłoby b. trudne.

Pośród metod opisanych w literaturze tylko niżej wymieniona dotyczy rozdzielenia składników mieszaniny składającej się z aniliny, metylo- i dwumetyloaniliny, pozostałe używają jako reagentów takich związków, które dają połączenia z zasadami pierwszorzędowymi i drugorzędowymi, a nie reagują z trzeciorzędowymi lub reagują tylko z aniliną, przy czym metyloanilina nie jest oddzielana od dwumetyloaniliny (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14).

Wzmiankowana metoda polega na następujących operacjach: najpierw działa się na mieszaninę trzech zasad dwusiarczynem benzaldehydu ($C_6H_5CHO \cdot NaHSO_3$), przy czym reaguje tylko anilina tworząc odpowiedni kwas ω -sulfonowy. Oddzieloną mieszaninę metylo i dwumetyloaniliny traktuje się z kolei dwusiarczynem formaldehydu ($CH_2/OH \cdot NaSO_3 \cdot H_2O$), z którym reaguje tylko monometyloanilina tworząc również odpowiedni kwas ω -sulfonowy. Z utworzonych kwasów ω -sulfonowych regeneruje się wolne zasady (15, 16).

Przed sprawdzeniem powyższej dość drogiej i skomplikowanej metody postanowiliśmy przeprowadzić badania rozpuszczalności siarczanów omawianych zasad w metanolu i ewentualnie wykorzystać wyniki

do oddzielenia aniliny, a następnie metyloaniliny w postaci czystej.

Metanol wybraliśmy dlatego, gdyż jest on surowcem w procesie metylowania aniliny, a więc wydzielony siarczan aniliny zwilżony tym rozpuszczalnikiem będzie można zawracać do produkcji.

Na powyższy pomysł naprowadziły nas prace Cypkina (21) i Procea (2), który usiłowali usunąć anilinę z mieszaniny zasad za pomocą stężonego kwasu siarkowego.

Z opisu tych prac wynikało, że wprawdzie do powstałego osadu przechodzi łatwiej anilina niż metyloanilina, lecz zawsze osad zawiera oba składniki. Autorem nie udało się całkowicie usunąć aniliny nawet znacznymi nadmiarami kwasu siarkowego.

I. Badania nad otrzymywaniem surowej metyloaniliny

Ogółem wykonano ca 22 szarże w autoklawie stalowym zaopatrzonym w mieszadło i płaszcz olejowy o pojemności 1l.

Główną serię badań przeprowadzono ogrzewając zawartość autoklawu w ciągu 10 godz. do 195–200°.

Zmieniano dodatek stężonego (92%) kwasu siarkowego w granicach 0,1 do 0,2 mole na 1 mol aniliny oraz dodatek metanolu w granicach 1 do 1,5 mola na 1 mol aniliny. Zmieniano również w niewielkim zakresie wielkość ładunku autoklawu.

Z zestawienia (tabl. 1) wynika, że:

- Zmiany ilości kwasu siarkowego w granicach 0,1–0,2 mola na 1 mol aniliny praktycznie nie wpływają na końcowy rezultat.
- Dla stosunku 1 mol aniliny i 1,5 mola metanolu, a więc 50%-ego nadmiaru metanolu otrzymuje się surową metyloalinię o zawartości 6–8% aniliny, 28,5–30,6% wag. metyloaniliny i ca 63% dwumetyloaniliny.

T a b l i c a 1

Nr szarzy	Praca autoklawu				Po destyl. z parą wodną		
	Stos. molowe aniliny: metanol:H ₂ SO ₄	Razem g	Temp. Czas ogrz. i max. ciśn.	Wyjęto z auto- klawu g	g	Skład surowej metyloaniliny	
						% aniliny	% metylo- aniliny
VIII	1:1,5:0,15 anilina 430 g metanol 222 g H ₂ SO ₄ 74 g	726	195—200° 10 godz. 19 atn.	717	427	8	28,5
X	1:1,5:0,1 anilina 445 g metanol 229,5 g H ₂ SO ₄ 48,3 g	723,3	195—200° 10 godz. 20 atn.	717	480	6	29,0
XIII	1:1,5:0,2 anilina 418 g metanol 216 g H ₂ SO ₄ 92 g	726	195—200° 10 godz. 20 atn.	713	455	7	30,6
XI	1:1,25:0,1 anilina 470 g metanol 202 g H ₂ SO ₄ 52 g	724	195—200° 10 godz. 20 atn.	714	505	9	40
IX	1:1,25:0,15 anilina 450 g metanol 193 g H ₂ SO ₄ 77 g	720	195—200° 10 godz. 19 atn.	710	479	10	43,6
XII	1:1:0,1 anilina 496 g metanol 170,5 g H ₂ SO ₄ 54,5 g	721	195—200° 10 godz. 16,75 atn.	712	496	19	47
XIV	1:1:0,2 anilina 465 g metanol 160 g H ₂ SO ₄ 98 g	723	195—200° 10 godz. 18 atn.	710	459	22	49,5

Przy 25% nadmiarze metanolu surowa metyloanilina ma skład: 9—10% aniliny i 40—43% metyloaniliny (reszta — dwumetyloanilina).

I wreszcie pracując bez nadmiaru metanolu otrzymuje się surową metyloanilinę o składzie: 19—22% aniliny i 47 — 49,5% metyloaniliny.

Wyniki te potwierdzają, że anilina łatwo się metyluje do dwumetyloaniliny, wskutek czego trudno otrzymać surowy produkt o dużej zawartości metyloaniliny i możliwie małej — nieprzereagowanej aniliny.

Ustalono optymalny stosunek molowy składników anilina: metanol: H₂SO₄ = 1 : 1,25 : 0,1

Dla sprawdzenia wpływu mieszania wykonano dwie szarże o stosunku składników jak w szarzy XI, lecz przy zatrzymanym mieszadle, które dały następujące wyniki:

aniliny	17 %	i 17 %
metyloaniliny	38,5%	40,6%
dwumetyloaniliny	44,5%	42,4%

Dla sprawdzenia, czy 10-godzinne ogrzewanie jest konieczne, wykonano jedną szarżę podobnie jak szarżę XI z tym, że czas ogrzewania skrócono do 5 godzin.

W wyniku otrzymano surowy produkt o zawartości aniliny 16%, metyloaniliny — 35,7% i dwumetyloaniliny — 48,3%.

Okazało się zatem, że zarówno brak mieszania jak i skrócenie okresu ogrzewania wpływają niekorzystnie na skład surowego produktu.

II Określenie rozpuszczalności siarczanów aniliny, metylo- i dwumetyloaniliny w metanolu

Rozpuszczalność siarczanu aniliny

Badania przeprowadzano w następujący sposób: Do łaźni wodnej utrzymywanej w określonej temperaturze wstawiano naczynie o średnicy ca 30 mm. Do naczynia wsypywano 5—8 g czystego siarczanu aniliny i wlewano ca 30 ml metanolu, następnie mieszano zawartość naczynia termometrem aż do ustalenia się temperatury, wyjmowano termometr i wprowadzano na jego miejsce zwykłą probówkę z otworem w dnie, której dolny koniec otoczono sączkiem z bibuły filtracyjnej.

Roztwór siarczanu aniliny w metanolu przenikał wówczas do wnętrza małej probówki, a osad siarczanu aniliny był zatrzymywany na sączku.

Po przeniknięciu do wnętrza probówki 5—7 ml roztworu, probówkę szybko wyjmowano i przelewano jej zawartość do starowanego naczynka wagowego. Po zważeniu naczynka i określeniu ciężaru pobranej próbki, odparowywano w suszarce alkohol metylowy i przez ponowne zważenie określano ciężar pozostałego w naczynku siarczanu aniliny.

Wyniki zawiera poniższa tablica.

T a b l i c a 2
Rozpuszczalność siarczanu aniliny w metanolu

Temperatura °C	Rozpuszczalność w % wag.
30°	0,45%
20°	0,33%
10°	0,25, 0,26, 0,25%
0°	0,20%
—10°	0,10%

Należy nadmienić, że siarczan aniliny przygotowano ze stężonego kwasu siarkowego i aniliny stosując tę ostatnią w dużym nadmiarze. Po wytrąceniu i odsączeniu powstałego osadu przemysłowano go dokładnie metanolem i suszono.

Rozpuszczalność siarczanu aniliny w nasyconym roztworze siarczanu metyloaniliny w metanolu

Badania te przeprowadzono w podobny sposób, jak określenie rozpuszczalności siarczanu aniliny, z tą różnicą, że do szerokiej probówki wprowadzano w nadmiarze w stosunku do metanolu obok siarczanu aniliny również siarczan metyloaniliny.

Wysuszony osad w naczynku wagowym rozpuszczano w wodzie i określano zawartość w nim siarczanu aniliny metodą kolorymetryczną (D-III-1).

Otrzymane wyniki zawiera poniższa tablica.

T a b l i c a 3

Temperatura °C	Rozpuszcz. siarcz. aniliny w nasyconym roztw. siarcz. metyloaniliny w metanolu w % wag.
30°	0,66%
12°	0,25%
10,5°	0,21%
—15°	0,15%

Rozpuszczalność siarczanu metyloaniliny w metanolu

Siarczan metyloaniliny otrzymano w podobny sposób jak siarczan aniliny. Pomiary rozpuszczalności wykonano w następujący sposób:

Do kolby stożkowej o poj. 100 ml wsypywano odważkę (zwykle 2 g) siarczanu metyloaniliny i umieszczano kolbę w łaźni wodnej, utrzymywanej w określonej temperaturze. Następnie zaopatrywano kolbę w termometr i z drugiego naczynia ze znaczną objętością metanolu o temp. łaźni wodnej wprowadzano małymi porcjami metanol do kolbki z siarczanem metyloaniliny aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. W ciągu całego pomiaru kolbkę z badaną mieszaniną wstrząsano obserwując temperaturę łaźni i wnętrza kolbki.

Wyniki zawiera tablica 4.

T a b l i c a 4

Temperatura °C	Rozpuszczalność siarczanu metyloaniliny w g na 100 ml metanolu
30°	12,5; 11,7; 11,7;
20°	7,4; 7,7;
10°	3,3; 3,2; 3,1; 3,2;
1°	1,8; 1,7; 1,8

Rozpuszczalność siarczanów w metanolu zakwaszonym stężonym kwasem siarkowym

Badania powyższe przeprowadzono w analogiczny sposób, jak badania rozpuszczalności siarczanu metyloaniliny, przez stopniowe dodawanie metanolu zakwaszonego kw. siarkowym do odważki badanego siarczanu (patrz tablica 5).

T a b l i c a 5

Stężenie kwasu siarkowego w metanolu w % wag.	Rozpuszczalność w 20°C	
	siarczan	g siarczanu/100 ml roztworu H ₂ SO ₄ w metanolu
2	aniliny	5—6
5	"	ca 12
2	metyloaniliny	ca 14
5	"	ca 25
2	dwumetyloaniliny	ca 220

Wnioski:

1. Siarczan aniliny jest najtrudniej rozpuszczalny, a siarczan dwumetyloaniliny — najłatwiej rozpuszczalny w metanolu.
2. Rozpuszczalność siarczanu aniliny w bezwodnym metanolu w temperaturze 0° jest ca 10 razy mniejsza, a w temperaturze 30° przeszło 20 razy mniejsza niż siarczanu metyloaniliny.
3. Obecność siarczanu metyloaniliny w metanolu nie obniża rozpuszczalności siarczanu aniliny, a raczej podnosi ją nieznacznie.
4. Rozpuszczalności siarczanów zasad aromatycznych w metanolu zakwaszonym stężonym kwasem siarkowym wzrastają tym silniej, im wyższe jest stężenie kwasu, przy czym najsilniej wzrasta rozpuszczalność siarczanu aniliny.
5. Z wartości liczbowych znalezionych dla rozpuszczalności tych siarczanów wynika, że dodatek metanolu do wolnych zasad, do których następnie będzie dodawany kwas siarkowy, wpłynie przede wszystkim na zwiększenie rozpuszczalności siarczanów metylo- i dwumetyloaniliny, a więc będzie umożliwiał selektywne wytrącenie siarczanu aniliny, a po jego podzieleniu — siarczanu metyloaniliny.
6. W przypadku otrzymania siarczanu metyloaniliny zanieczyszczonego siarczanem aniliny będzie można usunąć ten ostatni za pomocą metanolu zakwaszonego stęż. kwasem siarkowym.

Próby rozpuszczalności siarczanów zasad w wolnych zasadach aromatycznych wykazały, że siarczany aniliny, metyloaniliny i dwumetyloaniliny rozpuszczają się w wolnych zasadach, z których powstały, w b. niewielkich ilościach, rzędu kilku setnych procentu (poniżej 0,03%) lub mniej.

Wydzielanie czystej metyloaniliny z mieszaniny trzech zasad

Przeprowadzono szereg prób kolejnego wytrącania z surowej metoaniliny najpierw siarczanu aniliny, a następnie siarczanu metyloaniliny za pomocą stężonego kwasu siarkowego w obecności metanolu.

Stosowano techniczny 92% kwas siarkowy. Przy wytrącaniu siarczanu aniliny do mieszaniny zasad (surowej metyloaniliny) wprowadzano najpierw metanol, a następnie dodawano kwasu siarkowego, bądź wprowadzano metanol łącznie z kwasem siarkowym.

Kwas siarkowy w stosunku do aniliny zawartej w próbce dodawano z nadmiarem początkowo b. znacznym, bo 50 do 100% ilości teoretycznej (w założeniu, że 1 mol kwasu wiąże 2 mole aniliny), a następnie tylko 10 do 20 procentowym. We wszystkich przypadkach w przesączu wykrywano anilinę w stężeniach kilku dziesiątych procentu. Krystaliczny osad siarczanu aniliny odsączano i przemycano metanolem.

Do przesączu dodawano stęż. kwasu siarkowego w nadmiarze w stosunku do zawartej w wyjściowej próbce metyloaniliny. Nadmiar ten wynosił w większości prób około 35%. Krystaliczny osad wytrąconego siarczanu metyloaniliny odsączano i przepłukiwano metanolem. Siarczany aniliny i metyloaniliny suszono w 30–40°C.

Wyniki przedstawia załączona tablica 6.

Jeżeli jednak siarczan metyloaniliny, zawierający anilinę, przepłukać metanolem zawierającym kwas siarkowy, wówczas cała anilina przechodzi do przesączu. Np. próba 7 lub próba 11 (tabl. 6).

W innej próbie starano się usunąć anilinę pozostałą w siarczanie metyloaniliny czystym metanolem. Pomimo zużycia dość znacznych ilości metanolu zawartość aniliny nie uległa zmianie.

Z tego wynika, że jeżeli anilina znajduje się w osadzie siarczanu metyloaniliny również jako krystaliczny siarczan aniliny, wówczas płukanie metanolem bez dodatku kwasu siarkowego jest mało skuteczne, co zgodne jest z wynikami badań nad rozpuszczalnością siarczanów w metanolu.

Z ciężarów siarczanu metyloaniliny i otrzymanej z niego wolnej metyloaniliny stwierdzono, że siarczan ten zawiera dwa mole metyloaniliny na 1 mol kwasu siarkowego.

Na powyższą metodę rozdzielania zasad aromatycznych uzyskano patent P. 75694 z dn. 9. I. 1951.

Tablica 6

Lp.	Metyloanilina surowa			Usuwanie aniliny			Wydzielanie siarczanu metyloaniliny				
	g	anilina %	metyloanilina %	H ₂ SO ₄ (92%) g	Dodatek metanolu ml	Ilość siarczanów g	metanol do płukania osadu ml	H ₂ SO ₄ (92%) g	Ilość siarczanu g	Wydajność %	zawartość aniliny w metyloanilinie %
1	300	7	30	26	92,5	—	50	45	70	55	0,8
2	300	7	30	17	—	110	40 (+ popł.)	56	88	69	0,3
3	300	7	30	18,5	—	100	40 (+ „)	55	82,7	65	0,0
4	300	7	30	18,5	—	100	40 (+ 58 „)	55	83,0	65	ślady
5	200	18	45,2	36,8	45	—	51,4	45	64,7	50	0,0
6	200	18	45,2	27,4	79	100	65,0	55	88,3	69	0,0
7	200	18	45,2	24,6	79	—	52,5	59	49,3	85,0	67
8	200	18	45,2	24,6	50	51	51,1	55 (+ 12 „)	55	83,0	65
9	300	0,2	61,5	0	—	—	0	118	110,5	224	87
10	450	2	48	6	40	—	10,6	134	129	191	63
11	500	10	40	34	150	—	80,1	185	120	196	69,5
12	470	10	40	30	—	170	108,4	170 (+ 85 „)	120	198,5	75

Należy nadmienić, że w próbkach, w których nie wykrywano aniliny, nie wykrywano również dwumetyloaniliny lub tylko jej ślady. W wydzielonych z takich siarczanów zasadach zawartości metyloaniliny oznaczane bezwodnikiem octowym wahały się w granicach dokładności metody około 100% (98–101%)

Wyniki powyższych prób potwierdziły zatem w zupełności wnioski wynikające z rozpuszczalności siarczanów w metanolu, że przez rozcieńczenie mieszaniny trzech zasad metanolem umożliwia się bardziej selektywne wytrącanie siarczanu aniliny, a następnie metyloaniliny.

Uzyskiwane wydajności są tym wyższe, im wyższe było stężenie metyloaniliny w mieszaninie trzech zasad i dochodzą dla 40% metyloaniliny w surowym produkcie do około 70% wydajności teoretycznej.

W następnych doświadczeniach stwierdzono, że jeżeli z otrzymanego siarczanu wydzieli się metyloanilinę zawierającą do 1% aniliny, to usunięcie tego zanieczyszczenia za pomocą stężonego kwasu siarkowego jest niemożliwe.

Literatura

1. Cypkin G. S.: Anilinkras. Prom. 2, 9. (1932)
2. Ullmann F.: Enzykl. d. techn. Chem. I, 473 (1930)
3. Hoffmann A. W. Ber 10, 598 (1877)
4. Thomas J.: J. Chem. Soc. 111, 562 (1917)
5. Nolting E., Boas Boasson J.: Ber 10, 795, (1877)
6. Frankland P. F., Challenger F., Nicholls N. A.: J. Chem. Soc. 115, 198 (1919)
7. Ullmann F.: Enzykl. d. techn. Chem. I, 473 (1930)
8. Schreiber R. S., Sariner R. L., J. Am Chem Soc. 56, 114 (1934)
9. Brit. Dyest.Co: pat. ang. 270 930: C II, 1307 (1927)
10. I.G. Farb.: DRP 493024; C. A. 24, 2759 (1930)
11. Ritter F. D.: Ind. Eng. Chem. 28, 33 (1936)
12. Silesia Ver: pat. ang. 280877; C. I, 1046, (1929)
13. I. G. Farb.: pat. ang. 333349 (1929)
14. Dow. Chem. Co: Pat. amer. 189022446 (1932)
15. B. A. S. F.: DRP. 181723 (1907); C. I. 1652 (1907)
16. Ferry C. W., Buck J. S.: J. Chem. Soc. 58, 2444 (1936)
17. Price T. W.: J. Soc. Chem. Ind., 37, T, 82 (1918); C I 618 (1919)

ZE ŚWIATA

O GRANULACJI SADZY

Wg S. S. Wojnicki, A. D. Zajączkowski i S. Rubina
Kołod. Ż. 14, 28 (1952)

Przeprowadzono badania wpływu różnych czynników na granulację sadzy oraz przyczyn powodujących tę granulację. Do badań użyto sadzę lampową i granulację przeprowadzano w bębnie obrotowym.

Doświadczenia wykazały, że granulacja w tych warunkach zachodzi tylko przy obecności zarodków. W charakterze zarodków mogą występować ściśle grudki sadzy lub dowolne ciała postronne, jak nasiona roślinne, kryształki cukru itp. Zbyt ciężkie zarodki np. śrut nie dają trwałych granulek. Mikroskopowe badania granulek sadzy w przekroju wykazują zarodki, na których sadza układa się warstwami. Stosunek wagi zarodków do wagi sadzy ma zasadniczy wpływ na szybkość procesu granulacji. W warunkach doświadczenia proces granulacji zachodził w ciągu ca 15 minut. Przy małej ilości zarodków po tym okresie czasu pozostawało jeszcze duże sadzy pylistej, a granulki były duże; przy dużej ilości zarodków proces był przyspieszony, otrzymywano dobrze uformowane granulki, ale o mniejszej średnicy. Przy zwiększeniu frakcji pylistej sadzy wytrzymałość granulek spadała.

Najważniejszym czynnikiem granulacji jest intensywne mieszanie. Ani zbyt wielka szybkość, ani zbyt mała nie dają dobrych rezultatów. Oprócz szybkości obwodowej bębna istotny wpływ na wynik procesu granulowania wywiera stopień załadowania bębna, który powinien być tym większy, im mniejsza jest jego szybkość obwodowa. Przy optymalnym doborze tych warunków otrzymuje się granulki o maksymalnej wytrzymałości.

Granulowanie sadzy lampowej, która zawiera na swej powierzchni poniżej 5% zanieczyszczeń w postaci węglowodorów, zachodzi normalnie; o ile zawartość węglowodorów przekroczy 5%, powstaje przy granulowaniu dużo trwałych grudek sadzy, które nie dają się przeprowadzić w granulki.

Ekstrakcja zawartych w sadzy węglowodorów przy pomocy acetonu obniża wytrzymałość sadzy i utrudnia granulowanie. Wprowadzenie dodatkowej ilości węglowodorów do sadzy powoduje przejście całej ilości w sadzę płatkową. Pewien wpływ na granulowanie wywiera również wilgoć.

Poddawano również sadzę przed granulowaniem uprzedniej obróbce w młynie kulowym. Obróbka ta przyspiesza proces granulowania i daje granulki o wyższej wytrzymałości. Granulowanie sadzy w próżni bez zarodków prowadziło do tworzenia zespołów cząstek sadzy nie wykazujących prawidłowej formy kulistej ani charakterystycznego uwarstwienia i odznaczających się wielką kruchością. W obecności zarodków proces w próżni przebiega znacznie szybciej (4-5 min. zamiast 15 min.), otrzymywane granulki mają formę typową i odznaczają się dużą wytrzymałością. Próżnia więc sprzyja granulowaniu, nie wystarcza jednak do granulacji bez zarodków.

Zastosowanie wyższych temperatur przyspiesza proces granulowania. Przy tym samym czasie trwania procesu w wyższej temperaturze powstają większe granulki.

Na zasadzie badań przewodnictwa elektrycznego i obserwacji wchłaniania przez sadzę kropli dostatecznie gęstego oleju mineralnego — stwierdzono anizotropię warstwy sadzy w granulkach.

Równolegle badano granulację sadzy i kaolinu, który zachowuje się analogicznie do sadzy. Siarka, węgiel aktywowany, grafit i tlenek cynku w tych warunkach nie dawały granulek.

Proces granulowania autorzy dzielą na trzy stadia: tworzenie zarodków, formowanie granulek, zwiększanie gęstości granulek.

Najbardziej skomplikowanym procesem jest tworzenie się granulek. Według zdania autorów mechanizm

granulowania ciał sproszkowanych polega na tym, że między oddzielnymi cząstkami ciał w postaci proszków mogą zachodzić oddziaływania energetyczne powodujące powstanie zespołów cząstek. Wyobrażenie to wiąże się z wyobrażeniem o nienasyconych polach sił występujących na powierzchniach cząstek i znajduje potwierdzenie w obrazie mikroskopowym większości proszków, gdzie cząstki proszków tworzą grupy widocznie ze sobą związane. W poszczególnych wypadkach grupy te mogą być ze sobą na tyle ściśle związane, że przy przesypywaniu lub mieszaniu poruszają się razem jako zespoły, a przy ruchu obrotowym w bębnie przyjmują kształt zbliżony do kulistego. Można również (wg zdania autorów) przyjąć, że kontakt i utworzenie silnej więzi między cząstkami sadzy uwarunkowane jest przewycięzeniem pewnego progu energetycznego. Progiem tym mogą być np. cząstki zaabsorbowanych gazów. Do tworzenia zespołów dojdzie tylko wówczas, gdy cząsteczki rozporządzają dostateczną energią kinetyczną do przewyciężenia tej przeszkody. Stąd dodatni wpływ próżni i podwyższonej temperatury. Takie ujęcie mechanizmu granulacji zbliża go całkowicie do powolnej koagulacji zołów.

W przypuszczeniach tych przyjmowano granulowanie bez zarodków. W pewnych warunkach obserwujemy to zjawisko w praktyce. W metodzie badań stosowanej przez autorów zarodki były konieczne. Korzystny wpływ zarodków można wyjaśnić przez ich większą masę oraz mniejszą krzywiznę. Większa masa zarodków prowadzi do silniejszych zderzeń, co powinno sprzyjać przewyciężeniu progu energetycznego oraz spajaniu się cząstek. Mniejsza krzywizna zarodków również powinna powodować łatwiejsze lgnięcia oddzielnych cząstek sadzy do zarodków. Zarodki toczące się między cząstkami sadzy mogą również sprzyjać wywołaniu określonej orientacji tych cząstek, tj. takiej orientacji, która by ułatwiała ich zespalanie. Z faktu, że dłuższe obracanie w bębnie daje granulki o wyższej wytrzymałości, można wnioskować, że zasadniczą przyczyną granulacji jest ściśły kontakt między elementarnymi cząsteczkami. Wytłumaczeniem swoistej budowy warstwy sadzy i jej anizotropii jest, jak przypuszczają autorzy, elipsoidalna budowa cząsteczek sadzy. Wytłumaczeniem może tu być również fakt, że przy obrocie w bębnie na granulki działają głównie siły styczne do powierzchni, co wpływa na zagęszczenie cząsteczek sadzy na powierzchni zarodka. Jednakże działanie tych sił może jednocześnie prowadzić do przesunięć między warstwą wierzchnią, a niższymi i powodować powstawanie szczelin, równoległych do powierzchni, przez co warstwa staje się anizotropowa.

H. S.

ANTYKOROZYJNE WŁASNOŚCI ALUMOHEMICELULOZY

A. P. Antykw, *Zurn. Prikl. Chim.* 25, 39(1952).

Źródłem otrzymywania alumohemicelulozy jest przemysł wiskozowy, gdzie znaczne ilości ługów odpadkowych zawierających 1,8 — 4% hemileulozy dotychczas były nie wykorzystywane.

Alumohemicelulozę — związek chemiczny glinu z hemicelulozą — otrzymujemy przez dodawanie do ługu odpadkowego glinianu sodowego w ilości 0,25 — 0,35% w stosunku do wagi ługu, z którego wyodrębniamy hemicelulozę. Proces prowadzimy w temperaturze 18—20° w ciągu 1—2 minut. Odsączony i dobrze odcisnięty od ługu osad alumohemicelulozy zawiera 16—18% ługu i 10—18% czystej alumohemicelulozy.

Alumohemiceluloza daje duży efekt jako inhibitor przy rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie siarkowym w ilości 0,2—0,95%, przy czym działa o wiele korzystniej niż inne znane inhibitory kwasu siarkowego. Gdy w praktyce dla procesu zachodzącego w aparaturze zawierającej rozcieńczony kwas siarkowy nie ma istotnego znaczenia powstawanie 2—3% siar-

czanów sodowych (powstałych na skutek zobojętnienia zawartego jeszcze w alumohemicelulozie ługu) i gdy dla tegoż procesu bez znaczenia jest również obecność 0,2–0,95% alumohemicelulozy, która zresztą nie odznacza się specjalną reaktywnością, metoda ochrony przed korozją jest prosta i alumohemicelulozę dodaje się bezpośrednio do kwasu siarkowego w ilości podanej wyżej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że efekt działania antykorozyjnego alumohemicelulozy wzrasta, im dłużej żelazo ulegające korozji jest zanurzone w rozcieńczonym kwasie zawierającym alumohemicelulozę. Zjawisko to można najprawdopodobniej wyjaśnić powstawaniem na powierzchni żelaza warstwy ochronnej składającej się z połączenia kompleksowego żelaza i alumohemicelulozy. Związek ten jest nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie siarkowym i tworzy bardziej ścisłą warstwę w miarę dłuższego stękania się żelaza z alumohemicelulozą, zmniejszając jego korozję w rozcieńczonym kwasie siarkowym. W wypadku gdy do kwasu siarkowego zawartego w aparaturze nie można dodawać soli mineralnych (siarczanu sodu), należy alumohemicelulozę oddzielić od tychże soli przed dodaniem jej do kwasu siarkowego. W tym celu należy alumohemicelulozę dokładnie przemycić 40–60% roztworem alkoholu metylowego lub etylowego, przesączyć i wysuszyć w temperaturze 40–45°.

Alumohemiceluloza może znaleźć zastosowanie jako inhibitor korozji w wielu organicznych syntezach zachodzących w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego, np. w procesie metylowania aniliny na dwumetyloanilinę, gdzie rozcieńczony kwas siarkowy stosowany jest jako katalizator. Alumohemicelulozę można również stosować z powodzeniem w przemyśle sztucznego jedwabiu dla ochrony przed korozją maszyn przedziałniczych i aparatury, korozji których nie zapobiega ołowiowanie. W takich i również w wypadkach analogicznych można ochronić powierzchnię żelaza przed korodującym działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego i również tlenu powietrza przez pokrycie ich kwasoodpornymi lakierami zawierającymi 2–5% alumohemicelulozy. W tym celu dodajemy do 50 g kwasoodpornego lakieru izolacyjnego 2–5% przemutej i suchej alumohemicelulozy. Otrzymaną w ten sposób masę rozcieramy w ciągu 10–15 minut i pokrywamy nią blachę żelazną (grubość 0,5 mm) warstwą grubości 0,2–0,3 mm. Powierzchnię pokrytą lakierem suszymy dobę w temperaturze 20–25°, zaś tylko 2 godziny w temperaturze 40–50°.

Blaszki żelazne pokryte samym tylko lakierem izolacyjnym wykazywały zupełne zniszczenie błonki lakieru pod działaniem 10,3–26,3% kwasu siarkowego w temperaturze 26–45° już po upływie 15 godzin. Gdy lakier ten natomiast zawierał 2–5% alumohemicelulozy, warstwa lakieru miejscami tylko się wznosiła, przy czym nie skonstatowano zniszczenia całkowitej jej grubości.

Warstewka rdzy na powierzchni żelaza zmniejsza znacznie działanie alumohemicelulozy jako środka antykorozyjnego w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego lub tlenu powietrza. Należy więc w miarę możliwości z takich powierzchni usuwać rdzę.

Przy rozpuszczaniu alumohemicelulozy w 85% kwasie fosforowym występuje również jej działanie antykorozyjne, mniejsze jednak niż w wypadku kwasu siarkowego.

W środowisku kwasu solnego i azotowego alumohemiceluloza nie wykazuje właściwości antykorozyjnych, gdyż powstająca warstwa ochronna rozpuszcza się w tych kwasach.

P. O.

BADANIA NAD PODNIESIENIEM ZAWARTOŚCI IZOMERU GAMMA W SUROWYM SZEŚCIOCHLOROCYKLOHEKSANIE

W. Langenbeck, H. Fürst, *Chem. Techn.* 4, 247 (1952)

Produkt chlorowania benzenu w obecności światła — surowy sześcioclorocykloheksan stanowi mieszaninę stereoizomerów z przewagą najtrwalszego izomeru α . Poza tym występują izomery: β , δ , γ i dopiero niadawno wyodrębniony izomer ϵ . Średnie próby

techniczne wykazały, że zawartość nietrwałego izomeru γ w surowym sześcioclorocykloheksanie dochodzi zaledwie do 10–12%. Dopiero w latach 1941/42 stwierdzono, że działanie owadobójcze sześcioclorocykloheksanu zależy od zawartości w nim najczynniejszego składnika izomeru γ (gammeksanu) i odtąd rozpoczęły się próby w kierunku podwyższenia jakości produktu przez podniesienie zawartości w nim tego izomeru.

Przeprowadzone w NRD badania mechanizmu reakcji chlorowania benzenu i wpływu na tę reakcję pobocznych reakcji łańcuchowych, jak również próby katalitycznego wywołania reakcji łańcuchowej prowadziły do podwyższenia zawartości γ -izomeru w otrzymanym produkcie oraz do podniesienia ogólnej wydajności sześcioclorocykloheksanu.

Ze względu na to, że stosowanie energicznych środków (jak np. naświetlanie promieniami ultrafioletowymi) powoduje przejście nietrwałego izomeru γ w izomer α , badania należało prowadzić w bardzo łagodnych warunkach. Chlorowano benzen w temperaturze 20°C i naświetlano słabym rozproszonym światłem dziennym, a niekiedy prowadzono proces w zupełnej ciemności. Ponieważ chlorowanie benzenu jest fotokatalizą i zachodzi prawdopodobnie jako reakcja łańcuchowa, a zatem aby umożliwić prowadzenie tej reakcji przy bardzo słabym oświetleniu i otrzymać zarazem wysoką zawartość izomeru γ , przyjęto następujące metody postępowania:

1. Do benzenu dodawano związki, które stanowią dobre rozpuszczalniki chloru i które same ulegają chlorowaniu w reakcji łańcuchowej, a to w przewidywaniu, że poboczna reakcja będzie wpływała na właściwy kierunek reakcji głównej. Do związków tych należały: metan, chlorek metylu, chloroform, etylen, czterochloroetylen oraz siarczek węgla. Badania przeprowadzane przede wszystkim z CS_2 oraz z etylenem wykazały podwojenie szybkości chlorowania benzenu. Wydajność surowego sześcioclorocykloheksanu wzrosła podwójnie w porównaniu z reakcją przeprowadzoną w tych samych warunkach bez dodatków. Natomiast zawartość γ -izomeru nie została wybitnie podwyższona. Analiza wykazała 11–17% gammeksanu. Podobne wyniki dały próby z zastosowaniem chlorku metylenu i chloroformu.

2. Drugą grupę związków dodawanych do reakcji chlorowania stanowiły substancje, które przyspieszają polimeryzację i są zdolne do inicjowania reakcji łańcuchowej. Najczynniejsze okazały się tutaj hydronadtlenek cykloheksenu, hydronadtlenek oksycykloheksylu i czteroizooamylolcyna. Niewielki dodatek tych aktywatorów (0,5–2%) ma tak silny wpływ na reakcję, że może ona zachodzić nawet w kompletnej ciemności, a przy świetle wydajność jej przewyższa wielokrotnie wydajności osiągane bez dodatków.

Jednakże zawartość γ -izomeru, która w tych próbach doszła do 20%, nadal nie była zadowalająca.

3. W dalszym ciągu badacze stosowali równoczesne dodawanie obu rodzajów substancji, zarówno rozpuszczalników jak i aktywatorów. Badania wykazały, że przy jednoczesnym stosowaniu utrzymane zostaje działanie obu rodzajów substancji, przy czym działanie aktywatorów wspiera działanie rozpuszczalników. Wydajność ogólna produktu wzrosła w tych próbach znów dwukrotnie w stosunku do wydajności otrzymanych przy zastosowaniu samych rozpuszczalników.

Co się dotyczy podwyższenia zawartości izomeru γ , to najskuteczniejszy w tym celu okazał się dodatek hydronadtlenku oksycykloheksylu lub czteroizooamylolcyny z rozpuszczalnikami. Ilość izomeru γ w otrzymanym przez autorów produkcie doszła do 25%, co stanowi dwukrotną zawartość tego izomeru w produkcie technicznym. Reakcja nawet w kompletnej ciemności przebiega z taką szybkością, jaką normalnie osiąga tylko przy intensywnym oświetleniu.

H. S.

O KWASIE ALGINOWYM I ALGINIANANACH

wg Chimie et Industrie 65, 793 (1951)

Ze względu na to, że obecnie zostały już pokonane trudności z wyodrębnieniem kwasu alginowego i jego soli w stanie czystym, zainteresowanie alginianami rozszerza się na coraz to inne gałęzie przemysłu. Kwas

alginowy jest składnikiem glonów z rodziny Laminariaceae. Przypuszczalnie występuje on w nich przeważnie w postaci alginianu wapnia, przy czym prawdopodobnie jest związany z innymi składnikami rośliny do chwili, dopóki żyje ona w morzu.

Trudności w oznaczaniu budowy cząsteczki kwasu alginowego zostały pokonane dopiero w ostatnich latach. Jak wiadomo, przez hydrolizę kwasu alginowego otrzymuje się wyłącznie kwas d-manurowy. Stwierdzono obecnie, że kwas alginowy posiada łańcuch mniej lub więcej długi w zależności od stopnia polimeryzacji kwasu d-manuronowego o grupach połączonych wiązaniami glukozydowymi i wzorze ogólnym $(C_6H_{10}O_7)_n$.

W celu wyosobnienia kwasu alginowego, glony przemycywa się najpierw wodą, ażeby usunąć z nich sole mineralne, a następnie traktuje się je węglanem sodu. Z roztworu otrzymanego usuwa się celulozę i substancje barwnikowe przez dekantację, przesączanie, odwirowywanie oraz inne zabiegi, po czym kwas alginowy wytrąca się rozcieńczonym kwasem mineralnym i przerabia na liczne pochodne. Jest to substancja stała pęczniąca w wodzie, zdolna do absorpcji wielokrotnie większej ilości cieczy w stosunku do swego ciężaru nie rozpuszczając się w niej. Całość produktu wyosobnionego z glonów stanowi mieszaninę składającą się z różnych polimerów o dużym zróżnicowaniu ciężarów cząsteczkowych, przy czym co najmniej 5% tej mieszaniny stanowią kwasy rozpuszczalne w wodzie, tak że wydajność produktu nigdy nie wynosi więcej niż 95%.

Poza tym długie łańcuchy cząsteczki kwasu alginowego ulegają spontanicznej degradacji na zimno powoli, natomiast na gorąco szybko. Obecność śladów kwasów mineralnych przyspiesza depolimeryzację. Kwas alginowy jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i może być odwodniony oraz oczyszczony, zwłaszcza przez przemycanie alkoholem. Jego stała dysocjacji $K = 20 \cdot 10^{-5}$.

Udało się w ostatnim czasie wytworzyć alginian glikolu sposobem, który znalazł zastosowanie w skali przemysłowej. Alginian glikolu daje roztwory o dużej lepkości, trwałe w obecności mocnych kwasów i większości roztworów soli metali ciężkich.

Proponowano wykorzystać kwas alginowy jako materiał wyjściowy do wytwarzania substancji plastycznej podobnej do galalitu, jednak nie osiągnięto wyników korzystnych. Ostatnio wytworzono z niego w Anglii przezroczyste błony w arkuszach.

Kwas alginowy tworzy sole z różnymi kationami. Alginiany potasowców jak również i alginian magnezu są rozpuszczalne w wodzie. Alginiany innych metali są nierozpuszczalne w wodzie. Roztwory wodne alginianów potasowców dają z gliceryną mieszaniny, które znajdują dość liczne zastosowania w przemyśle.

Najważniejszą solą kwasu alginowego jest alginian sodu. Wytwarza się go w stanie suchym w postaci drobnych granulek oraz proszku o różnym stanie rozdrobnienia. Produkt ten zachowuje w zwykłej temperaturze równowagę higrometryczną, nie tworząc określonych wodnianów. Przy zawartości 15–20% wody stanowi syplki proszek.

Alginian sodu rozpuszcza się łatwo w zimnej wodzie dając nadzwyczaj lepkie roztwory. Lepkość roztworu 1% w temperaturze 20°C można zmieniać (przez zmianę pH) od wartości wynoszącej 10 centipoisów do więcej niż 5000 centipoisów, w zależności od wymagań przemysłu. Lepkość roztworu alginianu wzrasta bardzo szybko w miarę wzrostu jego koncentracji.

Alginian sodu jest związkiem wysokopolimeryzowanym, którego cząsteczka posiada łańcuch bardzo rozwinięty, a poza tym jest elektrolitem, którego dysocjacja w roztworze rozcieńczonym jeszcze bardziej komplikuje określenie zachodzących zjawisk i utrudnia ich badanie.

Średni ciężar cząsteczkowy alginianu wynosi więcej niż 100.000 odpowiadając stopniowi polimeryzacji większemu niż 250.

Pod wpływem roztworów alkalicznych wiązania boczne łańcuchów kwasu alginowego pękają i kwas rozpuszcza się zanim zostanie zobojętniony. Alginiany

handlowe zawierają więc wolne grupy kwasowe, które nie stanowią przeszkody w większości przypadków przy ich zastosowaniu.

Obecność grup kwasowych wpływa na lepkość produktu, która wzrasta w miarę zmniejszania się wartości pH. Produkt przejawia skłonność do galaretowacenia.

Słabe kwasy, takie jak kwas octowy lub galusowy nie wytrącają osadu z roztworu alginianu, natomiast mocne kwasy, jak kwas siarkowy, solny, azotowy (powodujące na obniżenie wartości pH poniżej 2,5), powodują wydzielenie kwasu alginowego zatrzymującego przy tym zawsze znaczną ilość wody, zmienną w zależności od wartości pH.

Galaretowate roztwory alginianu pod wpływem małej ilości roztworów zasad stają się ciekłe. Działanie to powodują roztwory węglanów potasowców i amoniaku.

Roztwór wodorotlenku sodu działa odmiennie i skomplikowanie, mianowicie powoduje zagęszczenie i zesłalenie roztworów alginianu o stężeniu powyżej 2%.

Alginian sodu jest rozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach soli potasowców. Stężone roztwory tych soli, dodane w dużym nadmiarze zagęszczają, a nawet wytrącają alginian. Stosując roztwór alginianu w przemyśle włókienniczym jako apreturę, można więc dodawać do niego znaczne ilości siarczanu sodu i magnezu, których cząstki zostają otoczone cząstkami alginianu i utrwalone na włóknach.

Roztwory soli metali dwu i trójwartościowych (z wyjątkiem soli magnezu) tworzą z alginianami potasowców przez reakcję podwójnej wymiany alginiany nierozpuszczalne, przy czym zachodzi całkowite zesłalenie produktu. Dodatek bardzo rozcieńczonych roztworów soli tych metali powoduje zwiększenie lepkości produktu. Dlatego w przemyśle stosujemy roztwory alginianów do zwiększania lepkości produktów.

Korzystnie jest utrzymywać emulsje lub zawiesiny przez dodatek małej ilości alginianu wspomnianych metali.

Roztwory alginianu sodu przechowywane w ciągu pewnego czasu powinny być stabilizowane przez dodatek substancji przeciwfermentacyjnych, np. 2 lub 3‰ roztworu aldehydu mrówkowego. Stabilizacja ta nie wpływa na zmianę lepkości. Alginian sodu, zarówno w stanie czystym, jak i w roztworze ulega degradacji pod wpływem ogrzewania. Silne środki utleniające, np. woda utleniona, podchloryny powodują jego depolimeryzację, przy czym wiązania glukozydowe pękają, co nie znajduje zadowalającego uzasadnienia teoretycznego, podobnie jak w przypadku celulozy.

Alginian sodu może służyć jako domieszka dla poprawy własności takich substancji, jak np. gumy arabskiej, tragakanty, kazeiny, dekstryny, skrobi, metylcelulozy, żywicy i naftenianu sodu itd. Koloid ten jest bardzo aktywny i zdolny w bardzo małych ilościach do tworzenia roztworów o dużej lepkości, roztworów zagęszczających, emulgujących, stabilizujących zawiesiny i pyły, których właściwości można modyfikować prawie dowolnie. Znajduje więc szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym do apretury i klejenia, w przemyśle garbarskim, metalurgicznym, perfumeryjno-kosmetycznym, przy wytwarzaniu wyrobów emaliowanych, elektrod, emulsji smołowych służących do budowy dróg itd. Znaczną ilość alginianu o dużym stopniu czystości zużywa również przemysł spożywczy. Alginiany amonu i potasu mają małe zastosowanie przemysłowe.

Trudniejszy do wytwarzania alginian magnezu nie znalazł dotychczas zastosowania przemysłowego i stanowi ciekawe zagadnienie pod względem chemicznym.

Zainteresowanie nierozpuszczalnymi alginianami wzrosło zaledwie przed paru laty. Znalazły one zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu tekstylnego, spożywczego, do wyrobu farb artystycznych, protez dentystycznych oraz w chirurgii.

Alginiany metali, będące produktami wysoko spoli-meryzowanymi, można otrzymywać w stanie suchym w dużych blokach bardzo twardych i o dużej wytrzymałości mechanicznej. Są one niepalne i posiadają dobre właściwości izolacyjne. Zanurzone w wodzie

podjęte zobowiązania dla uczczenia Programu Frontu Narodowego i XIX Zjazdu WKP(b).

Obszerniejsze omówienie II Kongresu Inżynierów i Techników podamy w następnym numerze naszego czasopisma.

ODPRAWA KIEROWNIKÓW SEKCJI WYNALEZCZOŚCI MPChem.

W dniu 19.IX. br. odbyła się w Gliwicach w Centralnym Zarządzie Przemysłu Barwników i Półproduktów odprawa kierowników Sekcji Wynalazczości Pracowniczej resortu p. chem. przy udziale przedstawicieli Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego i Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Odprawie przewodniczył przedstawiciel Departamentu Techniki Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

Wyniki przebiegu ruchu wynalazczego w m-cu sierpniu przedstawione są na załączonej tablicy:

L. p.	Nazwa jednostki	Ilość projekt. zgłoszon.	Z tego zgł. przez bryg. rob.-inż.	Ilość proj. przyjęt. do wykorzyst.	Ilość proj. pozostaj. w załatw.	Przewid. oszczęd. w stos. roczn. z proj. przyjęt. do wykorz.
1	C. Z. P. Nieorgan.	61	—	49	65	3.287.949
2	C. Z. P. K. S. i N. F.	41	—	21	66	63.254
3	C. Z. P. Barwn. i Półpr.	39	—	21	99	14.170
4	C. Z. P. Synt. Chem.	380	2	181	402	4.159.603
5	C. Z. P. Gumowego	68	—	36	209	97.322
6	C. Z. P. Wł. Szt.	48	2	28	228	769.366
7	C. Z. P. Papiern.	110	17	56	178	1.236.408
8	C. Z. Bud. Z. Chem.	44	1	7	52	23.473
9	Z. P. Gaz. Techn.	8	—	6	13	79.130
10	Inne przemysły	78	—	23	168	947.625
Ogółem w resorcie		877	22	428	1480	10.678.300

Analiza poszczególnych Centralnych Zarządów wykazuje duże dysproporcje w przebiegu ruchu wynalazczego, co dowodzi żywołowości tego ruchu i braku dostatecznego panowania nad nim komórek wynalazczości.

Bardzo poważnym czynnikiem hamowania ruchu są cyfry wskazujące ilość projektów niezrealizowanych. Na przedłużanie cyklu załatwienia projektów ma decydujący wpływ niedostateczna praca klubów techniki i Racjonalizacji, które nie otaczają racjonalizatorów właściwą opieką i dużą część projektów zgłaszana jest w niedostatecznym opracowaniu, następcząc trudności w zlikwidowaniu projektu przez komisję oraz opóźniając realizację.

Po omówieniu poważnych niedociągnięć i braków w pracy komórek wynalazczości wszyscy uczestnicy odprawy podjęli zobowiązanie dla uczczenia powstania Frontu Narodowego i XIX Zjazdu WKP(b), zmniejszenia zaległości w załatwianiu projektów o 50%, przeprowadzenia we wszystkich zakładach pracy rewizji tematyki dla racjonalizatorów, uaktywnienia pracy K.T.i.R. przez ścisłą współpracę oraz udzielenia pomocy istniejącym brygadam robotniczo - inżynierskim i organizowania nowych brygad.

WYMIANA DOŚWIADCZEŃ

Zastosowanie kwasu azotowego technicznego do produkcji katalizatora do syntezy metanolu

Z uwagi na wysoką wrażliwość na zanieczyszczenia katalizatora miedziowo - cynkowo - glinowego do syntezy metanolu, w przepisach dotyczących produkcji

katalizatora przewidziane było stosowanie tylko chemicznie czystego kwasu azotowego.

Dążąc do obniżenia kosztów produkcji, zbadano możliwość zastąpienia HNO_3 chemicznie czystego — technicznym. Z zanieczyszczeń występujących w HNO_3 technicznym brano pod uwagę żelazo i chlor. Żelazo z kwasu przechodzi do katalizatora w całości, chlorki zaś mogą w pewnych warunkach przyspieszać korozję aparatury.

Jak stwierdzono na podstawie przeprowadzonych prób i obserwacji, przy zastosowaniu technicznego kwasu azotowego zawartość żelaza w katalizatorze wzrasta o 0,002 — 0,003% przy ogólnej zawartości 0,01 — 0,015%, niekorzystny zaś wpływ żelaza na aktywność katalizatora uwidocznił się dopiero przy zawartości powyżej 0,02% Fe. Zawartość chlorków w kwasie azotowym technicznym jest również tego rzędu, że wyklucza to obawę przyspieszenia korozji aparatury. Na podstawie pozytywnych wyników prób stosuje się obecnie do produkcji wymienionego katalizatora tylko kwas azotowy techniczny. Autor usprawnienia Jan Zygałło — Zakłady Chemiczne „Mościce”.

Wytrawiacz oszczędnościowy

Do produkcji wytrawiaczy stosowano u nas surowce deficytowe lub surowce pochodzenia zagranicznego.

Nowa receptura według pomysłu racjonalizatorskiego oparta jest na surowcach łatwo dostępnych w kraju i eliminuje stosowanie surowców zagranicznych bez uszczerbku dla jakości towaru.

Receptura:

1.	ług posulfitowy 38° Be	72%
2.	klej ziemniaczany LCT	6 „
3.	naftalen w proszku	6 „
4.	tiomocznik	6 „
5.	woda zwykła	10 „
		100%

Przemysł metalowy stosuje do wytrawiania żelaza (blach, drutu i szeregu innych profili) kwas siarkowy lub kwas solny. Te kwasy działają nie tylko na tlenki żelaza lecz również na metaliczne żelazo powodując jego ubytek. Poza tym podczas wytrawiania żelaza wydzielają się wyziewy i opary szkodliwe dla zdrowia robotników.

Udoskonalony wytrawiacz oszczędnościowy jest płynem, który dodaje się do kwasu siarkowego i solnego.

W tej postaci wykazuje on następujące zalety:

- zmniejsza ilość kwasów,
- tamuje szkodliwą działalność kwasów na żelazo metaliczne,
- zabezpiecza materiał przed ewent. pogorszeniem jakości (kruchość),
- tamuje wyziewy szkodliwe dla zdrowia robotników.

Sposób użycia: 1,5 kg wytrawiacza R 31 rozpuszcza się w jednym wiadrze gorącej wody i wlewa się mieszaninę do 15% kwasu siarkowego.

Temperatura procesu około 60°C.

Autor usprawnienia dr Józef Marek — Śląskie Zakłady Chemiczne w Katowicach.

Odkwaszanie chlorobenzenu za pomocą mleka wapiennego

Surowy chlorobenzen zawiera pewną ilość rozpuszczonego chlorowodoru powstającego podczas reakcji chlorowania benzenu. Chlorowódor ten należy zobojętnić, aby uniknąć korozji aparatury destylacyjnej podczas rektyfikacji.

Dotychczas reakcję zobojętnienia przeprowadzano za pomocą roztworu wodorotlenku sodu.

Po przeprowadzeniu szeregu prób wodorotlenek sodu zastąpiono w myśl usprawnienia szlamem pokarbidowym, który w zakładzie jest produktem ubocznym. Mleko wapienne (szlam pokarbidowy) nadaje się do odkwaszania chlorobenzenu, przy czym posiada tę dodatkową cechę, że nie powoduje korozji wyłożenia ołowianego odkwaszalnika.

Jedna tona chlorobenzenu surowego zawiera przeciętnie 20 — 40 kg HCl.

Do zobojętnienia tej ilości HCl używa się 160 litrów 25% mleka wapiennego. Odpowiednią ilość mleka wapiennego odmierza się w istniejącym dozowniku NaOH. Bieg czynności związanych z odkwaszaniem pozostaje po usprawnieniu niezmieniony.

Usprawnienie wymaga doprowadzenia rurociągu szlamowego do istniejącego dozownika NaOH oraz zmiany przewodu od dozowacza do odkwaszalnika ze względu na inną konsystencję szlamu.

Autor usprawnienia — Zdzisław Niznik — zakłady Chemiczne „Oświęcim”.

Zwiększenie przepuszczalności bibuły filtracyjnej

Produkowana w kraju bibuła filtracyjna jest mało przepuszczalna i sączenie brzezki słodowej trwa zbyt długo. W rezultacie zmienia się barwa i ekstrakt brzezki słodowej a wyniki badań laboratoryjnych są niedokładne.

Dla zwiększenia przepuszczalności wkłada się arkusze bibuły filtracyjnej do płaskiego naczynia szklanego lub porcelanowego i wlewa się 3-procentowy roztwór ługu sodowego w takiej ilości, żeby arkusze były całkowicie zanurzone w płynie. Kąpiel trwa 5 minut, po czym zlewa się płyn, a bibułę przemycia się zwykłą wodą tak długo, aż kropla 1-procentowego roztworu fenoloftaleiny przestanie dawać zabarwienie charakterystyczne dla środowiska alkalicznego. Wtedy bibułę przemycia się wodą destylowaną i suszy.

Tak przygotowana bibuła skraca czas sączenia trzykrotnie, nie ustępując bibule filtracyjnej importowanej.

Autor udoskonalenia Estera Gutlejzer — Wrocławskie Zakłady Piwowarsko - Słodownicze — Przedsiębiorstwo Państwowe we Wrocławiu.

KRONIKA ZAGRANICZNA

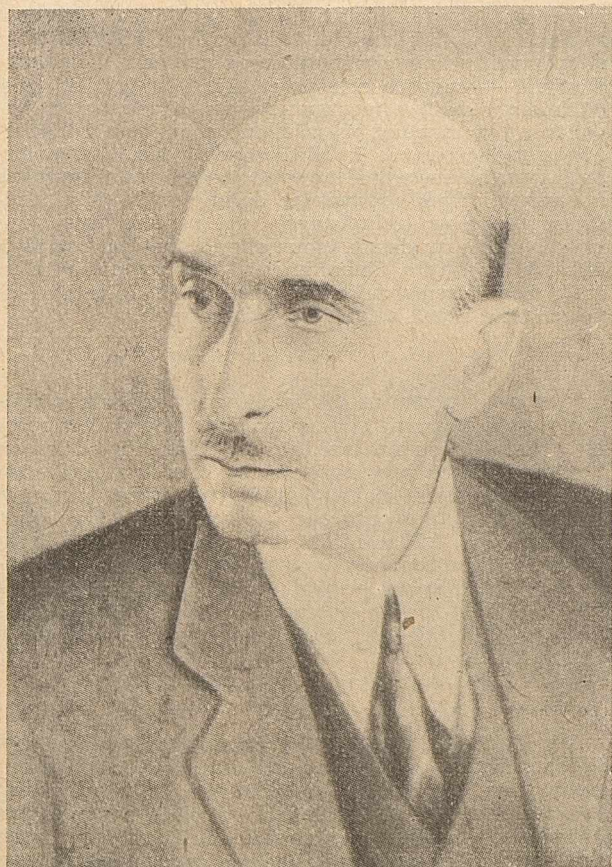
W roku bieżącym zmarł wybitny chemik-analityk radziecki W. I. Lisicyn, kierownik chemicznego laboratorium analitycznego Wszechzwiązkowego Instytutu Surowców Mineralnych.

W. I. Lisicyn urodził się w r. 1886 w rodzinie chłopskiej. W młodości prześladowany przez rządy carskie za działalność rewolucyjną, pomimo poparcia ze stro-

ny profesury z prof. N. D. Zielińskim na czele, nie mógł pozostać na stanowisku przy Uniwersytecie Moskiewskim. Zmuszony był pracować jak chemik po różnych laboratoriach Moskwy, Leningradu i prowincji. Po przebyciu gruźlicy, która zmusiła go do porzucenia miasta i dwunastoletniej pracy we wsi rodzinnej, Lisicyn obejmuje w r. 1931 kierownictwo laboratorium analitycznego Instytutu Mineralogii Stosowanej (obecnie Wszechzwiązkowego Instytutu Surowców Mineralnych) i pozostaje na tym stanowisku do dnia śmierci. Zakład pod kierunkiem tego wybitnego badacza i organizatora staje się jednym z najwyższej postawionych zakładów analitycznych w ZSRR, przeprowadza najpoważniejsze analizy arbitrażowe, paszportyzację znormalizowanych wzorców. Dzięki stworzeniu przez Lisicyna silnego kolektywu badawczo-wykonawczego prowadzi się tam również poważne prace badawcze. W. I. Lisicyn wychował kadry chemików-analityków, z których wielu zostało profesorami i doktorami nauk. Zakład jego uznano za najpoważniejszą szkołę analityczną w ZSRR i za ośrodek myśli naukowej w chemii analitycznej. Stałą troską Lisicyna było rozszerzanie sieci laboratoriów okręgowych na całym terenie ZSRR i dostarczanie dla tych zakładów wyszkolonych kadr. Jako człowieka cechował W. I. Lisicyn braterski stosunek do wszystkich, którzy zwracali się do niego po radę, gotowość niesienia pomocy każdemu, kto jej potrzebował. Zaslugi jego zostały docenione przez Rząd ZSRR, który obdarzył Lisicyna szeregiem nagród państwowych i przez naród radziecki, który zdaje sobie w pełni sprawę ze straty, jaką poniósł przez przedwczesną śmierć tego wybitnego chemika.

* * *

Naród radziecki obchodził niedawno stuletnią rocznicę urodzin chemika rosyjskiego A. N. Wyszniegradskiego, ucznia A. M. Butlerowa, który całe życie poświęcił badaniom w dziedzinie chemii organicznej w oparciu o wypracowaną przez Butlerowa teorię budowy związków organicznych. Jednym z zasadniczych następstw teorii Butlerowa było stworzenie nauki o izomerii związków organicznych. Wyszniegradski przeprowadził w tej dziedzinie liczne owocne badania. Do najcenniejszych z innych jego prac należą badania



mało wówczas znanej grupy związków — alkaloidów. Pracując nad syntezą alkaloidów grupy chinoliny Wyszniegradski dokonał bardzo ważnego dla rozwoju chemii teoretycznej i preparatywnej odkrycia — wypracował nową metodę redukcji związków organicznych stosując sód w roztworze alkoholowym (w r. 1879). Ponieważ rodacy Wyszniegradskiego nie zrozumieli znaczenia tego odkrycia, w r. 1884 A. Ladenburg przypisał sobie tę reakcję i nawet w ojczystym kraju zapomniano o tym, że Wyszniegradski był pierwszym twórcą metody, którą posługiwali się nadal i wspominali o niej w literaturze tacy chemicy, jak Czugaiew, Namiotkin, Markownikow, Zieliński i in.

* * *

Rozpoczęte z inicjatywy przodowników w zakładach pracy w ZSRR socjalistyczne współzawodnictwo na cześć XIX Zjazdu WKP(b) przypadającego na dn. 5.X.52 przyczyni się w znacznym stopniu do przedterminowego wykonania piątego planu 5-letniego. Czwarła pięcioletka zakładała, że w ostatnim jej roku całkowita produkcja przemysłowa ZSRR wzrośnie o 48% w stosunku do r. 1940, faktycznie zaś produkcja z r. 1950 przewyższyła poziom z r. 1940 o 73%. Ten plan pięcioletni wykonano w ciągu 4 lat i 3 miesięcy. W obecnej pięcioletce wzrost produkcji w r. 1955 wyniesie w porównaniu z r. 1950: w surowce żelaznej — 76%, w stali — 62%, w walcowniach — 64%, w wydobyciu węgla — 43%, w wydobyciu ropy naftowej — 85%, w produkcji energii elektrycznej — 80%. Ogłoszony projekt dyktów dla XIX Zjazdu WKP(b) określa niezwykle wysokie tempo wzrostu produkcji w metalurgii, górnictwie, przemyśle chemicznym, lotnictwie, przemyśle budowlanym oraz dalszą rozbudowę środków transportu.

* * *

Jak donosi „Prawda“, w Chińskiej Republice Ludowej zasięg poszukiwań geologicznych ropy naftowej wzrósł w roku bieżącym 2½-krotnie w porównaniu z najwyższymi wskaźnikami z lat bezpośrednio po oswojeniu. Wzrosło również wydajnie wydobycie nafty, a produkcja benzyny (razem z przerobem nafty importowanej) wzrosła siedmiokrotnie dzięki dobremu wyposażeniu przemysłu w maszyny i urządzenia otrzymane od bratnich krajów ZSRR, Czechosłowacji i NRD. Rozwinęło się na wielką skalę socjalistyczne współzawodnictwo w walce o podniesienie produkcji i o oszczędność. Przyniosło ono w r. 1948 180 milionów ju. oszczędności, w r. 1952 toczy się walka o osiągnięcie 300 milionów ju. oszczędności. W r. 1952 koszt własny benzyny spadł w stosunku do r. 1951 o 20%. Dużą rolę w realizacji tych osiągnięć odegrała pomoc fachowców radzieckich. W r. 1953 wydobycie ropy naftowej wzrosło czterokrotnie w stosunku do r. 1952. Rosną również w przyspieszonym tempie kadry wykwalifikowanych naftarzy. W r. b. chiński przemysł naftowy otrzymał ok. 300 specjalistów naftarzy z wyższym wykształceniem.

* * *

Punkt ciężkości niemieckiego przemysłu farmaceutycznego leżał na zachodzie. W NRD pozostały po wojnie tylko dwa poważnie uszkodzone przez działania wojenne zakłady (Heyden w Dreźnie i Schering — Berlin/Adlershof). Po r. 1945 musiała więc NRD opierać się w przemyśle farmaceutycznym na imporcie z Niemiec Zachodnich. Szybko zrozumiano jednak konieczność odbudowy i rozbudowy przemysłu farmaceutycznego, związanej zresztą z rozwojem przemysłu chemicznego (kwasu siarkowego, ługu sodowego, sody itp.). Postępy osiągnięto już w okresie planu dwuletniego. Od r. 1949 VVB Alcid Fahlenberg List w Magdeburgu produkuje „Neo-Arsoluin“ identyczny z salwarsanem. Od r. 1947 produkcja penicyliny pokrywa zapotrzebowanie kraju. Importowaną nowokainę zastąpiono przez „Jenacain“, wyprodukowano „Tebeton“ identyczny z importowanym środkiem „Conteben“, „Dehydriadol“ — nowoczesny lek stosowany przy zaburzeniach obiegu krwi, „Coroitol“ — identyczny z koraminą, „Pentadrin“ — zastępujący sympatol i „Deu-

mcard“ identyczny z kardiazolem. Poza tym rozpoczęto produkcję morfiny z makówek, produkcję syntetycznej efedryny i witaminy D₂. W ramach planu 5-letniego przewiduje się rozwój produkcji antybiotyków, hormonów i witamin, rozszerzenie produkcji kwasu salicylowego, fabrykacji pochodnych morfiny (kodeina) itd. Dotychczas jeszcze produkcja insuliny pokrywa tylko 1/3 zapotrzebowania kraju, trzeba również nadal importować streptomycynę i inne antybiotyki (poza penicyliną), pewne wysokowartościowe sulfamidy (względnie półfabrykaty do ich produkcji), środki nasenne, hormony, niektóre środki kontrastowe do zdjęć rentgenowskich oraz niektóre czyste chemikalia do analiz.

* * *

W kombinacie elektrochemicznym Bitterfeld w NRD wyprodukowano ostatnio iguryt o wiele przewyższający pod względem własności antykorozyjnych i odporności na temperaturę poprzednio produkowane tworzywo. Nowy produkt posiadający wszystkie dodatkowe cechy produktu poprzedniego okazał się odpornym na: chlor gazowy, HCl w stanie gazowym i ciekłym, kwas solny we wszystkich stężeniach, rozcieńczony i stężony H₂SO₄ do temperatury 100°C, ługi bielące, wodny roztwór kwasu chromowego, w ograniczonym stopniu również na mieszaniny chromianów i H₂SO₄ oraz HNO₃ w różnym stopniu rozcieńczenia i przy różnych temperaturach. Poza tym ta nowa postać igurytu wytrzymuje działanie gazowego HF oraz wrzących ługów alkalicznych o różnych stężeniach. Podczas gdy dotychczas produkowany iguryt wykazywał odporność na temperaturę do 185°C, a analogiczne tworzywo wyprodukowane z grafitu w USA — do 170°C, granicę wytrzymałości dla ulepszonego igurytu stanowi temperatura 300°C. Nowe to tworzywo jest obecnie wprowadzane w NRD do użytku w szeregu zakładów przemysłowych zwłaszcza tam, gdzie chodzi o zaoszczędzenie deficytowego ołowiu.

* * *

W początku r. b. uruchomiono w Rostock (NRD) Badawczy Instytut Katalizy o działach: organicznym i nieorganicznym. Instytut ma prowadzić badania zasadnicze w dziedzinie katalizatorów i katalizatorów mieszanych oraz we współpracy z zakładami przemysłowymi — badania zależności czynności katalitycznej od budowy związków organicznych. Przedmiotem badań ma być również wyjaśnienie chemizmu i mechanizmu jednorodnych katalitycznych reakcji organicznych, przygotowywanie nowych reakcji katalitycznych dla otrzymywania związków organicznych jako podstawy procesów technicznych (np. synteza tłuszczów) oraz badania w dziale biokatalizy. Instytut znajduje się obok Instytutu Chemicznego Uniwersytetu w Rostock, dzięki czemu mogą one uzupełniać się wzajemnie personalnie i pod względem technicznym.

* * *

Rumuński przemysł farmaceutyczny w celu wyeliminowania importu stale powiększa asortyment produkowanych środków leczniczych. W asortymencie tym występuje DMP w zastrzykach — środek przeciw zatruciom metalami ciężkimi (ołów, rtęć, arsen), trzy nowe środki organoterapeutyczne: „Placentid“, „Placentol“ i „Conectin“, „Placentid“ daje dobre wyniki przy astmie i chronicznym reumatyzmie, „Placentol“ stosuje się w określonych wypadkach do tamowania krwotoków. Wśród innych nowych środków farmaceutycznych znajdują się leki stosowane przy angina pectoris i arteriosklerozie.

* * *

Jak podaje „Chemicky Prumysl“ zastosowano w Czechosłowacji żywyce formaldehydowe do otrzymywania tzw. drewna bakelizowanego (utwardzonego drewna miękkiego). Z drewna miękkiego usuwa się powietrze i wodę z przestrzeni międzykomórkowych i wprowadza się na ich miejsce żywyce formaldehydowe. Jeśli drewno zawiera pewne żywyce naturalne, trzeba

je uprzednio usunąć przy pomocy organicznych rozpuszczalników. Suszone na powietrzu drzewo o przeciętnej wilgotności 10% suszone jest w dalszym ciągu w suszarkach próżniowych. Celowe jest przeprowadzanie suszenia i impregnacji w jednej operacji w odpowiednio skonstruowanej aparaturze. W zależności od temperatury i próżni suszenie drewna trwa 2—6 godzin. Żywica impregnująca (najczęściej kondensaty fenoloformaldehadowe i krezoloformaldehadowe) wprowadzana jest do przestrzeni międzykomórkowych opróżnionych przez powietrze i wilgoć. W dalszym ciągu ogrzewanie do 150—170°C powoduje hartowanie żywicy; do tego ogrzewania stosuje się najczęściej prądy wysokiej częstotliwości. Polerowanie drewna bakelizowanego daje trwałe silnie błyszczące powierzchnie, nie wymagające żadnej dalszej obróbki. Przez dodatek barwnika do żywic można w ten sposób otrzymać powierzchnie o rozmaitych zabarwieniach.

* * *

Z racji stwierdzenia dodatniego wpływu wywieranego przez fluor na konserwację zębów i ochronę ich przed próchnicą, prasa zagraniczna przyniosła ostatnio liczne wiadomości o wprowadzaniu fluorowania wody miejskiej. Obecnie, na razie na zwierzętach, prowadzone są badania nad inną metodą zapewnienia ko-

niecznego dla ochrony zębów fluoru, a mianowicie obserwuje się skutki stosowania fluorowanej soli kuchennej. Stosowanie soli fluorowanej jest dogodniejsze z punktu widzenia ekonomicznego, gdyż unika się kosztownego procesu fluorowania całej dostarczanej wody. Sól fluorowana może być stosowana wybiórczo tylko w poszczególnych wypadkach. Unika się także niebezpieczeństwa, które (choć nie dowiedzione) podkreślane jest jednak przez niektórych badaczy, że zdrowie ludzi pijących więcej wody może ucierpieć skutkiem przedozowania fluorów. Wobec tego, że mamy już w użyciu sól jodowaną, wprowadzenie soli fluorowanej nie stanowi kroku rewolucyjnego.

* * *

Najnowsze badania wykazały, że antybiotyki poza normalnym stosowaniem do zwalczania infekcji są bardzo skuteczne przy leczeniu ciężkich oparzeń. Dłuższe podawanie antybiotyków zapobiega infekcji ran po oparzeniach i sprzyja porastaniu nowej skóry na ciężko poparzonych częściach ciała. W wypadkach oparzeń ciężkich pacjent otrzymuje w ciągu około 3 tygodni 2—3 dziennie zastrzyki domięśniowe penicyliny ze streptomycyną produkowanych w postaci leku kombinowanego (Combiotic).

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

POLSKA LITERATURA KOKSOCHEMICZNA W PIERWSZYM PÓŁROCZU ROKU 1952.

W. Kijewski

W roku bieżącym notujemy dalsze pozycje literatury z dziedziny koksochemii:

Nakładem PWT Katowice ukazało się tłumaczenie znanej książki radzieckiej I. M. Chanina i W. W. Juszyńska pt. „Bilans materiałowy i bilans cieplny pieców koksowniczych”. Podręcznik przetłumaczył i opracował inż. Józef Harwat. Książka zawiera szereg wiadomości niezbędnych do opracowania bilansu materiałowego i cieplnego dla różnych typów pieców koksowniczych i dlatego stanowi cenną pomoc dla personelu inżynieryjno-technicznego koksowni. Tłumacz uzupełnił książkę szeregiem wiadomości dotyczących bilansów pieców koksowniczych dla ładunku ubijanego.

Również wydana przez PWT Katowice ukazała się broszura dr B. Rogi i mgr inż. Ihnatowicza — „Badanie zdolności spiekania węgla”. Jest to mała rozprawka naukowa. Autorzy omawiają zjawisko spiekania węgla jako jego istotną cechę dla procesu odgazowania węgla, jak również jako jedną z podstawowych dla wszystkich klasyfikacji węgla.

Nakładem PWT Warszawa wydano tłumaczenie z języka czeskiego książki prof. Riedla pt. „Urządzenia i ruch gazowni”. Tłumaczenia dokonali mgr inż. A. Czapliska i mgr inż. Obidowicz. Książka jest obszerną technologią palnych gazów węglowych oraz daje szereg wiadomości praktycznych dla ruchu zakładu gazowego, przez co jest doskonałym poradnikiem dla kierowniczego personelu technicznego gazowni.

W dziale książek przeznaczonych dla wykwalifikowanych robotników i niższego dozoru technicznego koksowni jako pierwsze z projektowanego cyklu ukazały się dwie prace: dr J. Nadziakiewicza — „Przygotowanie wsadu węglowego do pieców koksowni-

czych” i mgr inż. T. Kozłowskiego — „Piece koksownicze i ich obsługa”.

Co do publikacji koksochemicznych ogłoszonych w polskich periodykach, z prac Głównego Instytutu Górnictwa ukazały się jako sprawozdania z oryginalnych prac następujące komunikaty:

1. Dr inż. J. Nadziakiewicz i mgr inż. A. Kijewski — „Badanie przebiegu odgazowania węgla w czasie koksowania”, Komunikat nr 85.
2. Inż. W. Lewandowski i mgr inż. J. Warmużiński — „Niektóre zastosowania mialu półkoksowego”, Komunikat nr 110.
3. Dr T. Ślebodziński i A. Świeca — „Przeróbka niektórych składników smoły węglowej”, Komunikat nr 106.
4. Mgr inż. S. Tertli, mgr R. Zieleniewski i J. Grudzień — „Analiza techniczna prąsmoły z utworów sapropelowych”, Komunikat nr 111.
5. Mgr inż. J. Warmużiński — „Wpływ kwasu solnego na wydajność i niektóre własności bituminiów z węgla brunatnego”, Komunikat nr 116.

W czasopiśmie naukowo-technicznych opublikowano ogółem 19 artykułów, z tego:

w „Gazie, Wodzie i Technice Sanitarnej” — 9, w „Gospodarce Górnictwa” — 4, w „Przeglądzie Górniczym” — 6.

Z WYDAWNICTW PRZEMYSŁU GUMOWEGO

F. F. Koszieliw — *Technologia rieżyny*.

Goschimizdat 1951 r. Moskwa — Leningrad, str. 500.

W książce omówione są: surowce przemysłu gumowego, procesy technologiczne produkcji gumy, zasadnicze maszyny, podstawy teoretyczne procesów technologicznych i zasady receptury mieszanek gumowych dla ważniejszych wyrobów.

Książka przeznaczona jest dla studentów wydziałów technologiczno-chemicznych wyższych uczelni, a także inżynierów i techników przemysłu gumowego i pokrewnych.

J. F. Liubaszewski, L. G. Margulis, B. Ja. Niesiełowski — Technologie szlutowe produkcji.

Goschimizdat 1951 r. Leningrad — Moskwa 1951 r. str. 485.

W książce szczegółowo omówione są procesy technologiczne przemysłu oponiarskiego, przy czym większą uwagę zwrócono na naświetlenie nowych metod pracy stosowanych w przemyśle radzieckim. Poza tym przytoczone są dane dotyczące metod badań opon i podstawowe wytyczne do ich projektowania.

Książka przeznaczona jest dla personelu inżynierów i techników przemysłu gumowego i motoryzacyjnego; może służyć również jako podręcznik dla studentów szkół wyższych i uczniów szkół zawodowych typu licealnego.

B. A. Dogadkin — Chemia i fizyka kauczuka.

Goschimizdat Moskwa — Leningrad 1947 r. str. 421.

W książce omówiono własności chemiczne i fizyczne kauczków: naturalnych i syntetycznych, jak również wyjaśniono zjawiska fizykochemiczne występujące w technologii kauczków i gum. Książka ma charakter podręcznika dla wyższych szkół technicznych.

W. A. Liepietow — Produkcja rzeźninowych technicznych izolek.

Goschimizdat Moskwa — Leningrad 1947, str. 374.

W książce omówione zostały metody produkcji i badania gumowych wyrobów technicznych oraz podano wytyczne stosowania ważniejszych z nich.

Zwrócono uwagę na tkaniny używane w produkcji gumowych wyrobów technicznych, konstrukcję form wulkanizacyjnych oraz podano dane dla obliczenia pasów pędnych i wężów.

Książka może być wysoce pożyteczną dla szerokich kół pracowników inżynierów i techników przemysłu gumowego.

G. Sz. Jzraelit — Mechaniczne badania rzeźnin i kauczuka.

Goschimizdat Moskwa — Leningrad 1949 r. str. 451.

W książce podane są szczegółowe wiadomości o aparaturze i mechanicznych metodach badań gumy, ebonitu, kauczuku i mieszanek gumowych niewulkanizowanych oraz niektórych wyrobów gumowych.

Obok metod znormalizowanych omówione zostały metody stosowane w różnych pracach badawczych.

Wyłożona została teoria odkształcania gum i konstrukcja dynamometrów.

Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników przemysłu gumowego i laboratoriów badawczych oraz gałęzi techniki stosujących wyroby gumowe.

N. J. Smirnow — Syntetyczne kauczuki.

Goschimizdat — Moskwa—Leningrad 1949 r., str. 366.

W książce omówione zostały ważniejsze chemiczne, fizykochemiczne i technologiczne zjawiska procesów otrzymywania licznych gatunków kauczków syntetycznych, jak również własności surowców, półproduktów i produktów przemysłu syntezy kauczków.

Książka przeznaczona jest dla studentów inżynierów i pracowników naukowych przemysłu.

Silwester, Sinczow — Maszyny rzeźninowe produkcji.

Goschimizdat — Moskwa—Leningrad 1949 r., str. 408.

W książce omówiono konstrukcję, zasady działania i obliczania maszyn i aparatów przemysłu gumowego.

Książka przeznaczona jest dla studentów, specjalizujących się w eksploatacji maszyn przemysłu gumowego oraz pracowników inżynierów i techników tego przemysłu.

T. Alfrey — Mechaniczne właściwości wysokopolimerów (tłumaczenie z angielskiego).

Izdatelstwo Inostrannoj Literatury — Moskwa 1952 r., str. 619.

Książka, o charakterze podstawowej monografii, zawiera bogaty materiał dotyczący własności mechanicznych polimerów i wyników teoretycznych prac w zakresie fizyki i fizykochemii polimerów.

Książka bardzo cenna dla fizyków, fizyko-chemików i inżynierów naukowców zajmujących się polimerami, a zwłaszcza ich mechanicznymi własnościami i badaniami.

A. O.

Z WYDAWNICTW POLAROGRAFICZNYCH

M. v. Stackelberg — Polarographische Arbeitsmethoden.

Berlin 1950. 113 rys., str. 478 + IX.

Na małej liczbie stron umieścił autor najważniejsze osiągnięcia teorii i praktyki z polarografii.

Książka ma siedem rozdziałów:

W rozdziale I (str. 1—30) opisuje autor zasady polarografii, aparaturę polarograficzną i polarometryczną oraz pojęcia podstawowe uwzględniając szczególnie własności kroplowej elektrody rtęciowej.

W rozdziale II (str. 31—105) znajdujemy szczegółowy opis wykonywania doświadczalnych czynności w polarografii: opis aparatury, naczyń do elektrolizy, składu typowych roztworów podstawowych, sposobów pozabawiania roztworów rozpuszczonego powietrza, substancji tłumiących maksima, kontroli i ustawiania aparatury, techniki zdjęć, sposoby odczytywania wysokości fal oraz ogólne rady dla początkujących.

W rozdziale III (str. 106—237) podaje autor specjalne przepisy dotyczące analizy: A. związków nieorganicznych (kationów, anionów i cząsteczek). B. analizy różnych materiałów na składniki nieorganiczne, np. analiza stopów metali ciężkich i lekkich, minerałów, rud, pozostałości flotacyjnych, kąpieli elektrolitycznych itd. C. związków organicznych: aldehydów, ketonów, nitro związków, amin, alkaloidów itd. D. fal katalitycznych: jonów wodorowych spowodowanych śladami platynowców, ciał białkowych itd. E. metody adsorpcyjne przez tłumienie maksimów.

Rozdział IV (str. 238—254) poświęcony jest miareczkowaniu polarometrycznemu (amperometrycznemu). Opisana jest w nim aparatura, sposób wykonywania miareczkowania i przytoczony spis znanych metod.

W rozdziale V (str. 255—274) opisane są typy polarografów oraz schemat samodzielnego zestawu mogącego zastąpić polarograf.

W rozdziale VI (str. 275—329) znajduje się opis założeń teoretycznych, na których opiera się polarografia: wywód krzywej polarograficznej, szczegółowe przypadki (redukcja i utlenianie, tworzenie się związków zespolonych) oraz teoria procesów nieodwracalnych.

Ostatni VII rozdział (str. 330—474) zawiera bardzo cenne zestawienie tytułów prac polarograficznych (do 1948 roku) częstokroć uzupełnione streszczeniem treści pracy oraz cennymi krytycznymi uwagami autora. Literatura jest zestawiona działami, ułożona jest przejrzysto i dla specjalisty stanowi cenną pomoc w codziennej pracy.

Książka stanowi zwartą, dobrze opracowaną i przejrzystą całość. Ogromny i niesłabnący rozwój badań polarograficznych, który w dalszym ciągu obserwujemy, postawił przed autorem dzieła bardzo trudne zadanie: podać rzeczy najistotniejsze, opracować podany materiał krytycznie i wyczerpująco. Autor osiągnął ten cel w zupełności.

Arne Scholander — Introduction to Practical Polarography.

Köbenhavn, 1950, str. 70.

Mała ta książeczka napisana jest jako podręcznik do obsługi polarografów systemu Radiometer (Kopenhaga). Rejestracja polarogramów w tym polarografii odbywa się atramentem na taśmie papierowej. Model ten jest przenośny i przystosowany do pracy w ruchu.

Książeczka zawiera opis 13 ćwiczeń, które mają nauczyć początkującego elementarnych czynności wstępnych i techniki polarografowania przy pomocy polarografu systemu Radiometer.

Ćwiczenia są napisane jasno i zawierają elementarne teoretyczne wiadomości, potrzebne do zrozumienia chemizmu odbywających się na elektrodzie kroplowej procesów.

W. K.

