

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 8

SIERPIEŃ 1953

TRESC:

	Str.		Str.
J. Janicki, J. Pawelkiewicz, St. Stawicki, K. Szebiotko i K. Zodrow — Otrzymywanie krystalicznej wiminy B ₁₂ z hodowli promieniowców z rodzaju <i>Streptomyces</i>	385	W. Mazgaj — Elektryczne metody pomiarowe w periodycznej i ciągłej kontroli procesów technologicznych	413
Z. Eckstein — Porównanie metod syntezy kwasu 5-etylo-5-(Δ^1 -heksenilo) barbiturowego	390	DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ	
Z. Bielawski i A. Zawadzki — Włókno szklane	394	R. Dobrowolski — Wielowieżowa destylacja ciągła do frakcjonowania surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych, jako przykład zastosowania materiałów zastępczych	419
A. Wierzbicki — Płyty pilśniowe, nowe materiały w technice krajowej	400	Z. Macek — Ebonitowe wykładziny natykorozyjne	426
M. Grochowski — Aparat laboratoryjny do badania odporności chemicznej tworzyw sztucznych	404	W. Lecnhard — Metoda inż. Kowalowa w Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil” w Poznaniu	428
A. Grossman i D. Marie — Oznaczanie popiołu w koksach niskopiołowych	407	ZE ŚWIATA	430
J. Nowacki i H. Zieliński — Usuwanie fenoli z wód produkcyjnych i ścieków	409	KRONIKA	432
		BIBLIOGRAFIA.	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

И. Яницкий, Г. Павэлкевич, Ст. Ставицкий, К. Шебиотко и К. Зодров — Получение кристаллического витамина B ₁₂ из культур лучистых грибов вида Streptomyces	385	Obtaining Crystalline Vitamin B ₁₂ from the Culture of Actinomycetes of the Kind of Streptomyces — by J. Janicki, J. Pawelkiewicz, St. Stawicki, K. Szebiotko and K. Zodrow	385
С. Экштайн — Сравнительная характеристика методов получения 5-этил-5-(Δ_1 -циклогексенил) барбитуровой кислоты	390	The Comparison of Methods of Synthesis of 5-Ethyl-5-(Δ_1 -Cyclohexenyl) Barbituric Acid — by Z. Eckstein	390
З. Белявский и А. Завадский — Стеклоанное волокно	394	Glass Fibre — Z. Bielawski and A. Zawadzki	394
А. Вежбицкий — Фетровые плиты — новые отечественные технические материалы	400	Felt Plates, New Material in Polish Technik — by A. Wierzbicki	400
М. Гроховский — Лабораторный аппарат для исследования химической устойчивости пластмасс	404	Laboratory Apparatus to Investigate Chemical Resistance of Plastics — by M. Grochowski	404
А. Гросман и Д. Мариэ — Определение золы в коксах с небольшим содержанием золы	407	Determination of Ash in Coke of Low Ash Content — by A. Grossman and D. Marie	407
Г. Новацкий и Г. Зелинский — Удаление фенолов из продукционных и сточных вод	409	Removal of Phenols from Industrial Water and Sewage — by J. Nowacki and H. Zieliński	409
В. Мазгай — Электрические измерительные методы в периодическом и непрерывном контроле технологических процессов	413	Electrical Methods of Measurement in Periodic and Continuous Control of Technological Processes — by W. Mazgaj	413
ОБМЕН ОПЫТОМ		EXCHANGE OF EXPERIENCES	
Р. Добровольский — Многобашенная непрерывная дистилляция	419	Multicolumn Continuous Distillation — by R. Dobrowolski	419
З. Мацек — Эбонитные антикоррозионные футеровки	426	Anticorrosive Coatings of Hard Rubber — by Z. Macek	426
В. Леонгард — Метод инж. Ковалева на заводе резиновой промышленности „Стомиль” в Познани	428	Application of Kowalow's Method in Rubber Industry — by W. Leonhard	428
ЗА РУБЕЖОМ	430	FROM THE WORLD	430
ХРОНИКА	432	CHRONICLE	432
БИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY.	

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne — odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez Urzędy Pocztowe i listonoszy.

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. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

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 24.VII.53 r. Druk ukończ. 29.VII.53 r. Obj. 3³/₄ ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2712 + 35
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Z. 1193 4-B-16985

Otrzymywanie krystalicznej witaminy B₁₂
z hodowli promieniowców z rodzaju
Streptomyces577.16 B₁₂

J. Janicki, J. Pawelkiewicz, St. Stawicki, K. Szebiotko i K. Zodrow.

Opracowano metodę otrzymywania krystalicznej witaminy B₁₂ z hodowli promieniowców z rodzaju Streptomyces. Metodę oparto na adsorpcji uwolnionej od grzybní witaminy na węglu aktywnym Carbolpol (produkcji krajowej), elucji z węgla wodnym acetonem, ekstrakcji alkoholem benzylowym i roztworem fenolu w chloroformie, na chromatografii na tlenku glinu i krystalizacji witaminy z acetonu. Stwierdzono, że selektywność roztworu fenolu w chloroformie zależy od obecności obcych zanieczyszczeń. Kontrolę poszczególnych faz procesu wyodrębniania witaminy B₁₂ przeprowadzono na drodze określenia stopnia czystości otrzymanych koncentratów oraz badania ich widm absorpcyjnych. Zbadano wydajność witaminy B₁₂ w poszczególnych fazach procesu oczyszczania. Wydajność końcowa krystalicznej witaminy B₁₂ dochodziła do 60%. Otrzymaną witaminę zbadano pod względem fizykochemicznym i mikrobiologicznym i wykazano jej pełną wartość kliniczną.

Разработан метод получения кристаллического витамина B₁₂ из культур лучистых грибов вида Streptomyces. Метод основан на адсорбции активным углем (отечественного производства „Карбополь”) витамина отделенного от грибкицы, на элюции из угля водным ацетоном, на экстракции бензиловым спиртом и раствором фенола в хлороформе, на хроматографии с окисью алюминия и кристаллизации витамина из ацетона. Констатируется, что селективность раствора фенола в хлороформе зависит от присутствия посторонних загрязнений. Контроль отдельных фаз процесса выделения витамина B₁₂ проводился определением степени чистоты полученных концентратов и исследованием их абсорбционных спектров. Исследован выход витамина B₁₂ в отдельных фазах очистительного процесса. Окончательный выход кристаллического витамина B₁₂ равнялся до 60%. Полученный витамин исследовался с физико-химической и микробиологической точки зрения и обнаружил полную клиническую стоимость.

A method of obtaining crystalline vitamin B₁₂ from the culture of Actinomycetes of the kind of Streptomyces has been worked out. The method is based on the adsorption of vitamin (free from the mould) on activated coal Carbolpol, the elution from coal with aqueous acetone, the extraction with benzyl alcohol and with solution of phenol in chloroform, chromatographic determination on aluminium oxide and crystallization of vitamin from acetone. It was confirmed that the selectivity of phenol solution in chloroform depends on the presence of foreign impurities. The control of individual stages of the process of vitamin B₁₂ isolation has been carried out by determining degree of purity of the concentrates so obtained and by investigating their absorption spectra. The yield of vitamin B₁₂ in individual stages of the purification process has been determined. The ultimate yield of crystalline vitamin B₁₂ was 60%. The product has been investigated from the physico-chemical and microbiological point of view and its full clinical value has been proved.

Wstęp

Badania nad czynnikami przeciwanemicznymi prowadzone były już od roku 1926, kiedy to Minot i Murphy (1) stwierdzili, że surowa wątroba zwierzęca podawana doustnie leczy u ludzi objawy choroby zwanej anemią złośliwą, czyli chorobą Addison-Biermera. Dopiero jednak w roku 1948 dwie grupy badawcze, Rickesa i innych (2) oraz Lestera Smitha (3) doprowadziły niezależnie od siebie do wyodrębnienia z wątroby czerwonej krystalicznej substancji nazwanej przez badaczy witaminą B₁₂ i wykazującej wszystkie właściwości czynnika przeciwanemicznego. Dalsze prace Rickesa i innych (4) wykazały, że witamina B₁₂ występuje jako metabolit promieniowca Streptomyces griseus oraz szeregu innych drobnoustrojów. Pierwsze prace nad wyodrębnieniem krystalicznej witaminy B₁₂ prowadziły laboratoria przemysłowe i dlatego publikowane szczegółowo metod izolacji były bardzo skąpe.

Szereg ogólnych danych zamieszczonych w pracy Fantesa, Pagea, Parkera i Lester Smitha (5) oraz kompilacyjny artykuł Lester Smitha (6) pozwoliły wnioskować, że metody wyodrębnienia witaminy B₁₂ oparto w dużej mierze na doświadczeniach wcześniejszych prowadzonych od roku 1926 przez szereg badaczy. Z danych dotyczących tych badań, które zostały zebrane przez Subbarowa i współpracowników (7) wynika, że w dawniejszych pracach wykorzystywano (8, 9, 10):

- zdolność adsorpcji witaminy B₁₂ na węglu i elucji z węgla polarnymi rozpuszczalnikami,
- usuwanie obcych zanieczyszczeń na drodze wytrącania ich solami ołowiu, które nie wytrącają witaminy B₁₂
- zdolność wysalania witaminy B₁₂ siarczanem amonowym w obecności białka,
- zdolność ekstrakcji witaminy B₁₂ fenolem czy krezolem, względnie, celem podniesienia selektywności ekstrakcji, mieszaninami fenolu (krezolu) z innymi rozpuszczalnikami jak butanolem, toluenem i wytrącanie witaminy z tych roztworów przy pomocy eteru,
- zdolność ekstrakcji witaminy B₁₂ z wysuszonych koncentratów przy pomocy metanolu i etanolu i wytrącaniu witaminy z tych roztworów przy pomocy eteru,
- zjawisko chromatograficznego rozdziału na kolumnach z tlenkiem glinu, żelazem krzemionkowym, skrobią, węglem aktywnym roztworów alkoholowych i wodnych witaminy B₁₂.

Pierwszą szczegółową publikacją traktującą o wyodrębnianiu witaminy B₁₂ była praca Jacksona i współpracowników (11). Wreszcie w marcu 1952 r. ukazała się praca Schindlera i Reichsteina (12) traktująca o wyodrębnieniu witaminy B₁₂ z ekstraktów wątrobowych i produktów ubocznych fermentacji streptomycyny. Ważne było również spostrzeżenie Rudkina i Taylora (13), wykorzystane przez tych badaczy dla celów analitycznych, że alkohol benzylowy jest bardzo selektywnym rozpuszczalnikiem witaminy B₁₂.

Część doświadczalna

1. Uwalnianie witaminy B₁₂ z grzybni promieniowców

Wstępne badania stężeń witaminy B₁₂ w sfermentowanej pożywce doprowadziły do stwierdzenia, że jest ona zawarta głównie w grzybni, a w miarę jej rozpadu przedostaje się do pożywki. Wobec tego przerywano fermentację wtedy, gdy prawie cała witamina była zawarta w grzybni (14).

Witaminę B₁₂ uwalniano z grzybni w następujący sposób: odwirowaną grzybnę zadawano wodą destylowaną w ilości $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ pierwotnej objętości pożywki i zakwaszano 20% CCl₃COOH do pH 3,0, po czym ogrzewano w temperaturze 60° w ciągu 15 minut. Po schłodzeniu wirowano i klarowany centryfugat doprowadzano przy pomocy 20% roztworu NaOH do pH 6,0.

Metoda wydobycia i krystalizacji witaminy B₁₂.

W doświadczeniach naszych nad wydobyciem witaminy B₁₂ stwierdzono, że można ją otrzymać w stanie krystalicznym różnymi sposobami, zmieniając bądź to kolejność pewnych operacji, bądź też wprowadzając operacje nowe, a eliminując dotąd stosowane. We wszystkich tych metodach wykorzystuje się właściwości fizyczne witaminy B₁₂ i substancji jej towarzyszących.

Ostatnio opracowana przez nas metoda przedstawia się następująco. Klarowny centryfugat (patrz punkt 1) zadawano 0,4 — 0,6% węgla aktywnego (Carbopol H-2 o pH 6,0 — 6,9). Po 12 godzinach węgiel sączono, przemywano wodą, po czym eluowano witaminę 75% acetonem zalkalizowanym uprzednio amoniakiem do pH 7,5 — 8,5 i ogrzany do temperatury 40 — 50°. Na 100 g węgla używano 1 — 2 l środka eluującego. Witamina pojawiała się już w pierwszym stadium elucji. W naszych warunkach, przy użyciu wydajnych szczepów promieniowców, eluat ten posiadał charakterystyczną różową barwę. Eluat zubożniono ln H₂SO₄, aceton odparowywano najpierw pod ciśnieniem normalnym, potem pod ciśnieniem zmniejszonym. Tak uzyskany koncentrat alkaliczowano 10% roztworem NaCN do pH ca 8,0 — 9,0 i pozostawiano na 1 godzinę. Następnie wysycano chlorkiem sodowym (25 g NaCl na 100 ml koncentratu), alkaliczowano 20% roztworem NaOH do pH 10,5 i 3 — 5-krotnie ekstrahowano alkoholem benzylovym (każdorazowo w ilości 10% objętości koncentratu). Połączone ekstrakty alkoholowe wirowano celem usunięcia zemulgowanej fazy wodnej, przenoszono do rozdzielacza i zadawano równą objętością chloroformu, po czym witaminę B₁₂ ekstrahowano 4 — 6 razy małymi porcjami wody. Ekstrat wodny zubożniano ln H₂SO₄ i ekstrahowano 2—4 razy chloroformem (każdorazowo w ilości 20% objętości ekstraktu) celem usunięcia śladów alkoholu benzylovego. Tak uzyskany koncentrat o charakterystycznym dla witaminy zabarwieniu ekstrahowano 1 raz mieszaniną fenolu i chloroformu (20% obj. fenolu) w ilości 10% objętości koncentratu. Usuwano w ten sposób część żółtych zanieczyszczeń, podczas gdy praktycznie cała ilość witaminy pozostawała w roztworze wodnym. Następnie ekstrahowano jeszcze raz, stosując jednak 10% roztwór fenolu w chloroformie. Ekstrakty te odrzucano. Przy następnych ekstrakcjach 10% roztworem fenolu w chloroformie witamina przechodziła już do fazy organicznej. Ekstrakcję powtarzano jeszcze 3 — 4 razy.

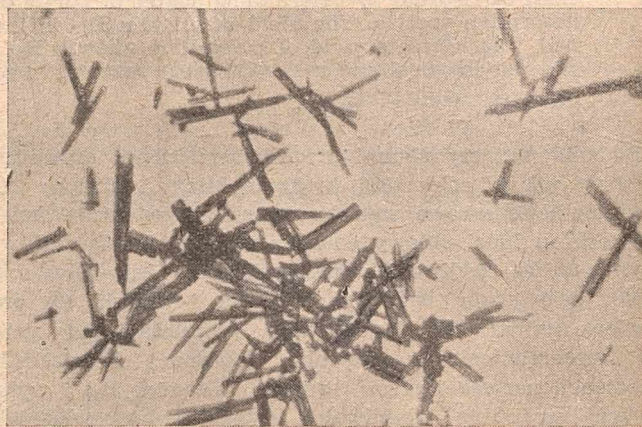
Połączone ekstrakty fenolowo-chloroformowe witaminy sączono przez mały sączek do kolby destylacyjnej i oddestylowywano chloroform w próżni (ca 15 mm Hg) na łaźni wodnej o temp. 50 — 60°. Ekstrakt fenolowy przenoszono do rozdzielacza, popłukiwano małą ilością wody, po czym zadawano 5—8-krotną objętością eteru. Witamina przecho-

dziła teraz do fazy wodnej. Po zupełnym usunięciu witaminy z fazy organicznej wodne ekstrakty jeszcze raz ekstrahowano eterem, po czym odparowywano w próżni do sucha. Suchą pozostałość ekstrahowano bezwodnym metanolem, roztwór metanolowy po odsączeniu zawiesiny odparowywano do małej objętości, następnie chromatografowano na kolumnie z tlenkiem glinu.

Tlenek glinu użyty do chromatografii przygotowywano, w następujący sposób: 100 g wodorotlenku glinu (Merck ch. cz.) prażono 6 godzin w piecu muflowym o temp. 300°. Po ostudzeniu przenoszono powstały tlenek do zlewki o pojemności 1 l i zadawano ca 300 ml wody. Następnie zakwaszano go kwasem octowym tak, aby po 10 minutach, po dokładnym wymieszaniu, pH wynosiło 5,3—6,0 (15). Płyn znad osadu dekantowano i zadawano świeżą porcją wody. Dekantację powtarzano wielokrotnie. Usuwano w ten sposób większą część bardzo drobnopziarnistego tlenku glinu. Po odsączeniu na lejek Büchnera, otrzymany tlenek glinu suszono najpierw na powietrzu a następnie w suszarce w temp 110°.

Wywoływanie i elucję z kolumny dokonywano przy pomocy metanolu. Witamina B₁₂ przechodziła w pierwszej frakcji eluatu. Kolumnę przepłukiwano następnie wodą, która bardzo łatwo eluuje witaminę. Tego eluatu wodnego zawierającego obok resztek witaminy znaczną ilość zanieczyszczeń nie dołączano do eluatu metanolowego.

Zebrany eluat metanolowy odparowywano w próżni do sucha, rozpuszczano w bardzo małej ilości wody i zadawano ostrożnie acetonem (do stężenia ca 85 — 90%). Wytrącał się przy tym biały bezpostaciowy osad, który odwirowywano. Klarowny centryfugat odstawiano do krystalizacji. Otrzymane kryształy odwirowywano, przemywano acetonem i ponownie krystalizowano z wodnego acetonu. Po ponownym przemyciu i wysuszeniu otrzymywano igiełkowate kryształy o intensywnym ciemnoczerwonym zabarwieniu. Poniższy rys. 1 przedstawia obraz mikroskopowy otrzymanych kryształów witaminy B₁₂.



Rys. 1.

Opracowując metody oczyszczania i wyodrębniania witaminy B₁₂ stosowano, jako kryteria oceny użyteczności stosowanych operacji, badania stopnia czystości preparatów. W tym celu określano w mikrogramach ilość witaminy przypadającej na 1 mg suchej masy koncentratu oraz badano widma absorpcyjne otrzymywanych koncentratów. W badaniach widmowych wartości ekstynkcji odnoszono zawsze w stosunku do ilości witaminy B₁₂ zawartej w roztworze. Stężenie witaminy B₁₂ określano w tych badaniach metodą spektrofotometryczną (16). Stopień czystości klarowanego wyciągu z grzybni, z którego następnie adsorbowano witaminę ogólnie aktywnym, wynosił 0,05 — 0,15 μ/mg w zależności od użytego szczepu, pożywki itp. Proces adsorpcji

na węglu i elucji 75% acetonem powodował około 10-krotne podwyższenie stopnia czystości. W tablicy 1 zestawiono wartości stopnia czystości koncentratów w poszczególnych fazach procesu wyodrębniania witaminy B₁₂ otrzymanych w jednym z doświadczeń.

Tablica 1

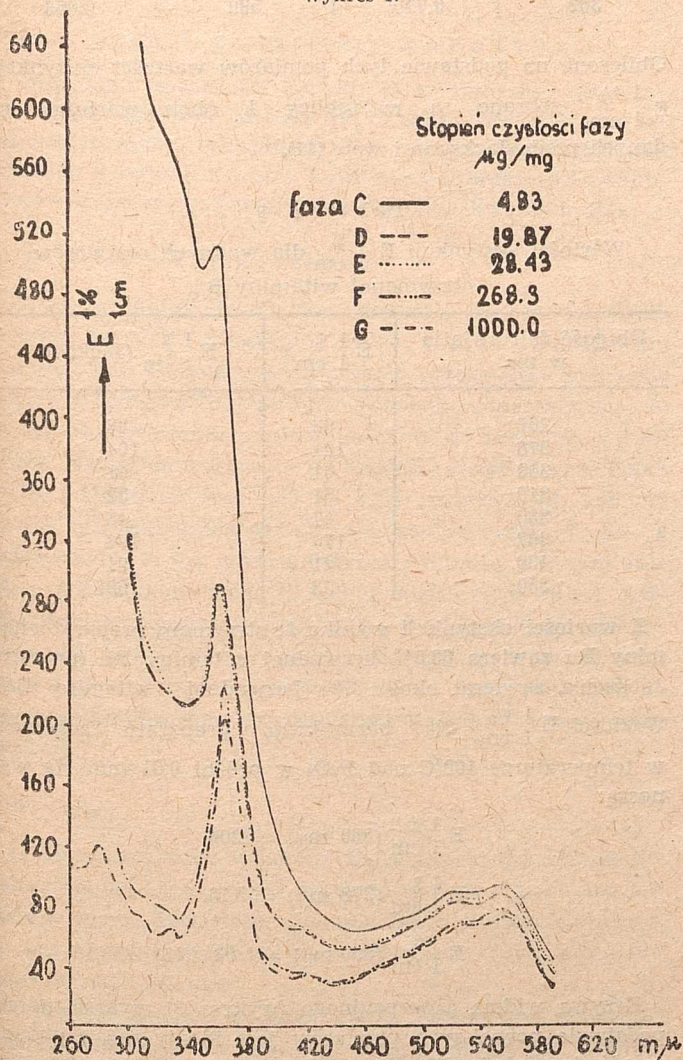
Stopień czystości witaminy B₁₂ w poszczególnych fazach procesu oczyszczania

Faza		Stopień czystości w $\mu\text{g}/\text{mg}$ suchej masy
A.	Klarowny, odbiałczony wyciąg z grzybni	0,05
B.	Eluat acetonowy	0,66
C.	Koncentrat po ekstrakcji alkoholem benzylovym i reekstrakcji H ₂ O	4,83
D.	Koncentrat po ekstrakcji fenolem i reekstrakcji H ₂ O	19,87
E.	Koncentrat metanolowy	28,43
F.	Eluat z kolumny chromatograficznej tuż przed krystalizacją	268,3

Na wykresie 1 zestawiono widma absorpcyjne koncentratów C — F otrzymanych w tym samym doświadczeniu. Widma absorpcyjne fazy A i B nie były charakterystyczne i dlatego je pominięto.

Dla tego samego doświadczenia zestawiono wydajności wydobywania witaminy B₁₂, jakie uzyskiwano w poszczególnych fazach oczyszczania (tabl. 2).

Wykres 1.



Niska wydajność otrzymanej, krystalicznej witaminy B₁₂ w tym doświadczeniu, wynosząca ca 43%, można tłumaczyć niewielką ilością materiału, jaki tu przerobiono. W końcowym efekcie uzyskano bowiem w tym doświadczeniu około 1 mg krystalicznej witaminy. Drobne straty w poszczególnych

Tablica 2

Procentowa wydajność wydobywania witaminy B₁₂ w poszczególnych fazach oczyszczania

Przejęcie z fazy do fazy	% wydobywania
A —————> B	93,5
B —————> C	93,0
C —————> D	94,5
D —————> E	91,0
E —————> F	58,0
A —————> F	43,0
Procentowa zawartość witaminy zebrana (głównie z kolumny chromatograficznej) w formie niekrystalizujących koncentratów do dalszej przeróbki	35,0
Straty witaminy	22,0

nych fazach przerobu, nieuniknione w pracy preparatywnej, powodowały stosunkowo wysokie straty procentowe. Przy przerobieniu większych ilości surowca witaminowego (dającego np. 10—15 mg krystalicznej witaminy B₁₂, uzyskiwano lepsze wydajności dochodzące do 60%.

Z danych zawartych w tablicy 1 i 2 oraz z wykresu pierwszego wynika:

- Metoda adsorpcji witaminy B₁₂ na węglu i elucji wodnym acetonem jest operacją bardzo korzystną zarówno z punktu widzenia oczyszczania jak i wydajności. Użyty obojętny węgiel „Carbopol — H-2” produkcji polskiej nadaje się dobrze do tego procesu. Stwierdzono w szeregu doświadczeń, że wydajności zawsze sięgały wartości 90 — 95%, przy czym straty pochodzą z niezupełnej elucji. Przy elucji z węgla „Carbopol — H-2” nie wydaje się konieczne silne alkalizowanie (np. do pH 9,3) roztworu eluującego, jak to stosował Jackson i wsp. (11). Do pełnej elucji witaminy B₁₂ wystarcza zalkalizowanie do pH 8,0.
- Alkohol benzylovym jest bardzo selektywnym rozpuszczalnikiem witaminy B₁₂. Ekstrakty z alkoholu benzylovym wykazują w naszych doświadczeniach charakterystyczne widmo absorpcyjne czystej witaminy w widzialnej części widma, a nadto odznaczają się 7-krotnym zwiększeniem stopnia czystości. Przy zachowaniu odpowiednich warunków, ekstrakcja witaminy B₁₂ z roztworów wodnych jest prawie ilościowa.
- Stosowane roztwory fenolu w chloroformie (10 — 20% fenolu) są selektywnymi rozpuszczalnikami witaminy B₁₂. Selektywność ta zależy jednak od obecności obcych zanieczyszczeń w roztworze. Dlatego należy indywidualnie dobierać ilości stosowanych rozpuszczalników w procesie ekstrakcji w zależności od użytego szczepu i pożywki oraz stopnia zanieczyszczenia koncentratu. Jest rzeczą charakterystyczną i nie spotykaną w piśmiennictwie, że roztwory fenolu w chloroformie (10 — 20% fenolu) usuwają najpierw substancje zanieczyszczające z ekstraktu, a dopiero po ich oddzieleniu witamina B₁₂ przechodzi do fazy organicznej. Rozpuszczalnik ten usuwa w taki sposób substancje balastowe (zapewne skutkiem ich łatwiejszej rozpuszczalności) pochłaniające silnie w ultrafiolecie. Stąd wymieniony roztwór fenolu w chloroformie uzupełnia niejako alko-

hol benzylowy, który eliminuje szczególnie dobrze związki absorbujące w widzialnej części widma. Spostrzeżenie to skłoniło nas do zastosowania obu operacji do oczyszczania witaminy B₁₂. Roztwory fenolu w chloroformie o większej zawartości fenolu są mniej selektywnymi rozpuszczalnikami. Zwiększenie selektywności fenolu następuje przy zwiększeniu w mieszaninie stężenia rozpuszczalnika niepolarnego. Wydaje się, że wprowadzenie do cząsteczki fenolu odpowiedniej grupy niepolarniej czy zmniejszającej polarność samego fenolu może wywołać ten sam skutek. Stąd zapewne zastosowanie amylofenolu jako rozpuszczalnika witaminy B₁₂ (17). Selekttywne rozpuszczalniki, jak alkohol benzylowy czy roztwory fenolu w czterochloroku węgla zastosowano również do celów analitycznych do odróżniania poszczególnych kobolamin (18, 19).

d) Alkohol metylowy usuwa z oczyszczonych koncentratów (faza D, tablica 1) część substancji balastowych nie absorbujących w pozafioletkowej i części widzialnej widma. Jak stwierdzono dalej, substancje te nie posiadają też charakteru jonowego. Przekonaliśmy się, że nie są one zatrzymywane przez kolumny jonitowe typu fenolosulfonowego oraz m-fenyleneodwuminy. Substancje te rozpuszczone w wodzie obniżają silnie jej napięcie powierzchniowe, co uzewnętrznia się łatwym pienieniem się tych roztworów. Z roztworów wodnych można je wytrącać acetonem.

e) Chromatograficzne oczyszczanie koncentratów witaminy B₁₂ na tlenku glinu (przejście z fazy E do fazy F, tabl. 1) prowadzi do około 10-krotnego zwiększenia stopnia czystości. Z koncentratu o czystości 28,43 µg/mg otrzymano koncentrat o czystości 268, 3 µg/mg. Witamina o tej czystości łatwo krystalizuje z wodnego acetonu. Kolumna chromatograficzna usuwa głównie ślady brązowych substancji zaadsorbowanych u szczytu kolumny a nie przesuwających się w czasie elucji oraz bezbarwne substancje, łatwo wytrącalne nadmiarem acetonu, właściwościami swymi przypominające substancje opisane wyżej w punkcie „d”. Wadą metody chromatograficznej jest silna adsorpcja części witaminy nieeluującej się metanolem. Witaminę tę można jednak łatwo i ilościowo wypłukać wodą. Eluat wodny zawiera szereg zanieczyszczeń, które uniemożliwiają krystalizację tej frakcji. Dołączaliśmy go zwykle do nowych porcji oczyszczanego materiału witaminowego, zazwyczaj do fazy ekstrakcji fenolem (faza C).

Opisaną wyżej metodą wydobywano krystaliczną witaminę B₁₂ z 50 do 100 litrowych porcji sfermentowanej pożywki peptonowo-namokowej (14). Na przykład przy użyciu wyizolowanego przez nas z gleby szczepu promieniowca z rodzaju *Streptomyces*, który wytwarzał około 0,8 µg witaminy B₁₂ na 1 ml pożywki, otrzymano z grzybni odwirowanej ze stu litrów sfermentowanej pożywki, 48 mg krystalicznej witaminy B₁₂.

Fizykochemiczne sprawdzenie otrzymanej witaminy B₁₂.

Widmo absorpcyjne

Pomiary absorpcji w części ultrafioletowej i widzialnej widma wodnego roztworu otrzymanej witaminy B₁₂, zestawione są w tabl. 3. Do badania użyto 4 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,169 mg podwójnie krystalizowanej i wysuszonej w temp. pokojowej w próżni (20 mm Hg) nad CaCl₂ witaminy B₁₂. Stężenie witaminy wyniosło 42,25 µg/ml.

Tablica 3

Pomiary absorpcji roztworu otrzymanej krystalicznej witaminy B₁₂

Długość fali światła w mµ	Gęstość optyczna	Długość fali światła w mµ	Gęstość optyczna
250	0,471	363	0,715
255	0,417	365	0,694
260	0,389	370	0,513
264	0,370	375	0,340
268	0,370	380	0,222
270	0,370	385	0,155
272	0,389	390	0,123
275	0,401	395	0,110
278	0,426	400	0,104
280	0,405	400	0,104
285	0,365	420	0,098
290	0,340	430	0,089
295	0,278	440	0,088
300	0,256	450	0,093
305	0,256	460	0,103
310	0,240	470	0,116
315	0,213	480	0,134
320	0,214	490	0,147
325	0,218	500	0,163
330	0,199	510	0,189
332	0,200	520	0,205
335	0,217	525	0,205
340	0,278	530	0,205
345	0,349	540	0,210
350	0,419	550	0,223
355	0,547	560	0,210
360	0,700	570	0,161
361	0,715	580	0,096
362	0,719	590	0,053

Obliczone na podstawie tych pomiarów wartości ekstynkcji E 1% zebrane są w tablicy 4, obok wartości podanych przez Jacksona i wsp. (11).

Tablica 4

Wartości ekstynkcji E 1% dla wodnych roztworów otrzymanej witaminy B₁₂

Długość fali światła w mµ	E 1% 1 cm	E 1% 1 cm (Jackson)
267	88	88
278	101	104
300	61	61
319	51	52
330	47	48
362	170	194
430	21	21
550	53	59

Z wartości ekstynkcji wynika, że otrzymany preparat witaminy B₁₂ zawiera 83,5% bezwodnej witaminy B₁₂ (preparat Jackson'a zawierał około 87% bezwodnej witaminy B₁₂).

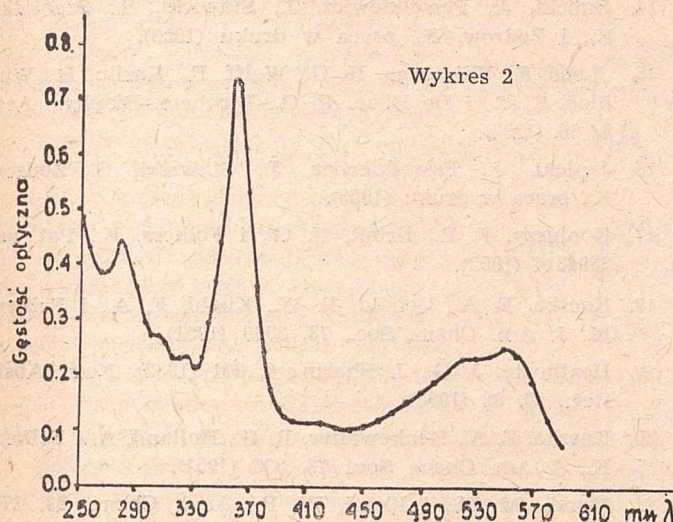
Wartości E 1% dla bezwodnego preparatu suszonego w temperaturze 100°C nad P₂O₅ w próżni 0,01 mm Hg wynoszą:

$$E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} (360 \text{ m}\mu) = 204$$

$$E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} (278 \text{ m}\mu) = 115$$

$$E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} (550 \text{ m}\mu) = 63 \quad (18)$$

Krzywa widma absorpcyjnego (wykres 2) wykreślona na podstawie powyższych pomiarów jest identyczna z podaną w piśmiennictwie (20).



Czystość naszego preparatu wynika również z porównania stosunku ekstynkcji:

$$\frac{E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} (361)}{E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} (550)}$$

$$= \frac{0,72}{0,25} = 2,88$$

który dla czystej witaminy wynosi 3,22 (21). Tą samą wartość otrzymano i w naszym przypadku.

Oznaczenie zawartości kobaltu

Oznaczenie zawartości kobaltu w krystalicznej witaminie B₁₂ przeprowadzono metodą Mc Naughta, polegającą na kolorymetrycznym oznaczaniu czerwonego kompleksowego związku kobaltu z kwasem 1-nitrozo-2-hydroksy-3,6-naftale-nodwusulfonowym, trwałym w roztworze kwaśnym (22).

Wykonanie oznaczenia

Próbę witaminy B₁₂ spalono ostrożnie w mitrotygielku z kilku kroplami mieszaniny H₂SO₄ i HClO₄. Po spaleniu i odpędzeniu nadmiaru odczynników pozostałość zadawano 0,3 ml stężonego HNO₃, po czym ponownie odparowywano do sucha. Zawartość przeniesiono ilościowo do probówki z 5 ml wody. Następnie dodawano po 0,25 ml rozcieńczonego HNO₃ (1:10) i HCl (1:1) oraz 0,50 ml 0,2% roztworu soli sodowej kwasu nitrozohydroksynaftaleno-dwusulfonowego i 1,0 g octanu sodu. Probę gotowano przez 1 minutę, po czym studzono i dopełniano wodą w kolbce miarowej do 10 ml. Jednocześnie wykonywano ślepią próbę z odczynnikami. Stanowiła ona próbę zerową przy kolorymetrycznym oznaczeniu, które wykonywano na spektrofotometrze. Spektrofotometr uprzednio kalibrowano na roztworach kobaltu o znanych stężeniach.

Wyniki

a) 2,0 ml roztworu witaminy B₁₂ o zawartości 142 μg B₁₂ wysuszone na łaźni wodnej, po czym spalano i oznaczano jak podano wyżej. Zawartość witaminy B₁₂ w roztworze obliczono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych przy długości fal 361 i 550 m/μ.

Zawartość kobaltu wynosiła 4,23%. Teoretyczna zawartość kobaltu, obliczona na podstawie wzoru Alicino (23), wynosi 4,36%.

b) 0,189 mg podwójnie krystalizowanej witaminy B₁₂ i wysuszonej jak do pomiarów widma absorpcyjnego spalono i zbadano jak wyżej. Zawartość kobaltu wynosiła 3,57%. W przeliczeniu na preparat bezwodny zawartość kobaltu wynosiła 4,25%.

Oznaczenie zawartości grupy cyjanowej

Zawartość CN oznaczono według chemicznej metody oznaczania witaminy B₁₂ w oparciu o pracę Boxera i Rijkardsa (24). Jeden ml roztworu B₁₂ o zawartości 35,3 μg witaminy B₁₂ (wg oznaczenia spektrofotometrycznego) dał 0,664 μg CN. Oznaczona zawartość procentowa CN = 1,88%. Teoretyczna zawartość CN = 1,93% (23).

Mikrobiologiczne sprawdzenie otrzymanej witaminy B₁₂

W tabeli 5 przedstawiono porównawczo wyniki wzrostu *Euglena gracilis* (25) i *Lactobacillus Leichmannii* (26) na pożywkach doświadczalnych z dodatkiem witaminy handlowej (ampułki „Cytamen” — Glaxo Laboratories) i z dodatkiem otrzymanej przez nas krystalicznej witaminy B₁₂.

Kliniczne sprawdzenie otrzymanej witaminy B₁₂

Z otrzymanej w naszych badaniach krystalicznej witaminy B₁₂ wykonano roztwory, w jałowym fizjologicznym roztworze NaCl z dodatkiem NaH₂PO₄ (dla obniżenia pH do wartości 5,4 do 5,8), zawierający 25 μg B₁₂ na 1 ml. Roztwór ten rozlano do ampulek w ilości 1,1 ml i wyjałowiono w autoklawie w 105° przez 10 minut. Po sprawdzeniu na jałowość roztwór witaminy pobrany z ampulek sprawdzono również pod względem fizykochemicznym nie stwierdzając żadnych ujemnych zmian. Ampułki dostarczono zainteresowanym

Tabela 5.

Wzrost *Euglena Gracilis* jest wyrażony w procentach przepuszczalności światła, odczytanych na fotokolorymetrze Leitza przy użyciu filtru czerwonego. Wzrost *Lactobacillus Leichmannii* określono wartością pH oraz ilością zużytego przy miareczkowaniu 0,1n NaOH. Pomiary pH wykonano elektrodą szklaną. Miareczkowano potencjometrycznie.

Euglena Gracilis			Lactobacillus Leichmanii				
B ₁₂ w μ/μg na ml pożywki	% przepuszczalności światła kultur z witaminą B ₁₂ :		B ₁₂ w μ/μg na ml pożywki	witamina handlowa		witamina otrzymana przez nas	
	handlową	otrzymaną przez nas		pH	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH
80	46	46	5000	4,74	6,6	4,80	6,3
40	49	48,5	4000	4,82	5,7	4,82	5,7
20	50	51	3000	4,85	5,5	4,85	5,5
15	52	53	2000	4,87	5,3	4,86	5,3
10	54	54	1500	4,89	5,2	4,90	5,2
7,5	56	56	1000	4,91	5,0	4,93	5,1
5	57	57	500	5,05	4,7	5,08	4,6
2,5	70	69	250	5,52	2,6	5,45	2,8
1,25	80	78	25	5,93	0,9	5,86	1,01
0,625	81	80	kontr.	6,04	0,7	6,01	0,6
kontr.	100	100	—	—	—	—	—

klินิกom. Badania kliniczne, wykonane w Instytucie Hematologicznym w Warszawie oraz w II Klinice Chorób Wewnętrznych A. M. w Poznaniu, stwierdziły pełną wartość kliniczną otrzymanej krystalicznej witaminy B₁₂ (27).

Otrzymano 29. V. 53 r.

Literatura

1. Minot, G. R., i Murphy, W. P., Am. Med. Assoc. **87**, 470 (1926).
2. Rickes, E. L., Brink, N. G., Koniuszy, F. R., Wood, T. R., i Folkers, K., Science, **107**, 396 (1948).
3. Lester Smith, E., i Parker, L. F. J., Biochem. J., **43**, VIII, (1948).
4. Rickes, E. L., Brink, N. G., Koniuszy, F. R., Wood, T. R., i Folkers, K., Science, **108**, 634 (1948).
5. Fantes, K. H. Page, J. E., Parker, L. F. J. i Lester Smith, E., Proc. Roy. Soc., (B), **136**, 592 (1949).
6. Lester Smith, E., Nutr. Abstr. Rev., **20**, 795 (1951).
7. Subbarow, Y., Hastangs, A. B. i Elhin, H. Vitamins and Hormones, **3**, 237 (1945).
8. Cohn, E. J., Minot, G. R., Alles, G. A., i Salter, W. F., J. Biol. Chem., **77**, 325 (1928).
9. Laland, P., Klem, A., Acta med. scand., **88**, 620 (1936).
10. Dakin, H. D., Ungley, C. C., i West, R., J. Biol. Chem., **115**, 771 (1936).
11. Jackson, W. G., Whitfield, G. B., de Vries, W. H., Nelson, H. A., i Evans, J. S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 337 (1951).
12. Schindler, O., Reichstein, T. Helv. Chim. Acta, **35**, 307 (1952).
13. Rudkin, G. O., jr., Taylor, R. J., Anal. Chem., **24**, 1155 (1952).
14. Janicki, J., Pawelkiewicz, J., Stawicki, S., Szebiotko, K., i Zodrow, K., praca w druku (1953).
15. Lens, J., Wijmenga, H. G., Wolff, R., Karlin, R., Winkler, K. C., i De Haan, P. G., Biochem. Biophys. Acta, **8**, 56 (1952).
16. Janicki, J., Pawelkiewicz, J., Stawicki, S., Zodrow, K., praca w druku (1953).
17. Koniuszy, F. R., Brink, N. G., i Folkers, K., Pat. am, 2594314 (1952).
18. Kaczka, E. A., Donald, E. W., Kuehl, F. A., i Folkers, K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3569 (1951).
19. Heathcote, J. G., J. Pharm., **4**, 641 (1952), Nutr. Abstr. Rev., **23**, 82 (1953).
20. Kaczka, E. A., Denkwalter, R. G., Holland, A. i Folkers, K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 335 (1951).
21. Marsh, M. M., i Kuzel, W. R., Anal. Chem., **23**, 1773 (1951).
22. Mc Naught, K. T., Analyst, **67**, 97 (1942).
23. Alicino, J. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4051 (1951).
24. Boxer, G. E., Rickards, J. C., Arch. Biochem., **30**, 372, 382, 392 (1951).
25. Janicki J., Pawelkiewicz, J., Stawicki, S., i Zodrow, K., praca w druku (1953).
26. Borenstein D., Polski Tygodnik Lekarski, **7**, 466 (1952).
27. Kubicki S., Polski Tygodnik Lekarski, **8**, 777 (1953).

Porównanie metod syntezy kwasu*) 5-etylo-5- (Δ_1 — cykloheksenylo) barbiturowego

547.854,5.07

Z. Eckstein

Zbadano kilka metod syntezy kwasu 5-etylo-5- (Δ_1 -cykloheksenylo) barbiturowego i jego Δ_2 -izomeru z punktu widzenia ich przydatności dla przemysłu. Metoda polegająca na kondensacji etylo- Δ_1 cykloheksenylocyjanooctanu etylu z cyjanoguanidyną daje najlepsze wydajności i może być zastosowana w skali technicznej. Podano również metodę syntezy estru kwasu Δ_2 -cykloheksenylomalonowego, z którego po etylowaniu otrzymano kwas 5-etylo-5- (Δ_2 -cykloheksenylo) barbiturowy. Badania na myszach wykazały, że Δ_2 -izomer należy uważać za równorzędny pod względem działania nasennego z Δ_1 -izomerem.

Дана сравнительная характеристика методов синтеза 5-этил-5 (Δ_1 —циклогексенил) барбитуровой кислоты и его Δ_2 изомера с точки зрения их применения в промышленности. Метод, который состоит в конденсации этилового эфира этил- Δ_1 —циклогексенил цианогуксусной кислоты с дигидро диамидом, дает наилучший выход и может быть применен в техническом масштабе. Рассмотрен также метод синтеза эфира Δ_2 —циклогексенилмалоновой кислоты, из которого этилированием получалась 5-этил-5- (Δ_2 —циклогексенил) барбитуровая кислота. Исследования на мышах показали, что изомеры Δ_1 и Δ_2 можно считать равноценными с точки зрения их снотворного действия.

Some methods of obtaining 5-ethyl-5- (Δ_1 -cyclohexenyl) barbituric acid and its Δ_2 -isomer have been investigated from the point of view of their industrial application. The condensation of ethyl- Δ_1 -cyclohexenylcyanacetate with dicyandiamide gives the best yield and can be applied as an industrial method. The method of synthesizing Δ_2 -cyclohexenylmalonate which gives by ethylation 5-ethyl-5- (Δ_2 -cyclohexenyl) barbituric acid has been described. Investigation on mice showed that the Δ_2 -isomer can be considered as a soporific equivalent to Δ_1 -isomer.

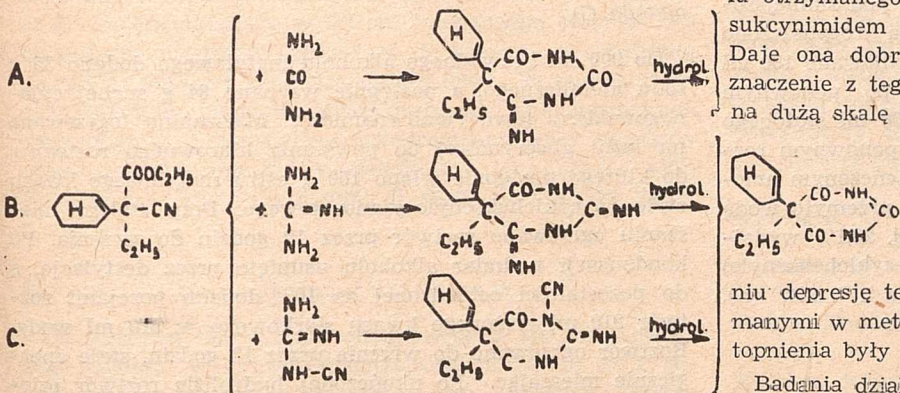
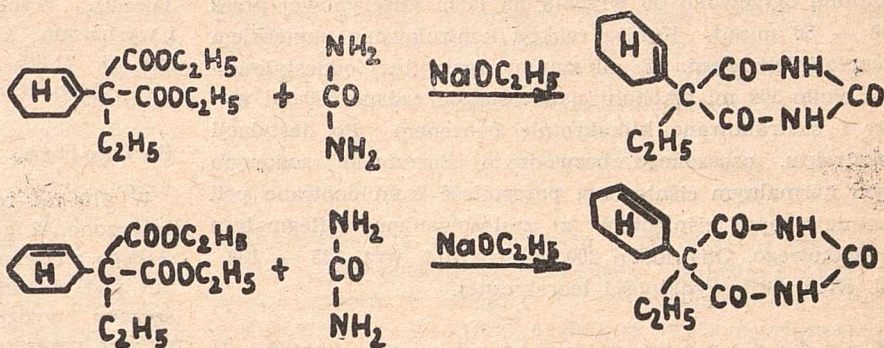
Wieloletnie doświadczenia wykazały, że kwas 5-etylo-5- (Δ_1 — cykloheksenylo) barbiturowy jest wartościowym środkiem nasennym, przede wszystkim z tego względu, że jest on szybko wydalany z organizmu i nie powoduje tym samym kumulowania się w ustroju. Obecność uwodornionego pierścienia fenyloвого powoduje to, że (w przeciwieństwie do luminalu) nie ma on ubocznego działania przeciw epileptycznego, lecz jest związkiem działającym tylko nasennie. Te specyficzne własności przypisywane są

obecności układu cykloheksenylowego, który łatwo ulega metabolizmowi w ustroju.

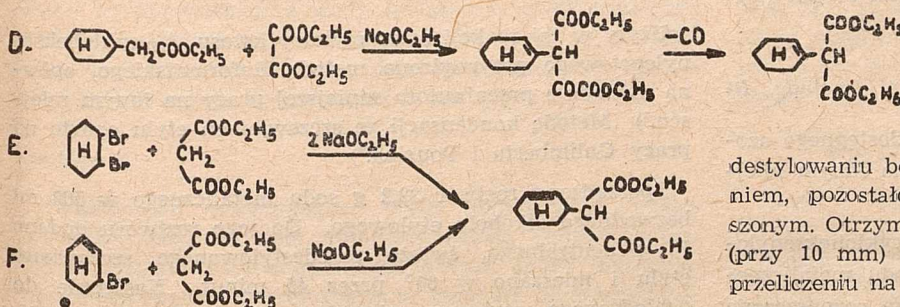
W pracy niniejszej chodziło o porównanie różnych metod syntezy kwasu 5-etylo-5- (Δ_1 — cykloheksenylo) barbiturowego z punktu widzenia możliwości ich praktycznego wykorzystania w skali technicznej. Zbadano metody oparte

*) Kwas ten znany jest powszechnie pod handlową nazwą „fanodorm”.

na zastosowaniu łatwo dostępnego estru kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjanooctowego, z użyciem mocznika, guanidyny i cyanoguanidyny jako komponentów do zamknięcia układu kwasu barbiturowego (metody A, B i C). Odnosnie tych metod wyciągnięto wnioski, które zostały zastosowane praktycznie w produkcji. Okazało się, że na jakość produktu końcowego mają zasadniczy wpływ; czystość użytego estru kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjanooctowego, rodzaj użytego alkoholu jako środowisko reakcji i składnik zamykający układ heterocykliczny. Najlepsze rezultaty w tej grupie metod osiągnięto przez zastosowanie metoksyalanu sodowego w metanolu oraz cyanoguanidyny jako składnika kondensacji, co jest zgodne z danymi z literatury.¹⁾ Zagadnienie to ilustrują równania:



W pracy niniejszej jednym z celów było otrzymanie produktu zmodyfikowanego zawierającego w swej budowie układ Δ_2 -cykloheksenyłowy w celu stwierdzenia jego wartości jako środka nasennego. Przeprowadzono też porównanie wyżej wymienionych metod z syntezami opartymi na pochodnych estru kwasu malonowego, które jak wiadomo dają dobre wydajności kwasów barbiturowych przy użyciu mocznika jako środka zamykającego układ heterocykliczny. Metody syntezy estrów kwasu cykloheksenyłomalonowego oparto na następujących reakcjach:



Przez działanie jodku etylu na ester kwasu cykloheksenyłomalonowego przyrządzono odpowiedni ester kwasu etylcykloheksenyłomalonowego. Układ odpowiedniego kwasu barbiturowego zamknięto przez stosowanie znanego sposobu kondensacji z mocznikiem, przy użyciu etoksyalanu sodowego jako środka kondensującego:

Wyjaśniono, że przy zastosowaniu metody syntezy estru kwasu cykloheksenyłomalonowego według Eijkmana²⁾ (metoda E) tworzy się pochodna z układem Δ_2 -cykloheksenyłowym, gdyż produkty otrzymane w metodzie E i F okazały się identyczne. Produkty te zmieszane z sobą nie dawały depresji temperatury topnienia.

Metoda F oparta na przyłączeniu bromku cykloheksenyłu otrzymanego przez bromowanie cykloheksenu N-bromosukcynimidem nie była dotychczas opisana w literaturze. Daje ona dobre rezultaty i może mieć pewne praktyczne znaczenie z tego względu, że istnieje możliwość otrzymania na dużą skalę N-bromosukcynimidu metodą elektrolityczną,³⁾ a reakcja alkilowania estru malonowego przy pomocy bromku cykloheksenyłowego zachodzi niezwykle łatwo.

Kwas 5-etylo-5-(Δ_2 -cykloheksenył) barbiturowy (Δ_2 -izomer) daje po zmieszaniu depresję temperatury topnienia z substancjami otrzymanymi w metodach A, B, C i D, mimo, że ich temperatury topnienia były niemal że identyczne.

Badania działania nasennego tego Δ_2 izomeru na myszach przeprowadzone przez H. Goszcz i dr Kroszczyńskiego wykazały, że izomer ten należy uważać pod względem toksyczności i działania nasennego za równorzędny izomerowi zawierającemu układ Δ_1 -cykloheksenyłowy.

Część doświadczalna

Ester metylowy kwasu Δ_1 -cykloheksenylocyjanooctowego

Zmieszano 188 g (2 mole) cyjanooctanu metylu i 165 g (1,68 mola) bezwodnego cykloheksanonu i dodano 10 g dwuetyloaminy. Mieszanina rozgrzała się samorzutnie i wydzielila się woda. Po stanie przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, mieszaninę zobojętniono dokładnie rozcieńczonym kwasem solnym (5%) i ekstrahowano benzenem. Po oddestylowaniu benzenu z ekstraktu pod normalnym ciśnieniem, pozostałość frakcjonowano pod ciśnieniem zmniejszonym. Otrzymano 270 g frakcji o temp. wrz. 138 — 141° (przy 10 mm) tj. około 80% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użyty do reakcji cyjanooctan metylu.

Ester metylowy kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjanooctowego

Do mieszaniny 220g (1,22 mola) estru metylowego kwasu Δ_1 -cykloheksenylocyjanooctowego i 142 g (1,3 mola) bromku etylu, wdroplono powoli, przy stałym mieszaniu, roztwór 28 g sodu metalicznego w 700 ml bezwodnego alkoholu etylowego w ciągu 3 — 4 godzin. Dla ukończenia reakcji mie-

szaninę ogrzewano do wrzenia na łaźni glicerynowej przez 30 — 50 minut. Koniec reakcji kontrolowano papierkiem fenoloftaleinowym. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano około 500 ml alkoholu, a pozostałość zadano 500 ml wody i ekstrahowano kilkakrotnie benzenem. Po destylacji ekstraktu, osuszonego bezwodnym siarczanem sodowym pod normalnym ciśnieniem, pozostałość frakcjonowano pod zmniejszonym ciśnieniem z zastosowaniem deflegmatora jodełkowego. Otrzymano 200 g estru o t. wrz. 135 — 138°, tj. około 79% wydajności teoretycznej.

K o n d e n s a c j a z m o c z n i k i e m (metoda A)

Przyrządzono roztwór 4,6 g sodu metalicznego w 150 ml bezwodnego alkoholu etylowego, do powstałego roztworu wsypano 14 g suchego mocznika, a następnie wiano 44 g estru metylowego kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjano-octowego. Mieszaninę ogrzewano przez 5 godzin do wrzenia na łaźni glicerynowej pod chłodnicą zwrotną. Po upływie tego czasu, nadmiar alkoholu oddestylowano i wygrzewano w 115 — 120° jeszcze przez 2 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość destylacyjną rozpuszczono w 150 ml wody destylowanej i roztwór ekstrahowano 100 ml benzenu. Warstwę wodną oddzielono i po ponownym zmieszaniu z 100 ml benzenu zakwaszono 100 ml stężonego kwasu solnego energicznie wstrząsając. Po ponownym rozdzieleniu, warstwę wodną zubożytniono rozcieńczonym amoniakiem. Wydzielony biały osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 13,2 g produktu, tj. 28,1% wydajności teoretycznej kwasu 5-etylo-5-(Δ_1 -cykloheksenylo)-4-iminobarbiturowego. Surowy produkt ma t. t. 252° (r.).

H y d r o l i z a i m i n o z w i ą z k u

Roztwór 51,5 g iminozwiązku w 420 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:2) ogrzewano przez 45 minut do słabego wrzenia. Po ochłodzeniu roztworu lodem i solą, odsączono wydzielony produkt i przemyto go starannie wodą. Otrzymano 46,5 g produktu o t. t. 168 — 171°, tj. 90,7% wydajności teoretycznej. Oczyszczono go przez krystalizację z wody (10 g w 1000 ml wody, odbarwienie węglem itp.), wydajność krystalizacji około 90%. Czysty produkt ma t. t. 171 — 173°, białe lśniące płatki o własnościach odpowiadających wymaganiom farmakopealnym. Czystość produktu, oznaczana przez miareczkowanie 1/10 n NaOH wobec tymoloftaleiny jako wskaźnika wynosiła 100,3% (według metody 4)).

K o n d e n s a c j a z g u a n i d y n ą (metoda B)

Węglan guanidyny przyrządzono z łatwo dostępnego azotanu guanidyny metodą opisaną dokładnie na innym miejscu.⁵⁾

55 g estru metylowego kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjano-octowego wiano do roztworu 12 g sodu metalicznego w 300 ml bezwodnego etanolu, w którym rozpuszczono 50 g suchego węglanu guanidyny. Mieszaninę ogrzewano przez 4,5 godziny pod chłodnicą zwrotną, stale mieszając. Powstały osad odsączono i przemyto bezwodnym alkoholem, a następnie rozpuszczono go w kwasie solnym rozcieńczonym wodą (1:1). Powstały roztwór ekstrahowano 100 ml benzenu i po rozdzieleniu warstwę wodną zadano amoniakiem (5% roztworem wodnym) do reakcji alkalicznej na

lakmus. Wydzielony krystaliczny biały osad odsączono i wysuszono. Otrzymano 42 g substancji o t. t. 238 — 240° (r.), tj. 71,8% wydajności teoretycznej kwasu 5-etylo-5-(Δ_1 -cykloheksenylo)-2,4-dwuimino-barbiturowego.

H y d r o l i z a d w u i m i n o z w i ą z k u

W 510 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:2) rozpuszczono 42 g dwuiminozwiązku. Roztwór ogrzewano do słabego wrzenia, energicznie mieszając, przez 60 — 80 minut pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu roztworu odsączono wydzieloną krystaliczną substancję, którą oczyszczono przez rozpuszczenie w 10% wodnym roztworze wodorotlenku sodowego i odsączenie drobnej ilości nierozpuszczalnej substancji. Z alkalicznego przesączu strącono kwasem solnym kwas barbiturowy. Otrzymano 35 g produktu, tj. 82,7% wydajności teor. o t. t. 172 — 174° (po krystalizacji z wody i odbarwieniu roztworu węglem aktywnym).

K o n d e n s a c j a z c y j a n o g u a n i d y n ą (metoda C)

Do 900 ml bezwodnego alkoholu metylowego dodano 35 g sodu metalicznego, a następnie wsypano 84 g suchej cyjanoguanidyny (dwucyjanodwuamidu). Mieszaninę ogrzewano na łaźni glicerynowej do powstania klarownego roztworu, do którego następnie wiano 160 g estru metylowego kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylocyjano-octowego. Przy stałym mieszaninu ogrzewano roztwór przez 12 godzin do wrzenia. Po kondensacji nadmiar alkoholu usunięto przez destylację, a do pozostałości ochłodzonej do 10° dodano porcjami roztwór 210 ml stężonego kwasu siarkowego w 510 ml wody. Roztwór ogrzewano do wrzenia przez 12 godzin, stale energicznie mieszając. Po ukończonej hydrolizie roztwór oziębiono i odsączono wydzielony produkt. Po przemyciu i wysuszeniu otrzymano 152 g substancji, tj. 85% wydajności teor. Produkt oczyszczony przez krystalizację z wody ma t. t. 171 — 173°.

Produkty otrzymane metodami A, B i C są identyczne, gdyż zmieszane z sobą nie dają depresji temperatury topnienia.

M e t o d a D

E s t e r e t y l o w y k w a s u Δ_1 -c y k l o h e k s e n y l o m a l o n o w e g o

Użyty w tej reakcji ester etylowy kwasu Δ_1 -cykloheksenylo-octowego przyrządzono metodą Reformatskiego, opisaną dokładnie przez autora niniejszej pracy na innym miejscu.⁵⁾ Metodę kondensacji ze szczawianem etylu oparto na pracy Galimberta i Pouzina.⁶⁾

Sporządzono roztwór 32,2 g sodu metalicznego w 500 ml bezwodnego alkoholu etylowego. Do tego roztworu dodano 10 g neutralnego, świeżo przedestylowanego szczawianu etylu i mieszano w 65° przez 45 minut. Następnie do ochłodzonego roztworu wdroplono w temperaturze 20°, mieszaninę 235 g Δ_1 -cykloheksenylo-octanu etylu i 210 g szczawianu etylu. Estry te przed użyciem do kondensacji dokładnie odkwaszono i odwodniono bezwodnym węglanem potasowym i świeżo przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. W temperaturze 20° mieszano jeszcze przez 4 godziny po wdropleniu estrów. Roztwór przybrał barwę brązowo-żółtą i wydzielił się osad soli sodowej. Mie-

szanie reakcyjną wylano do roztworu 53 ml stężonego kwasu siarkowego w 500 ml wody i 500 g lodu. Oddzielono warstwę estrową od warstwy wodnej, a następnie warstwę wodną ekstrahowano 3 razy po 200 ml benzenu. Ekstrat benzenowy połączono z główną masą estru, odwodniono bezwodnym siarczanem magnezowym, a następnie benzen oddestylowano pod normalnym ciśnieniem. Pozostałość destylacyjną, surowy ester etylowy kwasu Δ_1 -cykloheksenyllooksałylooctowego, poddano dekarbonylizacji przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (10 — 15 mm). Otrzymany w ten sposób surowy ester kwasu Δ_1 -cykloheksenylomalonalonowego oczyszczono przez rektyfikację, odbierając frakcję o t. wrz. 137—139° (przy 6 mm). Otrzymano 186 g estru etylowego kwasu Δ_1 -cykloheksenylomalonalonowego, tj. 57,3% wydajności teoretycznej.

Ester etylowy kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylomalonalonowego

124 g Δ_1 -cykloheksenylomalonianu etylu i 89 g jodku etylu zmieszano razem. Do tego roztworu wkroplono połowę, przy stałym mieszaniu, w temperaturze 50° roztwór 12 g sodu metalicznego w 300 ml bezwodnego etanolu. Po wkropleniu mieszaninę ogrzewano do wrzenia, aż do zaniku reakcji na papierek fenoloftaleinowy (około 20 minut). Nadmiar alkoholu usunięto przez destylację pod normalnym ciśnieniem, a z pozostałości wyodrębniono ester w znany sposób. Otrzymano 86,5 g frakcji o t. wrz. 147 — 150°, (głównie 149—150° przy 6 mm), tj. 63,1% wydajności teoretycznej.

Kondensacja z mocznikiem

Do roztworu 19,2 g sodu metalicznego w 300 ml bezwodnego etanolu, w którym rozpuszczono następnie 58 g suchego mocznika, wkroplono 86 g estru etylowego kwasu etylo- Δ_1 -cykloheksenylomalonalonowego. Mieszaninę ogrzewano przez 2 godziny do temperatury wrzenia na łaźni glicerynowej. Po tym czasie alkohol oddestylowano, a gęstą masę reakcyjną wygrzewano przez dalsze 2 godziny w temperaturze 125 — 130° (temperatura łaźni) pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawartość kolby po ochłodzeniu rozpuszczono w wodzie z lodem, a otrzymany roztwór ekstrahowano benzenem (dla usunięcia nieprzereagowanego estru). Wodny roztwór zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji kwaśnej na kongo. Wydzielony osad odsączono, przemyto dobrze wodą i wysuszono. Otrzymano 46,5 g (61,3% wydajności teoretycznej) produktu o t. t. 167 — 170°, który po krystalizacji z wody (połączonej z odbarwieniem roztworu węglem aktywowanym), miał t. t. 170 — 173°. Otrzymany produkt nie daje depresji temperatury topnienia z substancjami otrzymanymi w metodach A, B i C.

Metoda E

Cykloheksen przyrządzono przez dehydratację cykloheksanolu bezwodnikiem ftalowym metodą Petru.⁷⁾ Z niego otrzymano 1,2-dwubromocykloheksan przez bromowanie w roztworze chloroformowym (zamiast w czterochloroku węgla, jak podano w literaturze.⁶⁾

Ester etylowy kwasu Δ_2 -cykloheksenylomalonalonowego

Otrzymano go metodą Eijkmanna⁸⁾ przez działanie na roztwór 640 g malonianu etylu w 2400 ml bezwodnego etanolu, w którym rozpuszczono 184 g sodu metalicznego, 968 g

1,2-dwubromocykloheksanu w czasie 8 — 10 godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Powstały ester wydzielił w sposób typowy dla tego rodzaju reakcji. Otrzymano 655 g frakcji o t. wrz. 138 — 141° (głównie 139 — 140° przy 5 mm), tj. 67,9% wydajności teoretycznej.

Ester etylowy kwasu etylo- Δ_2 -cykloheksenylomalonalonowego

Mieszaninę 214 g jodku etylu i 300 g estru etylowego kwasu Δ_2 -cykloheksenylomalonalonowego poddano reakcji w sposób opisany w metodzie D. Otrzymano 247 g frakcji o t. wrz. 147 — 150° (przy 6 mm), tj. 74,0% wydajności teoretycznej.

Kondensacja z mocznikiem

Wykonano ją w sposób opisany dla metody D; z 135 g etylo- Δ_2 -cykloheksenylomalonianu etylu i 90 g suchego mocznika w roztworze etanolu sodowego (z 30 g sodu metalicznego w 400 ml bezwodnego etanolu) otrzymano 93,5 g produktu (tj. 79,1% wydaj. teor.). Surowy produkt miał t. t. 168 — 171°, po przekrystalizowaniu z wody otrzymano białe lśniące płatki o t. t. 171 — 174°. Produkt zmieszany z substancjami otrzymanymi w metodach A, B, C i D (z każdą oddzielnie i z wszystkimi razem) daje depresję temperatury topnienia (162 — 166°). Jest to więc kwas 5-etylo-5-(Δ_2 -cykloheksenyl)barbiturowy.

Metoda F

Stosowany w tej metodzie 1-bromocykloheksen otrzymano przez działanie N-bromosukcynimidu na cykloheksen metodą Zieglera.⁸⁾

Ester etylowy kwasu Δ_2 -cykloheksenylomalonalonowego.

W 400 ml bezwodnego etanolu rozpuszczono 14,3 g sodu metalicznego i wkroplono 100 g malonianu etylu. Do powstałego roztworu wkroplono 100 g 1-bromocykloheksenu przy stałym energicznym mieszaniu. Reakcja zachodzi bardzo gwałtownie tak, że po wkropleniu 1-bromocykloheksenu wynik próby na papierek fenoloftaleinowy wskazuje na koniec reakcji alkilowania. Po usunięciu nadmiaru alkoholu, ester wydzielono w sposób opisany poprzednio. Otrzymano 130,5 g frakcji o t. wrz. 148 — 150° (przy 6 — 7 mm), tj. 87,2% wydajności teoretycznej.

Produkt poddano etylowaniu w sposób opisany w metodach D i E: z 240 g Δ_2 -cykloheksenylomalonianu etylu i 156 g jodku etylu otrzymano 196 g frakcji o t. wrz. 147 — 149° (przy 6 mm), tj. 73,1% wydajności teoretycznej estru kwasu etylo- Δ_2 -cykloheksenylomalonalonowego.

Kondensacja z mocznikiem

Poddano reakcji 196 g etylo- Δ_2 -cykloheksenylomalonianu etylu z 131 g suchego mocznika w roztworze 600 ml bezwodnego etanolu, w którym rozpuszczono 43,5 g sodu metalicznego. Otrzymano 125 g surowego produktu o t. t. 164 — 169°, który po dwukrotnej krystalizacji z wody miał t. t. 170 — 173°. Czysty produkt odpowiadał w zupełności wymaganiom technicznym podanym w literaturze⁴⁾. Wydajność czystego Δ_2 -izomeru fanodormu wynosiła 100 g, tj. 58,4% wydajności teoretycznej.

Produkt okazał się identyczny z substancją otrzymaną w metodzie E, gdyż produkty te zmieszane nie dają depresji temperatury topnienia. Z substancjami otrzymanymi w

metodach A,B,C i D obniżenie temperatury topnienia wynosiło około 10–12°.

Otrzymano 26. V. 53.

Literatura

1. BIOS 1404; Item. No. 24 File No. XXV—54 „Pharmaceutical at the IG Farben-industrie Plant Elberfeld, Germany“; US Pat. 1609796; Chem. Abstr. 23, 483 (1929); Brit. Pat. 231150; Chem. Zentr. I. 2843 (1926).

2. Eijkman J. F., Chem. Weekbl., 6, 699 (1909).
3. Lamchen M., J. chem. Soc., (1950), 747.
4. „New a. Nonofficial Remedies“. New York 1947.
5. „Preparatyka organiczna“ — w druku.
6. „Organic Syntheses“ Col. Vol. II. New York 1948.
7. Petru F., Chem. Listy, 42, 54 (1948); 43, 75 (1949).
8. Ziegler K., Späth A., Schaaf E., Schumann W., Winkelmann E., Ann. 551, 80 (1942).
9. Galimbert P., Pouzin S., Gazz. chim. Ital. 72, 125 (1942)

Włókna szklane

Z. Bielawski i A. Zawadzki

677.521

Podano przegląd współczesnych metod produkcji włókien szklanych. Omówiono problematykę zestawów szkła głównie na włókna do elektroizolacji. Przedstawiono własności włókien, ich przeróbkę i zastosowanie.

Дан подробный обзор современных производственных методов стеклянных волокон. Рассмотрена проблематика разных композиций стекла главным образом для производства электроизоляционных волокон. Представлены свойства волокон, их переработка и применение.

A survey of modern methods of glass fibre production has been given. The problems of glass composition especially to produce fibre for electroisolation have been discussed. The data concerning the properties of fibre, their treatment and applications have been given.

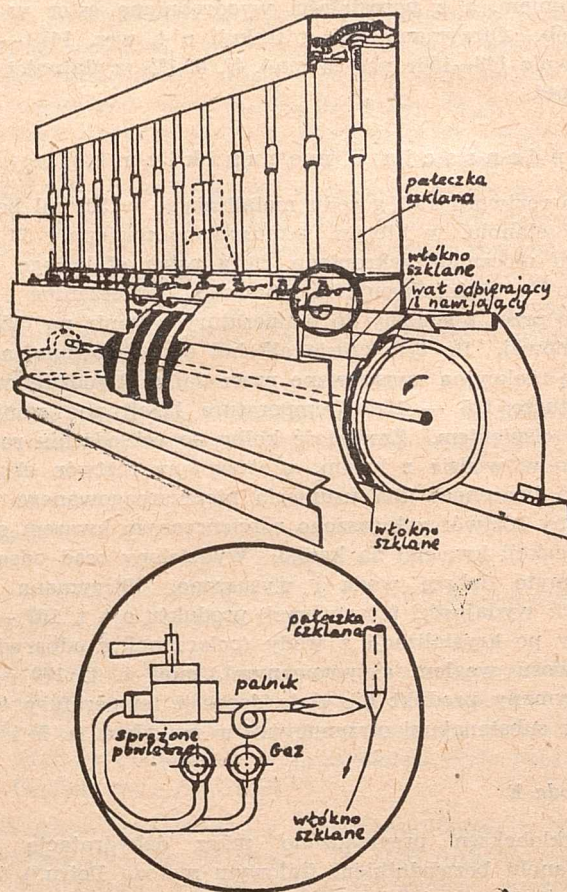
Włókno szklane jest najlepszym z używanych materiałów do elektroizolacji. Obok wysokiej, stałej dielektrycznej jest ono niehigroskopijne, posiada dużą wytrzymałość na rozciąganie, jest odporne na chemikalia i wysokie temperatury.

W przemyśle chemicznym znajduje zastosowanie jako surowiec na tkaniny filtracyjne i ochronne. Równocześnie przemysł budowlany, lotniczy, budowy okrętów stwarza coraz większe możliwości zastosowania włókna szklanego. Bardzo zadowalające są wyniki prób łączenia włókna szklanego z masami plastycznymi. Odgrywa ono tu rolę tworzywa wzmacniającego. Otrzymany materiał konstrukcyjny może konkurować swymi własnościami z metalami lekkimi.

Metody produkcji

Włókno szklane produkowane jest w postaci ciętej i ciągłej. Szeroko rozwinięta też jest produkcja waty szklanej i wojłoku. Sposób przetwarzania szkła zmienia się w zależności od przeznaczenia włókna. Można wymienić trzy stosowane obecnie sposoby produkcji włókna: 1) wyciąganie przez działanie sił odśrodkowych, 2) wyciąganie za część zestalonego włókna, 3) wyciąganie za pomocą rozprężającego się powietrza względnie pary. Metodą pierwszą wytwarza się zwykłą watę szklaną, która złożona jest z krótkich włókien 20 μ . Krople szkła padają na wirującą szybko dookoła pionowego wału tarczę i przez działanie siły odśrodkowej są wyciągane na włókna. Wytwarzanie tekstylnych włókien szklanych przez wyciąganie z prętów nie wymaga zbyt kosztownych urządzeń i dlatego dotychczas stosuje się w Niemczech. Maszyna do wyciągania włókien szklanych mieści 50–75 stojących zwykle pionowo obok siebie sztabek szklanych o średnicy 3–4 mm. (rys. 1). Każda pojedyncza sztabka topi się na końcu wskutek ogrzewania dokładnie regulowanym płomieniem gazowym lub spiralami elektrycznymi. Temperatura topnienia wynosi około 1200°C i musi być utrzymywana z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$. Przy zbyt wysokiej temperaturze tworzą się krople, a przy zbyt niskiej następuje wskutek wielkiej lepkości topionego szkła zerwanie powstającego włókna. Włókna są nawijane na bęben o średnicy 1 m z szybkością 2.400 m/min. Równomierny dopływ stopionej masy zabezpiecza stałe przesuwanie prętów szklanych naprzód. Prę-

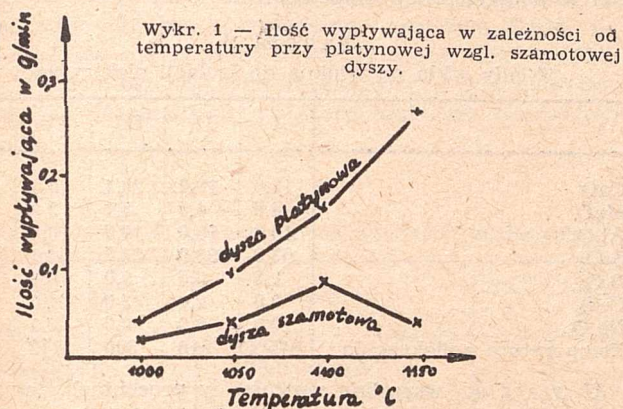
kość ta wynosi (przy wytwarzaniu włókien 9 — 10 μ i średnicy pręta około 4 mm) w przybliżeniu 1,80 m/godz. Przed nawinięciem włókna przechodzą przez walec szlichtujący.



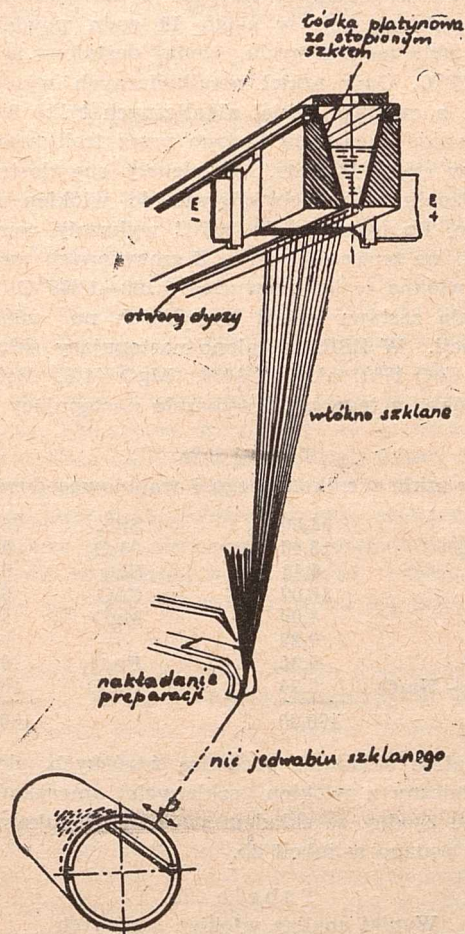
Rys. 1 — Maszyna do wyciągania włókna szklanego z pałeczek szklanych.

Grubość włókien można zmieniać w pewnych granicach przez użycie grubszych lub cieńszych pałeczek, przez regulowanie szybkości ich posuwu lub przez zmianę szybkości wyciągania. Normalnie produkuje się włókno o średnicy 6 μ . Włókna szklane nawinięte na bęben są ciągle. Rozcina się je i zdejmuje w postaci pasma. Pasemko można

pociąć na odcinki długości 70—120 mm i przerobić na dzianiny lub tkaniny.



Jedwab szklany zwykle złożony ze 102 lub 204 pojedynczych włókienek ciągłych uzyskuje się przez szybkie wyciąganie stopionego szkła z dyszek. Metoda ta została bardzo udoskonalona w ostatnich latach i jest powszechnie

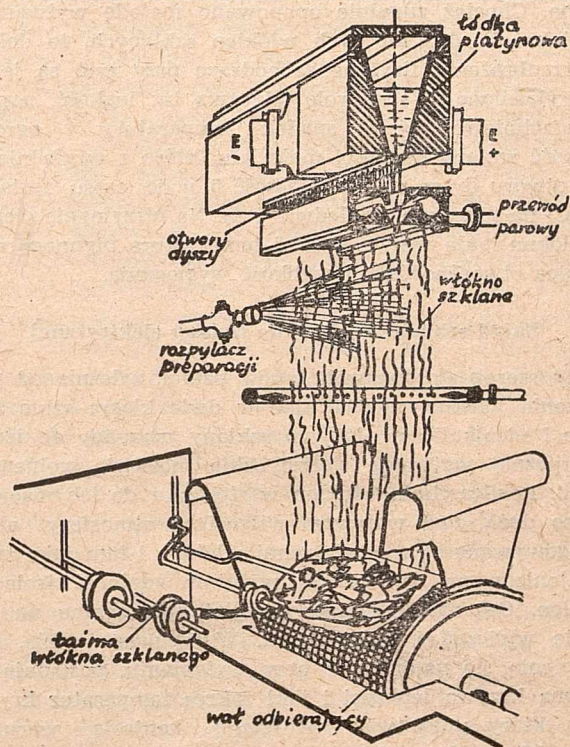


Rys. 2 — Proces ciągnięcia z dysz.

wprowadzona. Prototypem jej była tzw. metoda bębnowa lub Gösslera. W Polsce jeszcze dzisiaj produkuje się w ten sposób włókno szklane o grubości ponad 20 μ dla izolacji termicznej i akustycznej. Z mufl szamotowej przez otworki w dnie wycieka stopione szkło i jest wyciągane we włókna. Można używać szkieł o dużym zakresie lepkości. Szybko występująca korozja wywołuje nierównomierne rozkalibrowanie otworków a przez to zmiany średnic włókien.

W celu uzyskania cieńszych włókien o równomiernej średnicy i lepszej regulacji procesu produkcyjnego zastoso-

wano dysze z platyny względnie jej stopów. Materiał taki wytrzymuje temperaturę do 1700°C i daje się zwilżać przez płynną masę szklaną (wykres 1). Z uwagi na wysokie koszty zmniejszono wanienki platynowe do pojemności około 2 kg. Szkło w postaci kulek lub płytek zasypuje się w sposób ciągły (co 30 sek. jedna 10 g kulka) do wanienki (rys. 2) w kształcie łódki ogrzewanej oporowo prądem do temperatury 1400—1500°C. W dnie obudowanej ogniotrwałą ceramiką łódki ujętej w ramę metalową znajdują się w 2 szeregach 102 otworki dyszowe o średnicy zwykle 1,2 mm. Otworki u dołu przechodzą w krótkie rurczki (okapy) zabezpieczające przed łączeniem się wypływającego szkła w grubsze strugi. Każdy taki piec elektryczny posiada własny zespół składający się z transformatora jednofazowego o mocy rzędu 12 kW oraz regulatora do zmiany wtórnego napięcia transformatora zależnie od potrzebnej temperatury pieca. Normalne wtórne napięcie transformatora wynosi około 2 V. Z uwagi na wielkie obciążenie szyny łączące transformator z piecem elektrycznym chłodzone są wodą. Z otworków łódki wypływa odpowiedniej lepkości szkło, które po szybkim wyciągnięciu zastyga. Włókienka przechodzą obok wałka szlichtującego i są nawijane na mały bęben z szybkością 28—33 m/sek. W tych warunkach tworzą się włókna o średnicy 5—6 μ co odpowiada 36—43.000-krotnemu wydłużeniu. Ze szpuli pierwszej przewija się leżące praktycznie równoległe 102 włókienka na szpulę



Rys. 3 — Proces wydmuchiwania z dysz.

drugą i skręca silnie (160—200 skrętów na metr). Przędza z jedwabiu szklanego (180 Nm) może być w tej formie przerabiana na cienkie tkaniny (do poniżej 120 g/m²) lub taśmy, albo używana wprost na opłoty drutów. Po spleceniu 4 i więcej krotnym przerabiana jest na kordy lub liny. Jeden punkt przędzalniczy, na wybudowanie którego używa się od 1—4 kg platyny, daje małe ilości nici, bo średnio 12 kg/24 godz. Na 1 kg jedwabiu szklanego zużywa się 7 kW. Produkcja jedwabiu szklanego jest zatem ograniczona przez stosunkowo małą zdolność przetwórczą pieca i duże zapotrzebowanie na platynę.

Modyfikacją tej metody dającą gorszej jakości włókno jest wydmuchiwanie włókien z dysz łódki platynowej (rys. 3). Topienie szkła używanego tu również w postaci kulek jednak trochę większych (28 mm) lub w postaci płytek względnie skorupki następuje w sposób podobny jak przy wyciąganiu z dysz. W dnie łódki znajduje się tylko 35 otworków dyszowych. Wydostające się z dysz włókna szklane, powstające po utworzeniu się kropli ciągnącej włókno są rozciągane rozprężającą się parą. Para jest doprowadzana miechem lub pierścieniem z otworami. Używa się parę o ciśnieniu 10—20 at lub sprężone powietrze. Szybkość wyciągania włókien szklanych wynosi 700—1.300 m/sek. Działanie pary lub sprężonego powietrza rozrywa włókna na kawałki długości 5—35 cm. Włókna te spadają obok rozpylacza szlichty (która nadaje im pewną giętkość) i przez pierścieniowy palnik gazowy osuszający włókna od skondensowanej pary na transporter ssący. Na końcu transportera zbiera się włókno w postaci taśmy ciągłej. Następnie nawija się je na szpule, przewija i skręca na przędzę. Cienkość przędzy zależy od grubości taśmy i pojedynczych włókien. Zwykle wytwarzane są przędze z włókien szklanych o numerze 1,6 — 2,4 — 3,0 — 5,0 — 16,0 — 25. W tej formie nadaje się ona do przeróbki dalszej na tkaniny średnio ciężkie i ciężkie (600—1.200 g/m²), które zastępują tkaniny azbestowe. Wydajność pieca wynosi 30—60 kg/24 godz. włókien o średnicy 5—7—10 μ . Granica przedzalności włókien szklanych leży przy 12 μ średnicy włókna. Chociaż zupełnie opanowano metodę wytwarzania cienkich i bardzo mocnych włókien szklanych, to dokładne przeobrażenia fizyczne zachodzące przy tym są jeszcze nie wyjaśnione. Ważną rolę odgrywa tu: lepkość, napięcie powierzchniowe, wielki spadek temperatury i ogromna szybkość zmiany grubości materiału, która z względnie dużego otworu dyszy osiąga wielkość 5 μ do czasu zestalenia (600°C) na przestrzeni zaledwie 1 m. Na otrzymanie cienkiego włókna mają wpływ skład i temperatura płynnego szkła, średnica otworów łódki i szybkość wyciągania.

Skład szkła na włókno do izolacji elektrycznej

Cały szereg stosowanych typów szkieł, zależnie od przeznaczenia włókna, można ująć w dwie klasy: szkło alkaliczne i niealkaliczne. Jedwab szklany używany do izolacji elektrycznej wytwarza się ze szkła możliwie wolnego od alkali. Powierzchnia włókien w stosunku do ich masy jest bardzo duża. Pod wpływem wilgoci z atmosfery alkalia wylugowywane są z powierzchni włókien i tam jako związki zjonizowane zmniejszają wybitnie zdolność izolacyjną włókien. Odpowiednie składy szkieł opracowano na podstawie wyliczeń i doświadczeń. Wytapiano szkła, które nie pienia się nadmiernie przy wytapianiu, posiadają wydłużoną krzywą lepkości i taki zakres temperatur krytycznych, który umożliwia dostateczną kontrolę warunków pracy. Mieszanka podstawowa tych szkieł składa się z tlenków ziem alkalicznych, tlenków glinu i krzemu. Dla wytworzenia określonego eutektyktu skład ten musi leżeć w niżej podanych granicach:

CaO 16—30% Al₂O₃ 17—7%
MgO 7—1% SiO₂ 67—53%

Zmniejszenie ilości trójtlenku glinu poprawia krzywą lepkości szkieł. Jako substancje pomocnicze upłynniające stosuje się B₂O₃, CaF₂, P₂O₅ lub w małej ilości Na₂O, K₂O względnie Li₂O. Związki te powodują powiększenie obszaru wiskozy, obniżenie temperatury topnienia, skrócenie koniecznego czasu topnienia i obniżenie punktu

zmiękczenia. Podaje się następujące możliwości składu jedwabiu szklanego, który może służyć do izolacji elektrycznej w podwyższonej temperaturze:

Tabela 1
Składy szkła na włókna do izolacji elektrycznej

	I	II	III	IV	V
CaO	18,0	16,0	20,4	19,3	24,8
MgO	4,5	4,5	3,4	3,5	6,1
Al ₂ O ₃	15,0	15,0	10,0	10,5	11,2
SiO ₂	53,0	53,0	54,2	54,7	51,2
B ₂ O ₃	9,5	9,5	9,0	6,9	4,0
CaF ₂	0,0	2,0	3,0	2,0	0,0
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	3,1	2,4
Temperatura zmiękczenia	845°C	816	800	772	771

U w a g a: wszystkie wartości w procentach, temperatura w °C.

Należy wspomnieć, że punkt zmiękczenia zwykłego szkła wapniowo-sodowego wynosi ok. 600°C. Wysoką oporność elektryczną włókien z omawianych szkieł potwierdziły próby porównawcze. Taśmy izolacyjne z włókien szklanych poddawano klimatyzacji w ciągu 48 godz. powietrzem o wilgotności 90% po przemyciu wodą destylowaną w temperaturze 38°C. Opór szkieł niealkalicznych wyniósł 410 megaomów, a czystych szkieł alkalicznych tylko 3,2 megaomów. Odporność chemiczną badano przez traktowanie włókien parą w ciągu 48 godz. Nie ulegały one dostrzegalnemu uszkodzeniu w przeciwieństwie do włókien ze szkła alkalicznego. Po ogrzaniu do 300°C wykazały wzrost wytrzymałości na zerwanie o 20%. Z omawianych szkieł wyciąga się włókna w temperaturze 1.100—1.300°C. Nowsze prace podają zestawy szkieł twardszych na włókna do elektroizolacji. W ZSRR ustalono następujący skład szkła: SiO₂ 53%, CaO 17%, Al₂O₃ 14%, MgO 4%, B₂O₃ 10%. Analiza włókna z tego szkła wykazała następujący skład:

Tabela 2a
Składy szkła niealkalicznego i wapniowosodowego

SiO ₂	54,60	SiO ₂	72,06
Al ₂ O ₃	13,40	Al ₂ O ₃	0,50
SO ₃	0,11	SO ₃	0,38
CaO	16,07	CaO	6,18
MgO	4,00	MgO	4,03
B ₂ O ₃	9,22	—	—
Fe ₂ O ₃	0,36	Fe ₂ O ₃	0,08
K ₂ O + Na ₂ O	2,24	Na ₂ O	16,77
	100,00		100,00

Dwa ostatnie składniki pochodzą z różnych domieszek. Skład chemiczny z włókien szklanych amerykańskich w przybliżeniu zgodny ze składem włókien produkowanych w Niemczech podano w tabeli 2b.

Tabela 2b
Wyniki analizy włókien szklanych

SiO ₂	61,65	50,12
TiO ₂	0,04	0,06
B ₂ O ₃	4,33	10,47
Al ₂ O ₃	3,42	13,46
MgO	4,65	4,12
Fe ₂ O ₃	0,12	0,18
CaO + ZnO	6,81	16,48
K ₂ O	1,27	0,53
Na ₂ O	10,49	4,39
SO ₃	0,24	0,19
Straty przy wyżarzeniu	6,98	—

U w a g a: dane w rubryce pierwszej dotyczą składu włókien dla celów chemicznych, w drugiej dla elektroizolacji.

Temperatura snucia włókien z tych szkła wynosi 1400° — 1450°C . Ostatnie prace Japończyków zawierają składy szkła również twardego na włókna do elektroizolacji, w których związki boru zastąpiono związkami manganu. Szkło na zwykłe włókna nie powinno zawierać więcej niż 15—20% alkaliu, w czym ok. 10% ziem alkalicznych. Przykładowo podano zawartość alkaliu we włóknach szklanych tekstylnych (tabela 3).

Tabela 3
Zawartość alkaliu w tekstylnych włóknach szklanych

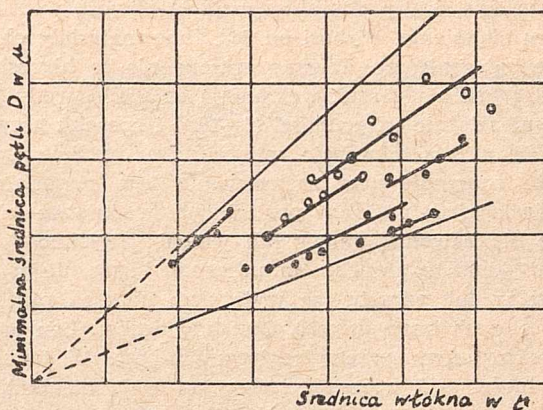
Metoda	Próbka	Na ₂ O %	K ₂ O %
I) Wyciąganie z dysz	Jedwab szklany jakość handlowa (wolny od alkaliu)	1,62	0,36
II) Wydmuchiwanie z dysz	taśma szklana G 40	11,87	2,61
	„ „ G 41	13,52	2,79
	„ „ G 42	14,69	2,40
	Przędza „ Nm 5	14,12	2,68
III) Wyciąganie z pałeczek	„ „ Nm 20	13,31	2,44
	Włókna szklane S/c1	13,32	7,16
	„ „ S4	13,05	7,87
	„ „ R2	12,92	8,35

Własności włókna szklanego

Niezależnie od sposobu wytwarzania i składu surowca włókna szklane w porównaniu z innymi materiałami włókienniczymi mają specjalne własności technologiczne. Dlatego należało przystosować istniejącą w przemyśle włókienniczym metodykę badań, a nawet stworzyć specjalne kryteria dla stwierdzenia jak zachowują się szklane materiały włókiennicze w warunkach ich przyszłego użytkowania. Grubość włókien szklanych określa się przez podanie ich średnicy. Włókna szklane mają praktycznie przekrój kołowy. Przeciętna średnica 5—10 μ . Ciężar właściwy włókna zbliża się do 2,5 g/cm³, czyli blisko dwukrotnie przewyższa ciężar właściwy wszystkich znanych materiałów włókienniczych. Używanie numeru metrycznego jako miary grubości jest niedogodne. Nieregularność grubości jest podstawą technicznej oceny jakości włókna. Zwykle wynosi ona ok. 10%. Średnicę oznacza się pod mikroskopem.

Wytrzymałość i wydłużenie włókien szklanych bada się, dla otrzymania porównywalnych wyników, w sposób następujący: włókna zrywa się na długości 10 mm przy szybkości wzrostu obciążenia 100 mm/min. Stwierdzono, że uzyskane wartości są zależne od sposobu wytwarzania włókna i jego składu chemicznego. Nierównomierność wytrzymałości dla jednej partii wyniosła średnio $\pm 34\%$. Świadczy to z jednej strony o niedostatecznej jednorodności powierzchni włókien oraz o obecności na niej szczelin i uszkodzeń zmniejszających wytrzymałość, a z drugiej strony jest napewno wynikiem znacznych błędów systematycznych niedostatecznie precyzyjnych przyrządów pomiarowych. Wytrzymałość właściwa włókna borowego (3,5—10,5 μ) wynosi 16,2—5g/den lub 364—150 kg/mm². Wraz ze zmniejszaniem się średnicy włókien obserwowano wzrost ich wytrzymałości. Zależność ta uwiadamia się przy włóknach z tego samego surowca produkowanych w jednakowych warunkach. Na podstawie badań różnych autorów można przypuszczać, że włókno szklane o średnicy dążącej do 0 μ nie będzie miało nieskończonej dużej wytrzymałości. Prawdopodobnie przy pewnej średnicy zostaje osiągnięta krytyczna wytrzymałość, po czym spada ona powoli do

zera lub przed tym zatrzymuje się przez pewien czas na stałym poziomie. Nie jest wykluczone, że ten punkt krytyczny dla włókien o różnych składach i produkowanych różnymi metodami nie leży przy tej samej grubości. Ze wzrostem długości włókien zwiększa się prawdopodobieństwo wystąpienia niejednorodności przy zrywaniu powodując spadek wytrzymałości włókna. Zmiana szybkości wzro-



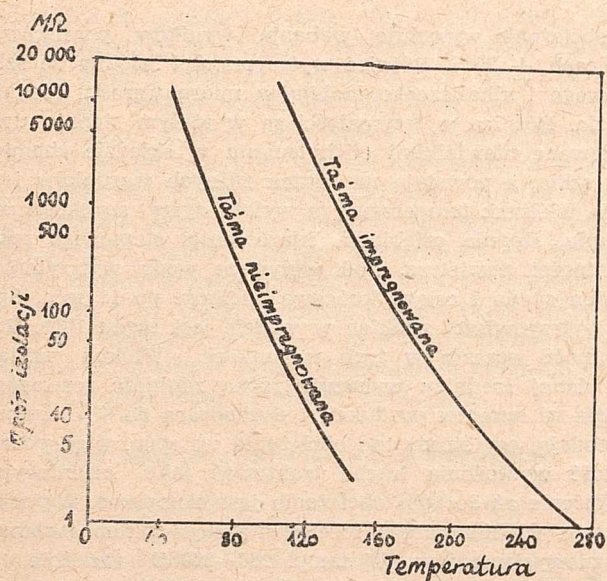
Wykr. 2 — Zależność minimalnej średnicy pętli D od średnicy włókna.

stu obciążenia wywołuje wahania wyników pomiarów w granicach $\pm 20\%$. Różnice wytrzymałości włókna ze szkła borowego i alkalicznego maleją w miarę wzrostu średnicy włókna. Różnice wytrzymałości są w małym stopniu uwarunkowane niewielkimi odchyleniami w składzie chemicznym szkła, a powstają na skutek różnych warunków tworzenia włókien: temperatury u wylotu dyszy, szybkości wyciągania, stopnia oziębienia, klarowności stopionego szkła, wilgotności powietrza. Pod wpływem wody wytrzymałość włókien spada i osiąga końcową wielkość po 15 min. Spadek wytrzymałości włókien w wodzie jest rzędu 10%. Rozciągłość wzrasta w tych warunkach. Włókna szklane przy danej średnicy wykazują różną zdolność rozciągania zależną od sposobu produkcji i dochodzącą do 40%. Autorzy nie podają, czy stosowano obciążenie wstępne, więc podaną wartość wydłużenia trzeba traktować jako orientacyjną. Wydłużenie aż do 80% obciążenia jest elastyczne. Z punktu widzenia włókienniczego rozciąganie się włókien szklanych jest niewystarczające. W temp. 250—300°C (zależnie od składu chemicznego szkła) występuje pierwszy spadek wytrzymałości włókien. W temp. 500°C materiał staje się częściowo kruchy i badać go nie można. Nie stwierdzono spadku wytrzymałości pod wpływem parodniowego oziębienia w temp. od — 20 do — 50°C.

Łamliwość włókien szklanych zmniejsza się wyraźnie ze zwięźaniem ich średnic. Metodyka badań łamliwości została niedawno rozpracowana przez P. A. Kocha i G. Satłowa. Miara łamliwości może być najmniejsza średnica pętli, która utworzy się z włókna szklanego przez ściąganie obu jego końców aż do pęknięcia, w zależności od średnicy włókna. Bada się stosunek D/d. Włókna wyciągane z pałeczek są bardziej giętkie niż wydmuchiwane z dysz. Zawartość alkaliu wpływa niekorzystnie na giętkość włókien (wykres 2). Pewien wgląd w stosunki łamliwości otrzymuje się, jeżeli włókno skrócić się dokoła osi aż do zerwania. Sama liczba skręcenia do pęknięcia tj. ta liczba obrotów dla danej długości, przy której włókno zrywa się, wzrasta ze zmniejszeniem grubości włókna i tylko dla włókien o jednakowej średnicy może służyć jako kryterium. Opracowano pojęcie kąta skrętu do złamania α_D . Włókna poliamidowe mają normalną giętkość i kąt α_D 50—60°. Włókna szklane o kącie α_D = 85—87,5° są mniej łamliwe od innych włókien

mineralnych, które wykazują kąt α_D o jeden stopień większy od nich. Włókna szklane wyciągane z pałeczek mają α_D 85–86°, wydychiwane z dysz. 86,5–87,5°. Ze względu na niewielki rozrzut kąta skręcania do zerwania dla wymienionych odmian włókna szklanego i wyraźne różnice wartości α_D badanie kąta ma znaczenie diagnostyczne.

Miarą kruchości włókien szklanych jest też kąt podany przez Satlowa, który charakteryzuje ciągliwość włókien w kierunku ciągnięcia. Wynosi on 96°. Inne materiały charakteryzuje kąt mniejszy. Włókna szklane nie są higroskopijne. Wyciągane z pałeczek wchłaniają do 0,25% wody praktycznie niezależnie od grubości (6–10 μ) i sposobu przygotowania. Niewielka adsorpcja wilgoci przez włókna szklane ma duże znaczenie przy zastosowaniu tego materiału dla celów izolacyjnych. Szkło posiada przewodnictwo cieplne większe niż bawełna, papier lub jedwab. Włókno szklane wykazuje dużą odporność na uderzenie, znacznie większą od bawełny lub azbestu (za wyjątkiem uderzeń przedmiotami o ostrych krawędziach). Jest ono doskonałym izolatorem elektrycznym przewyższającym azbest. W powietrzu o wilgotności 99% oporność izolacyjna szkła niealkalicznego jest nadal większa niż azbestu (wykres 3).



Wykres 3.

Ten sam efekt izolacyjny osiąga się w następujących grubościach nawojów: jedwab naturalny 0,063 mm, jedwab szklany 0,100 mm, bawełna 0,113 mm, azbest 0,200 mm. Oporność izolacyjna na mokro włókna szklanego jest większa niż izolacji z bawełny. Nie ma przy tym zjawiska pęcznienia. Materiał szklany wykazuje wytrzymałość na przebicie rzędu 30–37 kV/cm. Przy impregnacji odporność na przebicie zależy od rodzaju zastosowanego lakieru.

Wadą włókna szklanego jest jego minimalna, w stosunku do istniejących surowców włókienniczych, odporność na ścieranie. Wynika to z małej sprężystości i nieznacznego wydłużenia włókna. Już w chwili snucia włókna szlichtuje się odpowiednio. W sposób trwały zabezpiecza włókno przed ścieraniem impregnacja.

Jako tworzywo nieorganiczne włókno szklane jest niepalne i nie ulega niszczeniu przez drobnoustroje. Cechuje je również wysoka odporność na działanie kwasów poza kwasem fluorowodorowym i fosforowym. Są prace zmierzające do ustalenia składów szkielek, które posiadałyby również dużą odporność na działanie alkaliów.

Przeróbka i zastosowanie włókna szklanego

Grube włókna szklane używa się w postaci waty lub mat, podczas gdy cienkie włókna i jedwab szklany przerabia się na przędzę, tkaniny, taśmy i inne. W wielu wypadkach wytwarza się tkaniny nie z samych włókien szklanych, lecz w połączeniu z innymi materiałami włókienniczymi, organicznymi lub nieorganicznymi. Przędza i tkaniny z tektystylnie cienkich włókien szklanych znalazły zastosowanie w ciągu ostatnich 10 lat prawie we wszystkich dziedzinach techniki. Nawet kraje bogate w surowce naturalne, reprezentujące wysoki poziom uprzemysłowienia, rozwinęły produkcję włókien szklanych.

Istnieją dane o zastosowaniu z dobrym wynikiem włókien szklanych na obrusy, kapy na łóżka, krawaty, ale tkaniny te nie wytrzymują konkurencji z innymi materiałami. Co pewien czas pojawiają się nadzieje na użytkowanie włókien szklanych do wyrobu zwykłych tkanin odzieżowych. Należy wyraźnie stwierdzić, że ani obecnie, ani w przyszłości nie można liczyć na tkaninę z włókien szklanych odpowiednią w przemyśle odzieżowym. Włókna szklane są przede wszystkim niezbędne w elektrotechnice do izolacji w postaci przędzy, sznurów, taśm, płótna, koszulek wprost lub po impregnowaniu. Nadają się szczególnie do izolacji silników elektrycznych pracujących w ciężkich warunkach, na które składają się: przeciążenia, wilgoć, chemikalia i wysoka temperatura. Wówczas większość przerw w ruchu polega na uszkodzeniach izolacji. Przy zastosowaniu izolacji z włókien szklanych można zmniejszyć rozmiary i wagę motoru elektrycznego przy tej samej mocy. Np. motor 7,5 PS przy przestawieniu na izolację szklaną jest mniejszy o $\frac{1}{3}$ i waży mniej o 40 kg. Motor i izolację szklaną poddano próbie pracy w temp. 575°C. Mimo zniszczenia impregnacji pracował on bez zapalenia. Motor zanurzano w wodzie i natychmiast po wyjęciu uruchamiano bez szkody. Motory takie nadają się szczególnie do pracy w kopalniach. Oprzędzarki przy oplataniu drutu muszą być dokładnie wyregulowane aby uniknąć uszkodzeń włókna. Dla zapewnienia lepszej giętkości przewodników w oprzędzie kąt prowadzenia przy oprzędzaniu wynosi poniżej 30°. W razie zginania przewodu przędza nie jest narażona na nadmierne naprężenia. Po nawinięciu na przewodnik włókno zostaje zaimpregnowane, co zabezpiecza je od ścierania i przesuwania na drucie. Nałożenie izolacji przy oplataniu drutów miedzianych wynosi przy jednorazowym owinięciu jedwabiem szklanym 90 km/kg ok. 0,08 mm, a przy często spotykanym nawoju dwukrotnym jedwabiem szklanym 45 km/kg i jednorazowym lakierowaniu — 0,25 — 0,26 mm. Tkaniny z jedwabiu szklanego mają grubość w przybliżeniu 0,03 — 0,35 mm, a z ciętego jedwabiu szklanego od ok. 0,3 — 1 mm. Napięcie przebicia pola elektrycznego dla taśm nie nasyconych w kV/mm podaje tabela 4.

T a b e l a 4

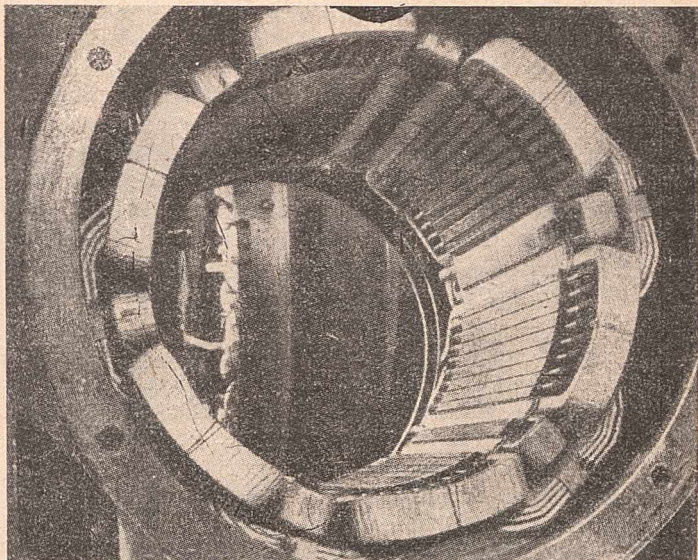
taśma szklana	grubość	0,375 mm — 2,2;	0,25 mm — 2,4
„ azbestowa	„	0,375 mm — 3,9;	0,25 mm — 4,3
„ bawełniana	„	0,175 mm — 4,5;	

Po nasyceniu lakierem gliptalowym taśma szklana o grubości 0,12 mm zwiększyła swą grubość do 0,225 mm, a napięcie przebicia pola elektrycznego dla niej wyniosło 44 kV/mm. Przez pokrycie odpowiednim lakierem podnosi

się wydatnie własności dielektryczne i wytrzymałość na ścieranie. Można używać lakierów olejowych i lakierów ze sztucznych żywic jak gliptalowy i silikonowy. Odporność na ciepło lakieru olejowego wynosi 120°C, gliptalowego 140°C, a silikonowych — 180°C. Podane wartości mogą być w praktyce znacznie przekroczone jeśli chodzi o lakier gliptalowy i silikonowy przy krótkim czasie ogrzewania. Lakier gliptalowy wytrzymuje przez krótki okres czasu temp. 200°C, a silikonowy nawet 300°C. Impregnacja silikonami jest narazie dość trudno dostępna. Lakier gliptalowy jest trochę higroskopijny i mniej elastyczny niż olejowy. Dalszą odporną na ogrzewanie kombinacją jest jedwab szklany w połączeniu z miką, tzn. mikro-jedwab szklany. Tkanina o grubości 0,03 mm wykazała w temp. 150°C oporność na przebicie ok. 4 kV. Taśmy szklane mogą składać się z prostych nici dla małego wydłużenia (2...5%) i dużej wytrzymałości na zrywanie (10...40 kg/cm szer.) lub z kierunkiem włókien przekątnym, gdzie wydłużenie wynosi 16 — 37%, a wytrzymałość na rozerwanie 7 — 15 kg/cm szer. przy taśmach o grubości 0,06 — 0,4 mm. Tkaninę szklaną w stanie nieimpregnowanym izoluje się wirniki i transformatory a następnie impregnuje. Obecnie stosuje się izolację z włókien szklanych przede wszystkim w dużych maszynach i silnikach narażonych na częste przeciążenia, jak motory tramwajowe, kolejowe, trolejbusów, wirówek, dźwigów, transformatory przy spawaniu. Obniżanie kosztów wytwarzania tkanin z włókien szklanych przez stały rozwój tego przemysłu pozwoli na izolację seryjną nawet małych silników elektrycznych.

Z innych zastosowań włókna szklanego w elektrotechnice należy wspomnieć o matach produkowanych z wełny szklanej dla ochrony płyt akumulatorowych przed rozsypaniem się. Podobnie w elektroplastyce zabezpiecza się anodę przed zbyt szybkim zużyciem przy pomocy woreczka z tkaniny szklanej. W dalszych dziedzinach elektrotechniki tkaniny z włókien szklanych stosuje się do produkcji kształtek. Tkaniny są oblewane schlorowaną naftaliną, szelakiem lub styrenem, który zostaje następnie spolimerizowany. Włókna szklane łączą się z tworzywami organicznymi i dają w ten sposób nowy materiał konstrukcyjny. Podobnie jak tkaniny bawełniane czy ze sztucznego jedwabiu, pokrywać można tkaniny ze szkła ręcznie lub maszynowo rozpuszczalnymi żywicami fenolowymi i po starannym osuszeniu rozpuszczalnika między ogrzewanymi płytami sprasować w formach pod ciśnieniem 100 — 600 kg/cm² w temp. 125 — 200°C. W związku z prasowaniem w formach obawiano się z początku, że na skutek małej rozciągalności tkanin z jedwabiu szklanego powstaną pęknięcia w miejscach narażonych na szczególne naprężenia. W praktyce okazało się, że można bez specjalnych trudności wytwarzać części nawet o skomplikowanych kształtach. Tworzywa z warstwami tkanin szklanych wykazują własności mechaniczne i fizyczne, które częściowo są znacznie lepsze niż przy użyciu tworzyw z wypełnieniem warstwowym organicznym. Znałe są nawet udane próby wykonania z tego materiału kadłuba samolotu, jachtu i karoserii samochodowej. W ten sposób wytwarza się także takie artykuły jak hełmy strażackie i górnicze, a nawet wędkę rybackie. Należy tu wspomnieć o łączeniu włókien szklanych z innymi materiałami jak cement, smoła itd. Powłoka z żywicy winylowych nadaje tkaninom szklanym cenne własności. Z tego materiału wytwarza się płótno namiotowe, tkaniny do wyściełania samochodów, które odznaczają się taką samą odpornością na ścieranie jak tkaniny z wełny. Możliwe są zastosowania ich na teczki, paski, przyszwyy do butów i kapelusze.

W przemyśle chemicznym włókna szklane i tkaniny z jedwabiu szklanego stanowią cenny materiał do filtracji cieczy i gazów, szczególnie kwaśnych, w podwyższonych temperaturach. Występujące na początku trudności z pęknięciami tkanin szklanych przy zginaniu, ciśnieniu lub napinaniu spowodowane kruchością materiału usunięto przez pokrycie miejsc poddawanych naprężeniom roztworem lateksu lub przez zastosowanie wydrążonych płyt ołowia-



Fot. — Silnik z opłotem z włókna szklanego.

nych względnie porowatych płyt gumowych jako ochrony np. w prasach ramowych. W dziedzinie izolacji cieplnej występuje też szereg korzyści z zastosowania włókna szklanego i to zarówno do ochrony przed utratą ciepła jak i w chłodnictwie. W ten sposób izoluje się przewody rurowe, kotły itp., szczególnie w budownictwie okrętowym. Używa się zwykle mat z grubych włókien szklanych, ciężkich tkanin tylko z włókien szklanych lub zmieszanych z azbestem, materacy wypełnionych włóknami szklanymi i węży pełnych całkowicie wykonanych z włókien szklanych. Ostatnie służą do izolacji szczególnie trudno dostępnych przewodów i zagięć rur. Dla uszczelnienia miejsc narażonych na gorącą wodę i kwasy można stosować pierścienie uszczelniające, pakunki z włókien szklanych w połączeniu z azbestem impregnowanych kauczukiem. Nie nadają się one do przewodów parowych.

Budownictwo przedstawia ogromną dziedzinę zastosowania półfabrykatów i fabrykatów z włókien szklanych. Np. przy fundamentach zastępują one korek, torf i smołę. W wyposażeniu wnętrza tkaniny z włókien szklanych używa się w postaci tapet, zasłon, abażurów, w budynkach publicznych jak: szpitale, szkoły, teatry, a na okrętach celem zmniejszenia hałasu i niebezpieczeństwa pożaru. Maty z włókien szklanych z pożytkiem zastosowano jako mur przeciwko pożarom w kopalniach. Jednym z ostatnich zastosowań jest użycie tkaniny szklanej jako ekranów kin. Dzięki dobrym własnościom odbijania światła ekran taki nie wymaga przesrebrzania i jest odpowiedni również ze względów akustycznych. W chwili obecnej przemysł włókien szklanych stoi w pierwszym stadium swego rozwoju. Zaczyna się otrzymywać włókna specjalnymi sposobami, bardzo cienkie a przeto miękkie i giętkie. Rozszerza to ich możliwości zastosowania. Otrzymano już włókna szklane o średnicy 60 1,2 μ . W pierwszym rzędzie należy możliwie

szeroko wprowadzić u nas włókna szklane do izolacji maszyn i aparatów elektrycznych. Pozwoli to na osiągnięcie wyższych wskaźników technicznego wykorzystania maszyn elektrycznych przez dopuszczalne wyższe nagrzewanie i

oszczędniejszą konstrukcję, a jednocześnie przedłuży okres eksploatacji ważnych zespołów elektromaszynowych przy daleko większej pewności ruchu i usunie kosztowne i brzemienne w skutki awarie.

Płyty pilśniowe, nowe materiały w technice krajowej

674.817—41.

A. Wierzbicki

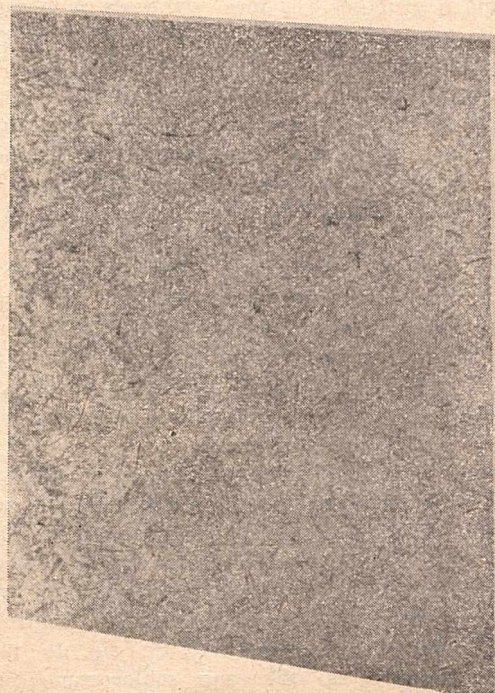
1. Płyty pilśniowe, nowe tworzywa organiczne

1. 1. *Określenia.* Płyty pilśniowe są to materiały budowlane wytwarzane z surowców lignocelulozowych, a głównie z drewna: w zwykłej postaci lub z odpadów leśnych i przemysłowych. Surowce, z których można wyrabiać płyty pilśniowe, obejmują wiele roślin rocznych lub wieloletnich oraz ich odpadów. Materiały te na podstawie ich budowy i właściwości są zbliżone do wytworów papierniczych i do tworzyw sztucznych z wypełniaczami organicznymi lub do pewnego stopnia — do tworzyw warstwowych.

Płyty pilśniowe powstają przez rozwłóknianie surowca, mechaniczną obróbkę i zaklejanie miazgi, spłśnianie i osadzanie na sicie zawiesiny miazgi w wodzie, odwadnianie miazgi, suszenie i wykańczanie arkuszy. Proces produkcji opiera się na technologii przemysłu papierniczego, zadowalając się nie tak daleko posuniętymi procesami przy przygotowaniu do przeróbki surowca, mieleniu i zaklejaniu miazgi. Nie następuje tu oddzielenie ligniny i mniejsze są wymagania co do stopnia rozdzielania surowca, (mielenie miazgi) gładkości i barwy produktu (1, 6, 10).

1. 2. *Klasyfikacja.* Podstawą klasyfikacji płyt pilśniowych jest ich ciężar objętościowy, który wynika z użytego sposobu produkcji a w nieznacznym stopniu z rodzaju (gatunku) użytego surowca. W skrajnych przypadkach ciężar objęto-

pilśniowych; istnieją także wyrabiane rzadziej płyty półtwarde i bardzo twarde (3, 4, 7, 21).



Rys. 2 — Płyta pilśniowa twarda.

Wg PN/B-22120, tj. dla płyt pilśniowych wyrabianych w kraju, ciężar objętościowy wynosi:

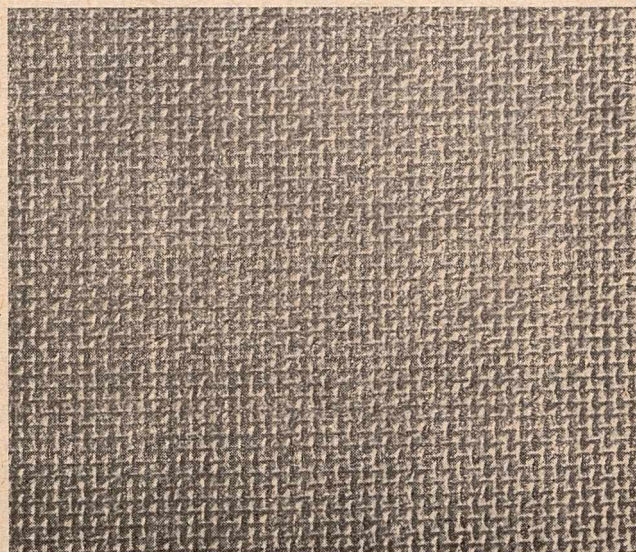
plyty porowate	200 ÷ 320 kg/m ³
plyty twarde	800 ÷ 1100 kg/m ³

Istnieje podział płyt pilśniowych wg jakości, oparty na właściwościach technicznych i wyglądzie zewnętrznym płyt.



Rys. 1 — Płyta pilśniowa porowata.

ściowy waha się od 0,06 do 1,40, czyli od płyt silnie porowatych (pianistych) — do płyt specjalnie utwardzonych. Najczęściej jednak pozostaje w granicach od 0,2 do 1,1, od płyt porowatych — do twardych. Są to dwa główne rodzaje płyt



Rys. 3 — Powierzchnia (lewa) płyty twardej z odciskiem siatki.

Podział ten ma wartość bardziej względną niż klasyfikacja na podstawie ciężaru objętościowego. Wg PN/B-22120 różni się:

plyty porowate	I, II, III kl. jakości
plyty twarde	0, I, II, III kl. jakości

1. 3. *Normalizacja i jakość płyt.* Opracowana w okresie 1951—1953 r., tj. jednocześnie z przygotowaniami a następnie podjęciem nowej produkcji płyt pilśniowych, PN stanowi pierwszą próbę uregulowania warunków technicznych i badań. Norma ta stanowi odpowiednik naszych obecnych możliwości co do jakości produktu, a jednocześnie stawia wymagania mobilizujące do dalszego jej polepszenia.

Produkcję płyt pilśniowych w nowej fabryce prowadzi się od 1952 r. włącznie. W ciągu 1952 r. załoga zdołała przyswoić nową, niestosowaną dotychczas w kraju technologię produkcji, pokonać trudności obsługi nowej, skomplikowanej aparatury, a zwłaszcza licznych urządzeń automatycznych w poszczególnych oddziałach zakładu. Wysiłek całej załogi doprowadził stopniowo do opanowania złożonej technologii procesu. Po przełamaniu początkowych trudności jakość produktu wzrosła i stabilizuje się, co ma szczególne znaczenie dla dalszego rozwoju stosowania płyt pilśniowych w kraju.

2. Produkcja płyt pilśniowych

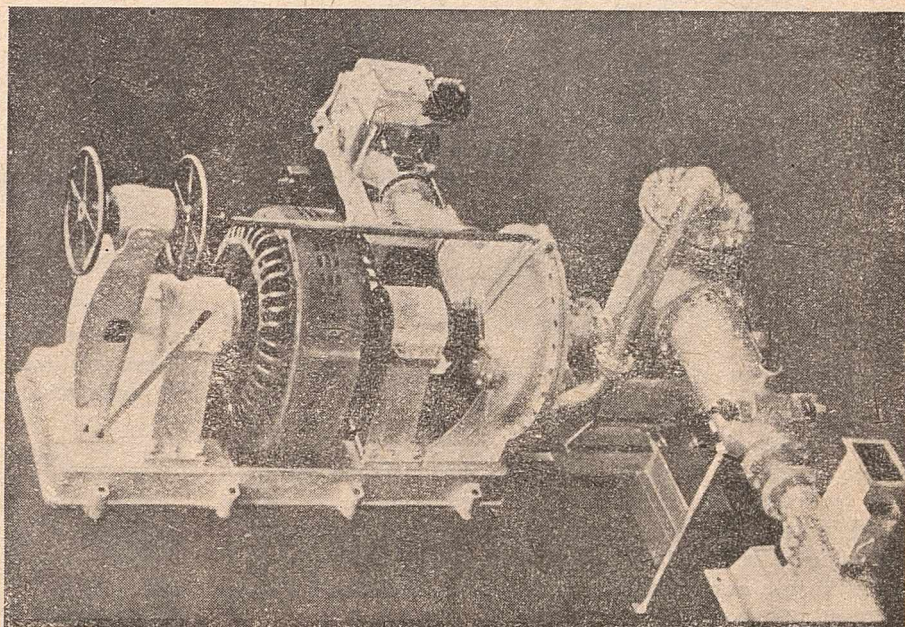
2. 1. *Powstanie przemysłu płyt pilśniowych w Polsce.* Produkcja płyt pilśniowych była w Polsce zupełnie nieznana przed ostatnią wojną. Stanowiło to jeden z objawów zapóźnienia naszego przemysłu drzewnego, uwzględniając znaczenie masowej produkcji płyt pilśniowych dla gospodarki drzewnej oraz — dla budownictwa. W Polsce odrodzonej po wojnie narodowa gospodarka planowa postawiła już w 1945—1946 r. płyty pilśniowe jako problem gospodarczy o poważnym znaczeniu. Wiadomo było, że przemysł płyt pilśniowych znajduje się na świecie w szybkim rozwoju dzięki szerokiej, łatwo dostępnej bazie surowcowej i wielostronnej użyteczności tych materiałów. W Europie — w krajach północnych i Niemczech produkcja płyt pilśniowych szybko wzrastała po 1930 r. i rozszerzała się stopniowo w innych państwach. W okresie tym płyty pilśniowe stały się poszukiwanym artykułem w obrotach międzynarodowych. Zahamowana w różnych krajach podczas wojny budowa fabryk płyt pilśniowych została szybko wznowiona po wojnie (13, 17, 23).

Mając pod dostatkiem surowca drzewnego niższej jakości, nieprzydatnego do innych celów przemysłowych, jak również — znaczne ilości odpadów drzewnych pochodzących z rozwiniętego tartacznictwa i innych działów przemysłu drzewnego, kraj nasz posiada dużą i trwałą podstawę surowcową do produkcji płyt pilśniowych nawet w wielkim zakresie (19, 21).

Drugim założeniem — od strony potrzeb konsumpcyjnych — do podjęcia tej produkcji był znaczny niedobór sklejek (dykt klejonych), które można zastąpić przez płyty pilśniowe twarde oraz brak materiałów budowlanych izolacyjnych i okładzinowych, do których należą płyty pilśniowe porowate.

Przesłanki te spowodowały opracowanie szerokiego, w Polsce niespotykanego dotychczas, programu budowy nowego przemysłu płyt pilśniowych w ramach planu sześcioletniego. W wyniku prowadzonej konsekwentnie budowy fabryk płyt pilśniowych, możemy za kilka lat zająć jedno z czołowych miejsc w europejskim przemyśle tych materiałów, jeżeli wykonamy ambitnie plany.

2. 2. *Technologia produkcji.* Proces wyrobu płyt pilśniowych odbiega (zgodnie z p. 1. 1) od tradycyjnych sposobów mechanicznej obróbki drewna i znajduje się na pograniczu chemicznego przerobu drewna stosowanego w przemyśle papierniczym. Wymagania techniczne stawiane płytom pilśniowym przez budownictwo nowoczesne i charakter procesów



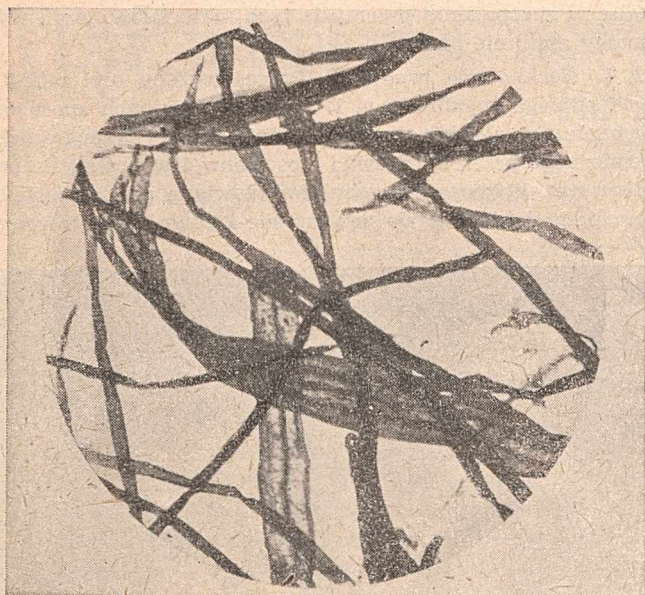
Rys. 4 — Rozwłóknierz zrębków na miazgę (defibrator).

obróbczych, którym poddaje się surowiec drzewny w celu otrzymania płyt, doprowadziło do rozwoju w ciągu ostatnich 20 — 25 lat technologii produkcji o następujących cechach: wielkie, ciężkie agregaty, proces ciągły, z wieloma wyjątkami całkowicie zmechanizowany, automatyczne, precyzyjne sterowanie wielu urządzeń produkcyjnych i kontrolnych, maksymalne wykorzystanie elektryfikacji. Cechy te charakteryzują, jak wiadomo, postępowe, nowoczesne procesy przemysłowe. Produkcja płyt pilśniowych należy więc, obok przemysłu celulozowo-papierniczego, do wielkiego przemysłu w przeciwstawieniu z dominującym u nas dotychczas dosyć prymitywnym mechanicznym przerobem drewna pracującym często metodami zbliżonymi do rzemieślniczych.

Wg stosowanej powszechnie metody, surowiec, a następnie miazgę drzewną poddaje się kilkustopniowej obróbce. Proces produkcji dzieli się na etapy: przygotowanie surowca, wyrób zrębków, obróbka zrębków, rozwłóknianie zrębków na miazgę, mielenie, sortowanie, wstępne zagęszczanie zawiesiny miazgi, zaklejanie miazgi, odwadnianie, spłnięcie i formowanie wstęgi miazgi, przerzwanie wstęgi, suszenie płyt w suszarni rolkowej — w celu uzyskania płyt porowatych lub w prasie hydraulicznej — w celu uzyskania płyt twardych, utwardzanie termiczne i klimatyzacja płyt twardych, obrzanie płyt.

Zasadniczy proces — rozwłóknianie surowca — odbywa się mechanicznie na tarczach żeliwnych (defibrator), po rozmięczeniu zrębków w parze w celu rozpuszczenia ligninowej błonki środkowej spajającej włókna ze sobą. Elementami, z których zbudowana jest płyta, są włókna lub niewielkie

ich pęczki. Dalsza obróbka włókien ma na celu wytworzenie nowych pochodnych materiałów o specjalnych cechach dla spełniania określonych zadań w budownictwie. W procesie produkcji poddaje się zatem miazgę drzewną obróbce



Rys. 5 — Miazga otrzymana z defibratora (powiększona 60 razy).

mechanicznej, chemicznej (zaklekanie) i fizycznej (działanie wody, ciepła, ciśnienia) kolejno w różnych urządzeniach. Wobec szybkiego rozwoju przemysłu płyt pilśniowych postęp w konstrukcji tych urządzeń uwydatnia się ostatnio w kierunku zwiększania wydajności agregatów, rozszerzenia automatyzacji, dalszego ulepszania jakości produktu, rozszerzenia jego asortymentu i wytwarzania również płyt specjalnych, ulepszonych (2, 8, 14, 20, 23).

2. 3. *Płyty pilśniowe ulepszone.* Przez zastosowanie dodatkowych zabiegów w procesie produkcji albo przez wprowadzenie nowych czynności, wychodzących poza przyjęty proces, wyrabia się płyty pilśniowe odznaczające się wzmożonymi dodatnimi cechami lub uzyskujące nowe właściwości techniczne, np. upodabniające je do tworzyw sztucznych.

Płyty ulepszone można podzielić na grupy następujące:

- | | |
|-------------------|------------------------------------|
| A. Płyty porowate | — a. Impregnowane |
| ulepszone | — b. Dźwiękochłonne |
| B. Płyty twarde | — c. Utwardzone (olejem) — |
| ulepszone | posadzkowe |
| | — d. Powlekane |
| | — e. Dźwiękochłonne |
| C. Inne | — f. Złożone (warstwowe) |
| | — g. Wyroby o powierzchni krzywej. |

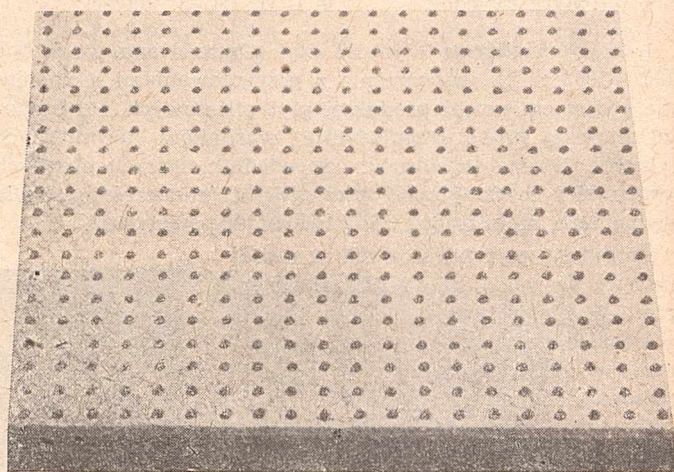
Produkcja płyt pilśniowych ulepszonych rozwija się w różnych krajach i należy przewidywać znaczne rozszerzenie zakresu stosowania tych materiałów w postaci ulepszonej, spełniających specjalne wymagania i zastępujących inne tworzywa deficytowe.

Przygotowania do wprowadzenia produkcji płyt pilśniowych ulepszonych zostały u nas zapoczątkowane (3, 14, 18, 23).

3. Budowa płyt pilśniowych

Zanim podamy w jakich dziedzinach stosuje się płyty pilśniowe i nasz dorobek w tym zakresie, podamy zasadnicze wiadomości o ich budowie i wynikające właściwości techniczne, które wskazują w jakich warunkach można płyty stosować.

Płyty pilśniowe składają się głównie z miazgi drzewnej — do 90% lub więcej, dodanych substancji chemicznych 0—3%, wilgoci około 8%. Składają się zatem zasadniczo z przekształconej tkanki drzewnej.



Rys. 6. — Płyta pilśniowa porowata perforowana (dźwiękochłonna).

W płytach pilśniowych została całkowicie zatracona osiowa budowa drewna, natomiast mają one mniej lub więcej zaakcentowany układ warstwowy, co zwłaszcza dotyczy płyt twardych.



Rys. 7 — Płyta pilśniowa porowata nacinana (dźwiękochłonna).

Płyty pilśniowe dwóch głównych rodzajów, tj. porowate i twarde, różnią się jednak zasadniczo.

Płyty porowate są to tworzywa złożone ze spilśnionej tkanki drzewnej (niekiedy innej roślinnej) w postaci rozluźnionej i silnie porowatej, bowiem objętość mikroskopijnych zamkniętych przestworów wypełnionych powietrzem wynosi tu ponad 80% objętości płyt. Ciężar objętościowy wynosi 40 — 50% ciężaru objętościowego drewna.

Z porowatości płyt wynika ich wysoka izolacyjność od zimna i gorąca i znaczna dźwiękochłonność. Dostateczna sztywność arkuszy, odporność na ścisłość, stosunkowo znaczna wytrzymałość (na zginanie — do 20 kg/cm² i więcej), korzystna neutralna barwa i faktura powierzchni — wszystkie te cechy przyczyniają się do rozszerzenia przydatności płyt pilśniowych porowatych.

Płyty twarde składają się ze spilśnionej miazgi drzewnej sztucznie zgęszczonej, na co wskazuje ich ciężar objętościowy większy o około 75% od ciężaru objętościowego drewna. Struktura materiału jest silnie zbita, wskutek znacznego ciśnienia w prasie, a działanie wysokiej temperatury wywołuje

je zmiany chemiczne tkanki drzewnej, co ujawnia się w dodatnich cechach użytkowych płyt twardych. Pory w płycie są ułożone inaczej niż w zwykłym drewnie, przebiegają przeważnie prostopadle do płaszczyzny i są mikroskopowo widoczne, gdy w drewnie przebiegają równoległe do włókien i są mało widoczne. Na lewej płaszczyźnie płyt tj. z odciskiem siatki przy powiększaniu 15-krotnym widać wyraźnie strukturę włóknisto-gąbczastą.

Zalety i pewne wady materiału wynikają z przytoczonej budowy. Równowaga higroskopijna płyt jest niższa niż drewna. Pęcznienie od wilgoci uwydatnia się na grubość silniej niż drewna i stosunkowo jest nieznaczne w płaszczyźnie arkusza. Właściwości mechaniczne wzrastają wraz z ciężarem objętościowym i zgęszczeniem materiału. Szczególnie znaczna jest odporność na uderzenia i twardość (3, 7, 14, 20, 21, 23).

4. Stosowanie płyt pilśniowych

4. 1. *Budownictwo.* Stosowanie płyt pilśniowych w wielu krajach najszerszej rozwinęło się w budownictwie. Dotyczy to przede wszystkim płyt porowatych stanowiących wybitny izolator termiczny i materiał dźwiękochłonny. W Polsce, zgodnie z założeniami powziętymi przy budowie fabryk płyt pilśniowych, materiały te szybko wprowadzono do budownictwa jako izolację i materiał stolarski (wyrób drzwi).

W celu spopularyzowania płyt pilśniowych już od 1946 — 1947 r. drukowano w czasopiśmie technicznych artykuły informacyjne. Akcja ta objęła kilkanaście czasopism, w których zamieszczono w okresie 1946—1953 r. kilkadziesiąt prac. Znaczny twórczy wkład wniosły prace wydane przez Instytut Techniki Budowlanej, inż. R. Jachowicza, inż. St. Poniatowskiego, inż. Z. Wyganowskiego. Należy także wymienić wydawane przez producenta płyt prospekty i broszury o właściwościach i stosowaniu tych nowych materiałów. Instytut Badawczy Leśnictwa, Instytut Techniki Budowlanej, Centralne Laboratorium Przemysłu Drzewnego, Instytut Celulozowo-Papierniczy i laboratoria przy fabrykach płyt pilśniowych dokonują badań nad płytami pilśniowymi w celu dalszego rozwoju zarówno ich produkcji jak stosowania.

Należy wspomnieć o podstawowych badaniach Zakładu Elektroakustyki Politechniki Warszawskiej wspólnie z Instytutem Techniki Budowlanej nad dźwiękochłonnością m. inn. płyt pilśniowych, o znacznej inwencji wykazanej przez niektóre biura projektowe w zakresie nowych konstrukcji przy użyciu płyt pilśniowych, np. w budownictwie przemysłowym (5, 6, 11, 12, 15, 17, 22, 24).

4. 2. *Przemysł meblowy.* Uwagi w p. 4. 1. odnoszą się również do przemysłu meblowego. Płyty pilśniowe twarde odpowiednio użyte stanowią materiał do wyrobu mebli zwykłych skrzyniowych, mebli stałych wbudowanych i części mebli giętych. Niektóre rozwiązania zastosowano już z powodzeniem, a inne znajdują się w stadium badań i prób; do pewnych konstrukcji w meblarstwie nie jest wyłączone używanie również płyt pilśniowych porowatych (9).

4. 3. *Tabor przewoźowy.* W tej dziedzinie płyty pilśniowe znajdują szczególnie interesujące zastosowanie, służąc jako izolacja, okładzina wewnątrz lub pomocniczy materiał konstrukcyjny. Znaczenie tych materiałów jest w pełni doceniane przez nasz przemysł budowy taboru, który przystąpił do prób nad użyciem płyt twardych do wagonów towarowych. W różnych zastosowaniach płyty pilśniowe mogłyby w przemyśle wagonowym, samochodowym itp. przyspieszyć produkcję, zaoszczędzić materiałów podstawowych, deficytowych lub importowanych.

4. 4. *Inne zastosowania.* Możliwości innych zastosowań płyt pilśniowych są zbyt liczne, aby je wymieniać. Obejmują

niektóre działy przemysłu maszynowego, przemysł radiowy i pokrewne, wyrób opakowań, wyrób modeli, makiet, dekoracji, różnych przyborów i przedmiotów domowego użytku. Rozwój potrzeb ludzkich i sukcesywne ulepszanie produkcji płyt prowadzi do rozszerzania zakresu ich zastosowań, do czego przyczyniają się: szeroka baza surowcowa, masowość produkcji i taniość płyt pilśniowych w stosunku do innych materiałów (1, 23).

5. Wnioski

5. 1. Przemysł płyt pilśniowych rozporządza silną podstawą surowcową (odpady drzewne) jako czynnikiem dalszego rozwoju. Po rozbudowie będzie mógł zaopatrzyć poszczególne działy gospodarki narodowej w te materiały budowlane w skali masowej.

5. 2. Płyty pilśniowe mogą wówczas przyczynić się do rozwoju i racjonalizowania budownictwa i niektórych przemysłów, zastąpić szereg materiałów deficytowych.

5. 3. W celu spełnienia wniosku 5. 2. konieczne jest poza rozbudową ilościową produkcji wyrabianie różnych rodzajów płyt pilśniowych ulepszonych.

5. 4. Spełnienie wniosku 5. 3. wymaga, aby poza niezbędną aparaturą przemysłową zapewnić przemysłowi płyt pilśniowych odpowiednie środki chemiczne, jak: a. Substancje hydrofobowe (woski wysokocząsteczkowe) z ewent. udziałem rozpuszczalników. b. Substancje utwardzające (oleje schnące np. olej lniany, żywice sztuczne — głównie fenolowe). c. Apretury (farby, lakiery, woski itp.). d. Powłoki (folie sztuczne, ewent. metalowe, okleiny z drzew szlachetnych itp.).

5. 5. Należy rozwijać dotychczasowe osiągnięcia w zakresie stosowania płyt pilśniowych, głównie w budownictwie, przez szeroką akcję wydawniczą oraz w inny sposób.

Literatura

1. Alpex, płyty pilśniowe z drewna porowate i twarde. PWR i L. 1953
2. Białobłocki B., Przegl. Papiern. 8, 194 (1952)
3. Röhrs W., Staudinger H., Vieweg R. Fortschritte der Chemie. München 1952
4. GOST 4598 — 49
5. Jachowicz R. Zastosowanie płyt pilśniowych w budownictwie mieszkaniowym. PWT Warszawa 1952
6. Katalog stroitielnych materialow i izdielii. Ak. Arch. SSSR. Moskwa 1948
7. Kollmann F., Dosoudil A., VDI Forschungsheft 426, Düsseldorf 1949; Svensk Papperstidning nr 10, 1949
8. K.P. Przegl. Papiern., 8, 199 (1952)
9. Kwiatkiewicz M., Przem. Drzewn. 1, 17 (1950)
10. Kwinto St., Przegl. Budowl. 17, 364 (1946)
11. Małecki I., Inż. Budown., 9, 43 (1952)
12. Małecki I., Sadowski J., Inż. i Budown., 10, 157 (1953)
13. Michalski F., Przem. Drzew. 2, 107 (1951); Przegl. Papiern., 8, 190 (1952)
14. Neusser H. Holzfaserplatten. Wien 1951
15. Osika St., Las Polski 23, nr 5, 17 (1940); Przem. Drzew. 2, 229 (1951)
16. PN/B-22120. Płyty pilśniowe.
17. Podręcznik budowlany (praca zbiorowa). Warszawa 1948
18. Poniatowski St., Wyganowski Z., Płyty pilśniowe. PWT Warszawa 1952
19. Pulikowski Z., Przegl. Papiern., 8, 202 (1952)
20. Puszew M. S. Proizvodstvo dreviesno wołoknistych plit, Moskwa 1952

21. Racjonalizacja użycia drewna (praca zbiorowa) PWR i L. 1951
22. Sprawocznik architekta. Ak. Arch. SSSR. Moskwa 1950
23. Wierzbicki A., Inż. i Budown., 9, 71 (1952); Mater Budowl., 3, 89 (1948), 5, 229 (1950), 7, 39, 207, 308 (1952); Przem. Drzewn. 2, 129 (1951); Wiad. PKN, 19, 754 (1951)
24. Żenczykowski W., Budownictwo ogólne. PWT Warszawa 1952

Aparat laboratoryjny do badania odporności chemicznej tworzyw sztucznych

M. Grochowski

679.5 620.193

Instytut Tworzyw Sztucznych

Opisano laboratoryjny aparat do badania odporności chemicznej tworzyw sztucznych. Metoda polega na rejestracji czasu przenikania (przebicia) danej substancji chemicznej przez tworzywa umieszczone w aparacie w postaci płytek różnej grubości w określonych warunkach fizykochemicznych.

Описан лабораторный аппарат для исследования химической устойчивости пластмасс. Метод состоит в регистрации времени проникновения данного химического вещества через пластмассы, находящиеся в аппарате в виде плиток разной толщины в определенных физико-химических условиях.

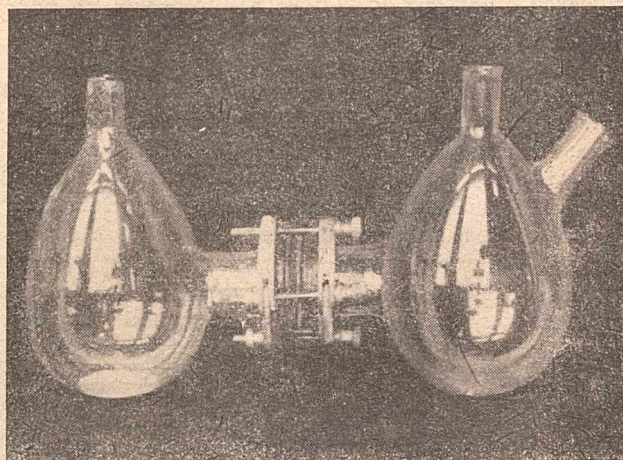
A laboratory apparatus to investigate chemical resistance of plastics has been described. The method consists in registering the time of penetration of chemical substances through plastics placed in the apparatus in the form of plates of different thicknesses in determined physico-chemical conditions.

Znane dotychczas metody badania korozyjności i odporności chemicznej tworzyw metalowych, ceramicznych i organicznych polegają przeważnie na rejestracji strat lub przyrostu na wadze próby danego tworzywa poddanego uprzednio działaniu środowiska korodującego w określonych warunkach fizykochemicznych. Tworzywo poddaje się badaniom w postaci dowolnych kształtek, płytek lub proszku. Metody te mogą być stosowane głównie w wypadkach, gdy badane tworzywa w każdych warunkach fizykochemicznych pod wpływem danych chemikali regularnie tracą lub zyskują na wadze. Jednakże nieraz i w tych wypadkach właściwa ocena tworzywa wymaga badań dodatkowych jako kontrolnych (jak np. sprawdzania zmian wytrzymałości mechanicznych, własności fizycznych, cieplnych itp.) w trakcie działania czynników korodujących.

W wielu jednak wypadkach, w szczególności przy tworzywach organicznych, dotychczasowe metody badania odporności chemicznej w ogóle nie dają się stosować. Wówczas jedynym kryterium przydatności tworzywa organicznego dla danego procesu technologicznego będzie przeprowadzenie z tym tworzywem prób praktycznych w warunkach produkcyjnych. Jest to zawsze związane z wielkim nakładem kosztów i pracy, a często w ogóle niemożliwe do przeprowadzenia, bądź ze względów technicznych, bądź z braku czasu na tego rodzaju długotrwałe badania. Pomijamy tu omawianie całego szeregu innych metod, które nie dają pewnych danych co do właściwej oceny tworzyw w tym względzie, albo też nie znalazły powszechnego zastosowania.

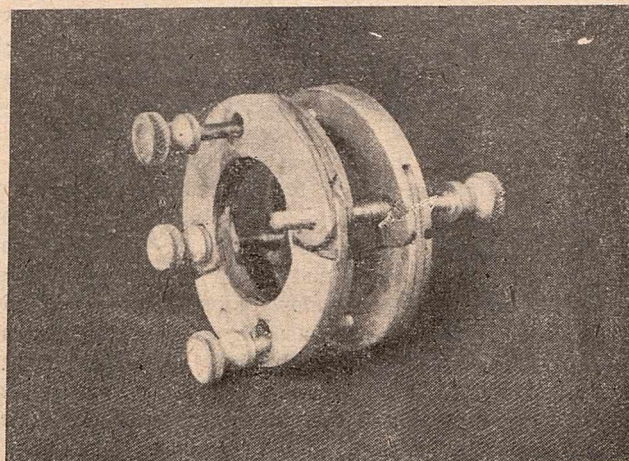
Metoda proponowana polega na rejestracji czasu przenikania (przebicia) danej substancji chemicznej przez badane tworzywo w postaci płytek różnej grubości w określonych warunkach fizykochemicznych.

Do przeprowadzenia rejestracji czasu przebicia służy szklany aparat laboratoryjny, który składa się z dwóch szklanych kolb z twardego szkła (jenajskie, Duran) pojemności około 250 ml połączonych ze sobą bocznymi tubusami o wewnętrznej średnicy 25 mm, pomiędzy które należy wkładać płytkę badanego tworzywa dowolnej grubości uszczelnioną z obu stron tubusów dwoma pierścieniami gumowymi lub innymi (fot. 1).



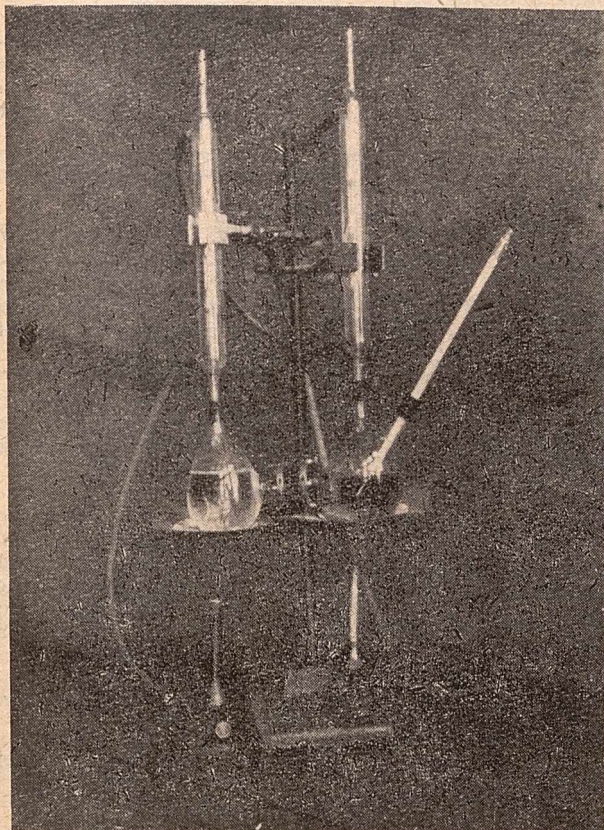
Fot. 1.

Tubusy zaopatrzone są w szlify na wywiniętych kołnierzach i są ściągane cztero śrubowym specjalnej konstrukcji ściskaczem pierścieniowym z mosiądzu lub innego metalu (fot. 2).



Fot. 2.

Każda z kolb zaopatrzona jest w kulkową chłodnicę zwrotną i szyjkę na termometr. Kolby i chłodnice umocowane są łapami na statywie. Okrągłe dna kolb dotykają siatek azbestowych podgrzewanych gazowymi palnikami, elektrycznymi grzejnikami z regulacją temperatury, względnie są umieszczane w łaźniach wodnych lub innych. Całość uwidoczniona jest na fot. 3.



Fot. 3.

W szczególnym wypadku np. przy badaniu kwasoodporności tworzywa umieszczono płytkę określonej grubości danego tworzywa pomiędzy tubusami kolb i jedną z kolb napełniono kwasem solnym stężonym, drugą zaś wodą destylowaną z kilku kroplami wskaźnika metyloranzu. W czasie trwania badania kwas utrzymywano w stałej temperaturze na granicy wrzenia. Wodę destylowaną przez cały czas utrzymywano w stanie słabego wrzenia.

W celu uniknięcia przegrzania cieczy w obu kolbach, należy dna ich zaktywować przez wytrawienie kwasem fluorowodorowym lub przez przytopenie cienkiej warstewki drobno zmielonego szkła takiego samego gatunku jak materiał kolb.

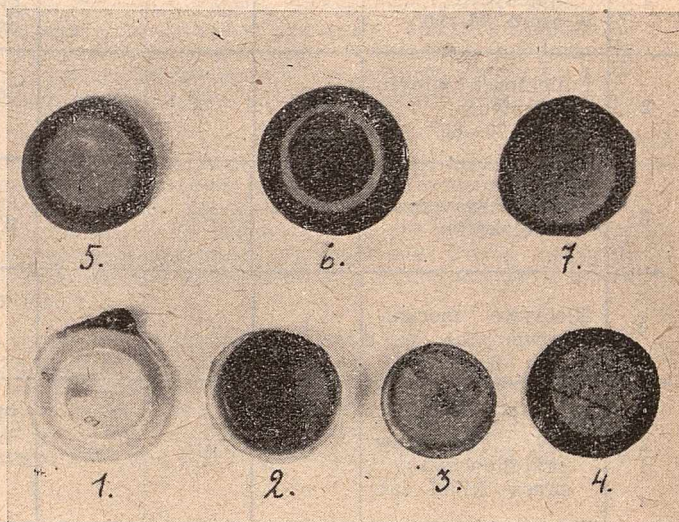
Badanie wykonywano ogrzewając zawartość kolb bez przerwy, względnie z przerwami (zależnie od czasu trwania badania uzależnionego od kwasoodporności tworzywa), notując dokładnie czas ogrzewania i czas bez ogrzewania, aż do chwili przebicia płytki badanego tworzywa przez kwas solny, to znaczy, do zmiany koloru wskaźnika w wodzie destylowanej.

Przez porównanie czasu przebicia płytek jednakowej grubości różnych tworzyw możemy się łatwo i stosunkowo szybko zorientować w stopniu kwasoodporności każdego tworzywa.

Jako przykład podajemy na niżej podanej tabeli wyniki badania kilku rodzajów i różnych grubości niektórych tworzyw

sztucznych. Użyliśmy stężonego technicznego kwasu solnego (1,19) umieszczonego w kolbie z tubusem na termometr (fot 3.). Kwas solny był ogrzewany w granicach temp. 80—90°, zaś w próbie 2 tylko w granicach temp. 70—80°.

Na fot. 4 pokazano powierzchnie odpowiednich próbek ze strony kwasu solnego (zmniejszenie 1½ - krotne).



Fot. 4. Fotografie rodzajów korozji

Widzimy z tabeli, że badania różnego rodzaju tworzyw sztucznych wg podanej metody dają wyraźną i charakterystyczną skalę porównawczą odporności chemicznej tych tworzyw. Z podanych wyżej na tabeli ośmiu prób tworzyw najbardziej odpornym na stężony techniczny kwas solny w granicach temperatur 80—90° okazało się tworzywo typu Faolit na handlowym azbeście częściowo wylugowanym uprzednio kwasem solnym (próba 8). Próba grubości 1,1 mm była poddawana działaniu kwasu solnego bez przerwy w ciągu 15 dób, w tym była ogrzewana w ciągu 82 godzin bez przerwy i po tym czasie jeszcze nie wykazała żadnego przebicia.

Natomiast płytka nawet nieco grubsza (1,5 mm) z masy podobnego typu opartej na azbeście zwykłym handlowym nie kwasoodpornym została przebita już po 8½ godz. ogrzewania i 58½ godz. pozostawiania bez ogrzewania (próba 6).

Cokolwiek mniejszą kwasoodporność wykazało tworzywo składające się z żywicy krezolowej i włókna szklanego jako napełniacza (próba 7). Wytrzymało ono 34 godziny ogrzewania bez przerwy i 130 godzin pozostawiania w aparacie bez ogrzewania.

Tworzywa podane w dalszej kolejności, jak bakelit warstwowy, tłoczywo mocznikowe i bakelit skrawkowy, różnią się znacznie od wyżej omawianych w swoich własnościach kwasoodpornych. Specjalne miejsce zajmuje tworzywo termoplastyczne z polichloru winylu uplastycznionego, które raczej nie wytrzyma temperatury wyższej i już około 70—80° nie ma wartości użytkowej. Tu należy zaznaczyć, że najkrótszy czas do przebicia (2,5 godziny) wykazał bakelit skrawkowy, aczkolwiek płytka była grubości 5 mm.

Uzyskane dotychczas wyniki badania kwasoodporności w nowym aparacie zachęcają do wykorzystania w celach kontroli stopnia odporności tworzyw sztucznych i innych, gdyż dają możliwość obiektywnej oceny wartości danego tworzywa już w czasie stosunkowo krótkim.

Tabela
badania kwasoodporności tworzyw sztucznych.

Nr próby	Rodzaj tworzywa	Grubość płytki w mm.	Czas do przebicia		Rodzaj korozji od strony	
			ogrzewanie godz.	bez ogrzewania godz.	wody	kwasu solnego
					Płytkę pękła całkowicie	
1	Polichlorek winylu uplastyczn. w temp. 80—90°	2	3	17	Powierzchnia matowa. Kolor bez zmian.	Powierzchnia matowa, zbielała na pęknięciach. Fot. 4, pr. 1.
2	Polichlorek winylu uplastyczn. w tem. 70—80°	2	7	34	Powierzchnia spęczniała i zmatowiała. Kolor ciemniejszy.	Pęknięcie dookoła miejsca uszczelki. Pociemnienie koloru i zmatowienie powierzchni. Fot. 4, pr. 2.
3	Bakelit skrawkowy „Wołoknit“	5	2½	17	Powierzchnia zmatowiała. Widoczne miejsca wyługowane.	Zmiana barwy — poczerwienienie. Widoczne wyżarcia. Fot. 4, pr. 3.
4	Tłoczywo mocznikowe.	1	3½	—	Powierzchnia spęczniała, matowa, jaśniejsza. Po wyschnięciu płytka pękła na wylot.	Powierzchnia spęczniała, matowa, wytrawiona. Barwa zmieniona, z czarnej na brązową. Fot. 4, pr. 4.
5	Bakelit warstwowy papierowy przechowywany przez kilka lat.	0,5	4½	—	Płytkę przestała przeświecać po środku. Kolor jaśniejszy. Powierzchnia spęczniała, miękka, silnie popękana.	Silne pociemnienie koloru z brązowego do prawie czarnego. Powierzchnia miękka, popękana. Fot. 4, pr. 5.
6	Masa typu „Faolit“ próba laborat. Nr 6 na azbeście handlowym nie kwasoodpornym.	1,5	8½	58½	Kolor jaśniejszy. Powierzchnia bez zmian z połyskiem. Pod 8x powiększeniem widoczne miejsca wolne od żywicy.	Kolor ciemniejszy. Powierzchnia z połyskiem. Przechodzenie kwasu do masy zachodzi pasmami widoczne liczne pierścienie jak na przekroju pnia drzewnego. Fot. 4, pr. 6.
7	Bakelit krezolowy z włóknem szklanym.	0,8	34	130	Przeświecalność płytki znikła na środku płytki. Kolor jaśniejszy. Połysk bez zmiany. Pod mikroskopem 38x i 80x włókna i żywica popękane miejscami.	Kolor jaśniejszy. Połysk bez zmian. Pod mikroskopem 38x i 80x widoczne są miejsca wytrawione oraz rysy w warstwie żywicy. Fot. 4, pr. 7.
8	Masa typu „Faolit“ próba Nr 7 na azbeście jak w próbie Nr 6 lecz częściowo wyługowanym uprzednio kwasem solnym.	1,1	Powyżej 82	Powyżej 278	Połysk bez zmiany. Kolor nieco jaśniejszy. Słabe zarysowanie się pierścieni pod uszczelką.	Połysk bez zmiany. Kolor ciemniejszy, brązowy — pod uszczelką — wiśniowy. Wyraźnie zarysowane pierścienie pod uszczelką. Na środku płytki liczne drobne pęcherze (bąble) częściowo popękane na wierzchołkach.

Objaśnienie do tabeli: Np. próba 2. była ogrzewana z przerwami w ciągu 7 godzin, a bez ogrzewania pozostawała w aparacie 34 godziny, czyli razem znajdowała się pod działaniem czynników agresywnych 41 godzin. Natomiast próba 4 została przebita przez kwas solny już po 3½ godzinach ogrzewania.

Przy dalszych badaniach odporności chemicznej nową metodą, pozostaje do opracowania zagadnienie przydatności danego tworzywa w czasie. Sądzymy, że badając przebieg różnych grubości płytek jednego tworzywa i znajdując dla

niego krzywą charakterystyczną przebicia można by się również zorientować co do jego przydatności w określonym czasie.

Otrzymano 8.VI.53.

Biblioteki techniczne zapewniają społeczne wykorzystanie książek i czasopism technicznych, pomagają robotnikom i inżynierom w pracy, młodzieży w nauce

Oznaczanie popiołu w koksach niskopopiołowych

A. Grossman i D. Marie

662.741.3:543.822

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Omówiono dostatecznie dokładny dla celów przemysłowych uproszczony sposób przygotowywania próbek dla oznaczania zawartości popiołu w koksach specjalnych. Otrzymany wynik charakteryzuje stan substancji koksowej należycie przygotowanej do sporządzania mieszanki surowcowej w przemyśle elektrod węglowych. Stwierdzono, że węgiel wsadowy i koks z niego otrzymany posiadają (w granicach dokładności interesującej przemysł) identyczny skład popiołu, po wyeliminowaniu zanieczyszczeń obcych. Ta zgodność składu nie koliduje z powszechnie znaną różnicą substancji mineralnych węgla i koksu, ani ze stosunkowo większą zawartością popiołu w koksie.

Рассмотрен довольно точный простой способ приготовления образцов для определения содержания золы в специальных коксах. Полученный результат определяет достаточную степень обработки коксовой массы для получения сырьевой смеси в производстве угольных электродов. Констатируется, что шихтовой уголь и полученный из него кокс отличаются (в пределах точности необходимой для промышленности) идентичным составом золы (после удаления побочных загрязнений). Такой сходный состав не коллидирует с общеизвестным разным содержанием минеральных веществ в угле и коксе и со сравнительно большим содержанием золы в коксе.

A simple (sufficiently exact for industrial purposes) method of preparing samples for determining ash content in special coke has been discussed. The result obtained characterizes to what extent coke substance is fit for preparing the raw mixture to manufacture coal electrodes. It has been confirmed that after elimination of foreign impurities the composition of ash of the batch coal and of the coke obtained from this coal are (within the limits required in industry) identical. This conformity of composition does not collide with generally known difference between the mineral substances in coke and coal respectively and with the relatively greater ash content in coke.

Równoległe z imponującym rozwojem polskiego przemysłu elektrod węglowych, coraz większego znaczenia nabiera zagadnienie zaopatrzenia tego przemysłu w podstawowy surowiec, jakim są tzw. koksy specjalne. Są to koksy rozmaitego pochodzenia, wytwarzane z pozostałości destylacyjnych ropy naftowej lub z paku węglowego, a nawet wprost z bardzo starannie wzbogaconego węgla. Odznaczają się one niską zawartością zanieczyszczeń mineralnych, gdyż o przydatności kokсів do wyrobu elektrod, a w szczególności elektrod używanych przez hutnictwo stali szlachetnych i przemysł aluminiowy, decyduje w pierwszym rzędzie niska zawartość popiołu i w pewnej mierze jego skład.

Należyta kontrola produkcji i dostaw kokсів specjalnych uzależniona jest przede wszystkim od dysponowania taką metodą oznaczania popiołu, która będąc dostatecznie łatwą, by umożliwić jej masowe stosowanie — zapewniałaby jednak wyniki wystarczająco dokładne i miarodajne. O trudnościach napotykanym dotychczas w tej dziedzinie świadczy fakt, że wyniki oznaczeń popiołu w koksach specjalnych pochodzące z rozmaitych laboratoriów wykazują znaczne rozbieżności, są trudno powtarzalne i przeważnie niezgodne z podstawową zależnością wiążącą wydajność koksu (K) z zawartością popiołu w odgazowanym surowcu (A_w) i w otrzymanym koksie (A_k):

$$K = \frac{A_w}{A_k} \cdot 100\%$$

Dążąc do ustalenia metody oznaczania czyniącej zadość wspomnianym wymaganiom, przekonano się, że przyczyną błędów jest niewłaściwe rozdrabnianie próbek przeznaczonych do spopielenia. Aby uchronić się od wprowadzenia zanieczyszczeń mineralnych pochodzących z urządzeń do laboratoryjnego rozdrabniania, lub przynajmniej jak najbardziej ograniczyć ich ilość (co jest nieodzownym warunkiem dokładności oznaczenia) należy zasadniczo:¹⁾ najpierw skruszyć koks do ziarna 5 — 6 mm na płycie stalowej za pomocą tłuczka z bardzo twardej stali, a następnie rozetrzeć go do ziarna 0,25 mm w moździerzu agatowym. Dla otrzymania próbki analitycznej charakteryzującej średnie własności badanego koksu rozciera się w moździerzu porcję koksu o cię-

żarze co najmniej kilkudziesięciu gramów, co ze względu na niewielkie przeważnie rozmiary moździerzy agatowych i ich śliskość jest uciążliwe i wymaga dłuższego czasu. Dlatego przy produkcji kokсів normalnych tj. metalurgicznych, opałowych itp. ogranicza się stosowanie moździerzy agatowych przeważnie do analiz rozjemczych i kontrolnych, natomiast w codziennej praktyce ruchowej rozdrabnia się próbki koksu w sposób uproszczony, nie uwzględniający twardości koksu i wynikających stąd jego własności ściernych. Próbki koksu miele się w rozmaitego rodzaju młynkach i następnie rozciera w moździerzu porcelanowym. Ponieważ zawartość popiołu w koksach normalnych jest wysoka (przekraczająca 10%), przeto zanieczyszczenia spowodowane ściernym działaniem koksu na tworzywa młynka i moździerza wpływają tylko stosunkowo nieznacznie na ostateczny wynik oznaczenia, który nie odbiega rażąco od rzeczywistości i wystarcza dla warunków ruchowych.

Natomiast w przypadku kokсів specjalnych o zapopieleeniu poniżej 1% każde, nawet drobne zanieczyszczenie wpływa na wynik oznaczenia w sposób decydujący. Ilość popiołu pochodząca z zanieczyszczeń spowodowanych niewłaściwym rozdrabnianiem jest niejednokrotnie większa, a nawet znacznie większa od ilości popiołu pochodzącej z substancji mineralnej koksu.

W szczególności błąd spowodowany zanieczyszczeniami pochodzącymi z moździerza porcelanowego jest nie tylko wysoki, lecz również waha się w szerokich granicach zależnie od wartości koksu, siły z jaką się go rozciera, czasu rozcierania, stopnia zużycia moździerza itd. Uniemożliwia to stosowanie poprawki ustalonej, np. doświadczalnie dla danych warunków, a tym samym wyklucza stosowanie moździerzy porcelanowych do rozcierania kokсів specjalnych.

Wpływ sposobu rozdrabniania na wynik oznaczenia charakteryzuje orientacyjnie następujący przykład, dotyczący jednego z kokсів specjalnych ostosunkowo wysokiej zawartości popiołu:

1. Koks rozdrobniony w sposób przepisowy, tj. rozbity na płycie i roztarty w moździerzu agatowym $A^s = 1,19\%$

2. Ten sam koks zmielony w młynku i roztarty w moździerzu agatowym A^s 1,36%
(Rozdrobnienie koksu w młynku zwiększyło przeto zawartość popiołu o 0,17, co przy pisać należy zanieczyszczeniu pyłem stalowym z młynka)
3. Ten sam koks rozbitý na płycie i roztarty w moździerzu porcelanowym „ 2,82%
(Ilość popiołu spowodowana użyciem moździerza porcelanowego wynosiła w danym przypadku 135% rzeczywistej zawartości popiołu w badanym koksie)

Warto zaznaczyć, że w przypadku rozdrabniania węgla, który jest substancją znacznie miększą od koksu, błąd spowodowany ścieraniem moździerza porcelanowego jest znikomy i niekiedy wynosi zaledwie 0,01% bezwzgl.

Wobec stwierdzenia konieczności stosowania nadal moździerza agatowego uznano, że ułatwienie przygotowania próbki analitycznej można uzyskać w sposób następujący:

- Zamiast ręcznego rozbijania koksu na płycie do ziarna 5 — 6 mm, prowadzić rozdrobnienie wstępne od razu do ziarna wielkości około 1 mm przy użyciu urządzeń mechanicznych np. młynków.
- Ponieważ substancja bardziej rozdrobniona jest łatwiejsza do uśrednienia, pobrać — posługując się zwykłymi sposobami wymieszania i pomniejszania próbek — niewielką porcję, np. 10 g.
- Porcję tę rozetrzeć w moździerzu agatowym do wymaganego ziarna poniżej 0,25 mm; roztarcie tak niewielkiej i drobnoziarnistej próbki nie przedstawia trudności.
- Zanieczyszczenia w postaci pyłu stalowego pochodzące z mechanicznego urządzenia rozdrabniającego usunąć za pomocą magnesu.

Postępowanie takie byłoby niewłaściwe, gdyby substancja mineralna badanych kokсів zawierała związki żelaza podatne na działanie magnesu, gdyż związki te byłyby usuwane równocześnie z zanieczyszczeniami zmniejszając tym samym sztucznie rzeczywistą zawartość popiołu. O występowaniu w normalnym koksie substancji przyciąganych przez magnes (np. stopów siarczku żelaza z żelazem, a nawet żelaza metalicznego) wspomina H. Mainz,²⁾ nie określając jednak ich ilości.

Przekonano się, że nawet normalny koks otrzymany z węgla nie wzbogacanego specjalnymi sposobami zawiera niewiele takich substancji.

Separacja magnetyczna zastosowana do próbki analitycznej jednego z kokсів wielkopieczowych spowodowała spadek wartości popiołu zaledwie z 10,44% na 10,06%, obniżając równocześnie zawartość Fe_2O_3 w popiele z 16,4% na 14,0%. Oczywiście badane próbki rozdrobniono w sposób możliwie zabezpieczający przed zanieczyszczeniem żelazem obcym.

Koks otrzymany z węgla wzbogaconego metodą dr Laszkowskiego³⁾ nie wykazywał w tych samych warunkach żadnych uchwytynych różnic w zawartości popiołu przed i po działaniu magnesem, zapewne dlatego, że minerały będące przyczyną powstawania magnetycznego siarczku żelaza zostały usunięte podczas wzbogacania.

Proponujemy przeto, aby wprowadzić pojęcie „zawartości popiołu w warunkach umownych“ (A') oznaczające zawartość popiołu w koksie rozdrobnionym w młynku, a następnie oddezielonym za pomocą magnesu. W żadnej z szeregu przeprowadzonych dotychczas analiz nie stwierdzono, aby różnica między A' i przepisowo wykonanym A^s przekraczała granice dopuszczalnego błędu oznaczenia, prze-

ważnie zaś była w ogóle niedostrzegalna. W poprzednio przytoczonym przykładzie wartość A' wynosiła 1,19%, a więc była równa A^s .

Ta powtarzająca się zgodność wyników świadczy o tym, że: a) magnes usuwa całkowicie zanieczyszczenie pyłem stalowym pochodzącym z młynka, nie mając jednak wpływu na substancję mineralną badanego koksu specjalnego oraz b) rozdrobnienie próbki do ziarna około 1 mm i następnie pobranie porcji o ciężarze około 10 g do roztarcia zapewnią należyte uśrednienie.

Uważamy przeto, że w praktyce przemysłowej można przyjąć, że $A' = A^s$. Jak zaznaczono, nie zauważyliśmy, aby część substancji mineralnej badanych dotychczas kokсів specjalnych była usuwana przez działanie magnesem. Gdyby jednak takie zjawisko niekiedy występowało, nie powinno ono stanowić przeszkody w oznaczaniu zawartości popiołu proponowanym sposobem dla celów kontroli ruchowej. Koksy specjalne są bowiem zawsze mielone i dopiero w tej postaci używane do wyrobu elektrod. Podczas mielenia na skalę produkcyjną następuje oczywiście pewne zanieczyszczenie koksu żelazem, podobne do zanieczyszczenia próbki analitycznej przy jej rozdrabnianiu w młynku laboratoryjnym. Koksy pakowe i węglowe zmielone w urządzeniach wytwórczych i poddane następnie działaniu magnesu wykazywały wyraźny spadek zawartości popiołu. Wynika stąd potrzeba wzbogacania mielonych kokсів za pomocą separatorów magnetycznych. Z chwilą zaś zainstalowania takich separatorów w fabrykach elektrod proponowana przez nas metoda oznaczania zawartości popiołu po oddelezeniu próbek będzie charakteryzować istotną przydatność kokсів specjalnych dla celów przemysłu elektrodowego w takiej właśnie postaci, w jakiej będą one stosowane do dalszego przerobu.

Zajmując się koksowaniem węgla specjalnie wzbogacanego⁴⁾ oznaczano również skład popiołu w węglu i koksie, przy czym zwrócono uwagę na uderzające podobieństwo obu

Składnik popiołu	Koks niskopopiołowy		Koks wielkopieczowy	
	Węgiel	Koks	Węgiel	Koks
SiO_2	18,9	19,6	37,8	37,6
Fe_2O_3	32,8	33,4	16,2	16,4
Al_2O_3	19,5	20,2	23,3	23,0
CaO	10,9	10,9	9,6	9,4
MgO	5,0	4,5	4,5	5,3
SO_3	9,3	8,9	8,1	8,0
Alkalia i reszta	3,6	2,5	0,5	0,3
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0

popiołów. W literaturze fachowej nie znaleziono rozważań odnośnie zależności składu popiołu koksu od składu popiołu odgazowanego surowca. Wydaje się jednak logiczne, że w obu przypadkach skład popiołu powinien być taki sam. Substancja mineralna węgla ulega wprawdzie głębokim przeobrażeniom podczas koksowania, jednak zmiany te dotyczą reszt kwasowych, podczas gdy metale z węgla pozostają ilościowo w koksie z wyjątkiem alkali. (Twierdzenie to może wprawdzie budzić zastrzeżenia teoretyczne, jest jednak ściśle w granicach dokładności interesującej przemysł). Nie ma więc powodów, aby substancja mineralna koksu miała przy spopieleniu różnić się od spopielenia substancji mineralnej węgla, skoro spopielenie ich prowadzi w obu przypadkach do powstania takich samych tlenków, a sposób ich analitycznego wyrażania jest ten sam. Aby upewnić się o słuszności tego rozumowania wykonano kilka prób zarówno z koksem węglowym niskopopioło-

wym jak i z jednym z normalnych kokсів wielkopiecowych. Zachowano każdorazowo szereg ostrożności, aby uchronić się od przypadkowych zanieczyszczeń, włącznie z użyciem wody o niewielkiej twardości do gaszenia otrzymanego koksu. Średnie wyniki zestawione są w tabeli na poprzedniej stronie.

Wykazana daleko idąca zgodność pozwala na stwierdzenie, że w każdym przypadku przewidywanie składu popiołu koksu na podstawie składu popiołu węgla poddanego koksovaniu jest całkowicie uzasadnione.

Literatura

1. Projekt PN „Koks pakowy” oraz PN/C-06300 „Pobieranie próbek koksu dla analizy chemicznej” i PN/C-06301 „Przygotowanie próbki analitycznej koksu”.
2. H. Mainz, Glueckauf, **87**, 1051, (1951)
3. T. Laskowski, Przem. Chem., (**31**), 8, 499, (1952)
4. A. Grossman, B. Kalinowski i S. Rojek, Przem. Chem., (**31**), 8, 543, (1952)

Otrzymano 19.V.53

Usuwanie fenoli z wód produkcyjnych i ścieków

633.63:628.543

J. Nowacki i H. Zieliński

Politechnika Śląska, Zakład Badań Wodociągowych i Kanalizacyjnych.

Przedstawiono sposoby usuwania, odzyskiwania i niszczenia fenoli metodami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Omówiono również pokrótce wpływ fenoli na śnięcie ryb w odbiornikach wodnych.

Показаны способы удаления, восстановления и уничтожения фенолов при помощи физических, химических и биологических методов. Изложено также вкратце влияние фенолов на усыпление рыб в водных приемниках.

Methods of removal, regeneration and destruction of phenols by physical, chemical, and biological means have been given. The influence of phenols on killing fish in watershed has been shortly discussed.

W chwili obecnej w dużych ośrodkach przemysłowych nabiera większego znaczenia problem oczyszczania wód produkcyjnych i ścieków zawierających fenole, które zarówno ze względów ekonomicznych, biologicznych jak i estetycznych nie mogą być wpuszczane bezpośrednio do odbiorników wodnych.

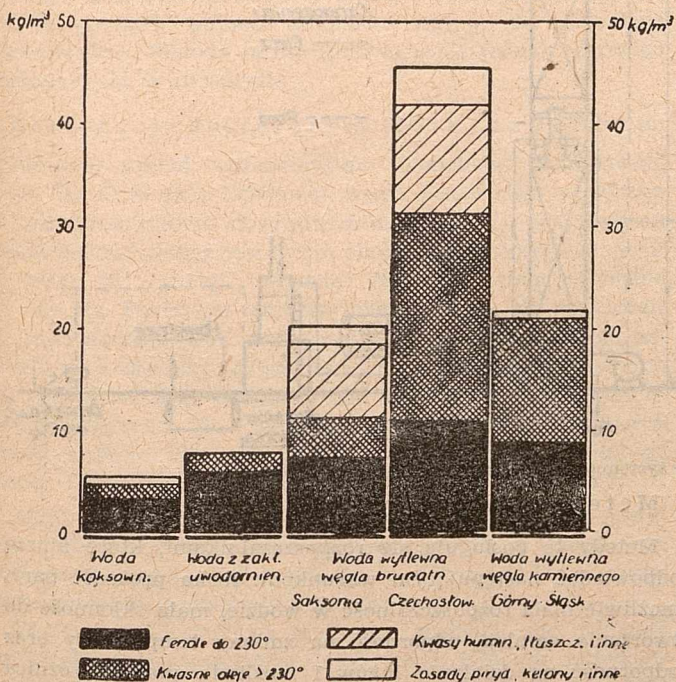
Zróżnicowaniem wód zawierających fenole były do niedawna wyłącznie koksownie, gazownie i stacje generatorowe. W ostatnich latach zostały one pod tym względem zdystansowane wraz ze spontanicznym rozwojem półkoksovania i produkcji paliw płynnych przy pomocy syntezy Fischera-Tropscha — przez zakłady wylewne i syntezy, gdzie zgazowuje się poważne ilości węgla. Uwodornienie jest częstokroć ściśle związane z wylewniami węgla kamiennego względnie brunatnego, dającymi zasadniczy surowiec do

produkcji paliw płynnych-smole wylewną. W koksowniach i gazowniach fenole występują w wodach reakcyjnych tzw. amoniakalnych obok amoniaku, przed odpędzeniem którego trzeba je usunąć. W wodach tych fenole występują w ilościach około 4000 mg/l.

W wodach generatorowych występują fenole wtedy, jeżeli paliwem zgazowanym jest nie koks wzgl. półkoksa, a węgiel kamienny czy brunatny uprzednio nie odgazowany. Woda taka jest w wielu wypadkach natychmiast użytkowana do wysycania powietrza stosowanego przy podmuchu w generatorach, niemniej poważne jej ilości stanowią balastowy produkt uboczny. Przy zgazowaniu węgla brunatnego otrzymuje się około 20% wody generatorowej. Przy stosowaniu wody generatorowej do wysycania podmuchu na ogół nie zostaje wykorzystana cała jej ilość i około 25% pozostaje w nadmiarze. Poważne ilości wód fenolowych powstają przy wylewaniu węgla kamiennego i brunatnego. Przepiętna wydajność wód tych zwanych wylewnymi wynosi od 12 do 20% licząc na wsad. Tak więc w średniej wielkości zakładzie wylewnym (np. o dziesięciu piecach Lurgi) przerabiającym dziennie około 3500 t węgla, ilość powstającej jednocześnie wody wylewnej wynosi dziennie ca 500 m³. Jest to ilość, której ze względów sanitarnych czy ekonomicznych nie można wpuścić wprost do ścieków, a usunięcie z niej fenoli stanowi dla zakładu jeden z zasadniczych problemów technologicznych.

Ciekawy aspekt posiada zagadnienie wód fenolowych przy zgazowaniu węgla (np. brunatnego w Czechosłowacji) metodą Winklera w fazie fluidyzacji. Woda reakcyjna uchodzi z generatora wraz z popiołem w formie pyłu, który w dużym stopniu adsorbuje fenole. Fenole te przy zwałowaniu pyłu są w pewnym stopniu wymywane wodą deszczową i dostają się tą drogą do odbiorników wodnych. Rys. 1 przedstawia średni skład kilku typowych wód przemysłowych zawierających fenole.

Ilość fenoli, powodująca niezdatność odbiorników wodnych dla potrzeb komunalnych oraz uniemożliwiająca w nich wegetację rybostanu, jest bardzo mała i zależna od rodzaju fenoli. Już ilość 7 mg/l kwasu karbolowego nadaje wodzie specyficzny, trudny do usunięcia smak i zapach, czyniąc ją niezdatną do picia.



Rys. 1 — Skład kilku typowych wód fenolowych.

Dlatego szersze zastosowanie w tych metodach znalazły takie rozpuszczalniki jak benzol, oleje średnie, fosforan trójkrezyłowy i fenosolwan.

Ekstrakcja benzolem

Metodę tę stosuje się głównie w koksowniach przy uzyskiwaniu fenoli z wody amoniakalnej przed odpędzeniem z niej amoniaku. Metoda ta jest dla koksowni ekonomiczna ze względu na stosowanie własnego benzolu; nie przyjęła się jednak w wylewniach i generatorowniach ze względu zarówno na wprowadzenie produktu obcego, jakim jest benzol dla smół wylewnych, jak również na niższy niż przy wodach amoniakalnych stopień wymycia fenoli. Rosin stwierdził, że przy wodach wylewnych można benzolem wyekstrahować do 75% fenoli, przy stosowaniu dodatku aniliny w ilości 20% w stosunku do benzolu, przez co oczywiście metoda ta w tych wypadkach nie jest stosowana.

Do ekstrakcji używa się benzolu o dowolnych granicach wrzenia. Zależnie od składu wody amoniakalnej pozbawionej resztek smoły traktuje się ją benzolem w ilości 40–60% obiegu w temperaturze 40–45°C. Efekt wymycia fenoli wzrasta naturalnie wraz z ilością zużytego benzolu, nie przekracza jednak 90–95%. Znaczny wpływ na przechodzenie fenoli do benzolu wywierają substancje towarzyszące. M. in. bardzo korzystnie na ekstrakcję fenoli wpływają zasady pirydynowe. Nasycony fenolem benzol traktuje się z kolei ługiem sodowym najlepiej o stężeniu 20–28%, a z otrzymanych w ten sposób fenolanów otrzymuje się czyste fenole działaniem dwutlenku węgla (met. Pott-Hilgenstocka). Przy regeneracji ługu mlekiem wapiennym powstają straty w wysokości 20 do 25% pierwotnej ilości ługu, który wraca do obiegu produkcyjnego.

Ekstrakcja olejami

Nieekonomiczność ekstrakcji benzolem wód wylewniczych skłoniła Kerstena do przeprowadzenia prób ekstrahowania olejami średnimi, otrzymywanymi przez destylację ze smoły wylewnej uzyskanej w tym samym procesie wylewania węgla brunatnego. Wyniki wypadły bardzo dobrze i wykazały jednocześnie po próbach z olejami traktowanymi kwasem siarkowym o różnych stężeniach, że o zdolności ekstrahowania fenoli decydują głównie węglowodory nienasycone i aromatyczne zawarte w oleju. Jednocześnie okazało się, że obecność wolnego amoniaku wpływa na ekstrakcję niekorzystnie. Metoda ta nie zdobyła sobie jednak szerszego zastosowania w przemyśle.

Ekstrakcja fosforanem trójkrezyłowym

Pierwszy zakład odfenolowania tą metodą wybudowała f-ma Dr. Otto przy wylewni węgla brunatnego w Böhlen. Rozpuszczalnikiem stosowanym do ekstrakcji jest fosforan trójkrezyłowy, który jest cieczą obojętną o gęstości 1,18 g/cm³ w temp. 20° i temp. wrzenia 280–385° przy ciśnieniu 10 mm Hg. Fosforanu trójkrezyłowego używa się w procesie w ilości około 3–12% licząc na wodę wylewną. Fenole oddziela się z ekstraktu przez destylację próżniową przy 35 mm Hg, ponieważ przy destylacji pod ciśnieniem normalnym uzyskuje się tylko 70–80% fenoli niższych. Reszta wyższych fenoli krakuje. Straty rozpuszczalnika wynoszą około 0,1 g/l wody. Rozpuszczalność jego w wodzie równa się 0,03 g/l.

Mimo dużej wydajności ekstrakcji i wybudowania szeregu zakładów odfenolowania wód wylewnych w oparciu o tę metodę, nie udało się pokonać wielu trudności, które raczej przemawiają na niekorzyść metody.

Fosforan trójkrezyłowy można ze względu na zdolność szybkiego zanieczyszczania się stosować tylko do odfenolowania wód o zawartości suchej pozostałości poniżej 1000

mg/l. Ujemną stroną stosowania fosforanu jest również to, że ekstrahuje poza fenolami również i inne substancje żywiczne i związki nienasycone, które z kolei tworzą emulsje bardzo trudne do usunięcia. Zanieczyszczony w ten sposób rozpuszczalnik traci dosyć szybko zdolność ekstrahowania i musi być regenerowany. Regenerację przeprowadza się stężonym kwasem siarkowym, a następnie przez zobojętnienie resztek kwasu i odwirowanie zanieczyszczeń.

Ekstrakcja fenosolwanem

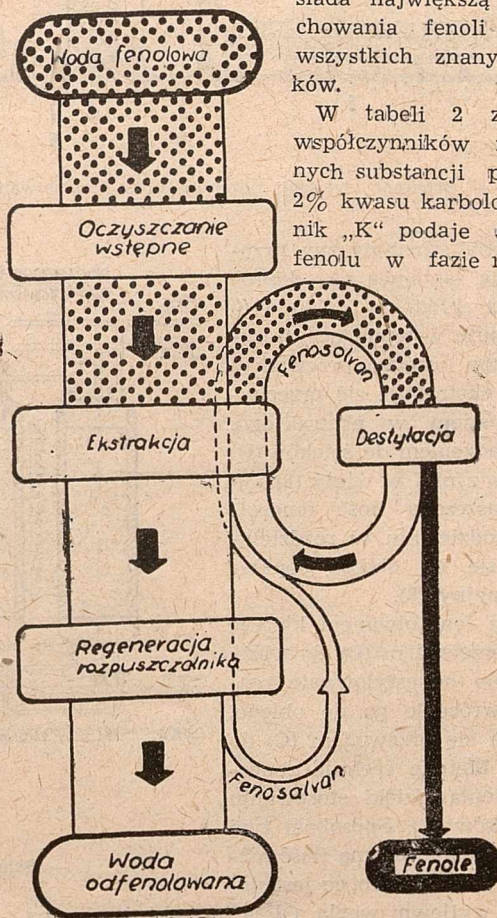
I. G. Farbenindustrie wraz z f-mą Lurgi wprowadziło do przemysłu metodę odfenolowania wód wylewnych, generatorowych i koksowniczych — w tej chwili niewątpliwie najekonomiczniejszą i szeroko stosowaną. Jako rozpuszczalnik używany jest tu fenosolwan, mieszanina estrów kwasów tłuszczowych o trzech do pięciu atomach węgla z alkoholami alifatycznymi o takiej samej ilości atomów węgla. Ciężar właściwy tej mieszaniny wynosi około 0,88 g/cm³, granice

Tabela 2

Rozpuszczalnik	K	Temp. °C
lekka benzyna	0,2	20
benzen	2,2	20
chlorobenzen	2,0	20
fosforan trójkrezyłowy	28,0	20
eter dwuetylowy	17,0	20
alkohol butylowy	19,0	20
octan etylu	36,0	22
ester izopropylowy	45,0	20
fenosolwan	49,0	22
fenosolwan	38,0	60

wrzenia 110–130°. Fenosolwan posiada największą zdolność ekstrahowania fenoli z wody spośród wszystkich znanych rozpuszczalników.

W tabeli 2 zestawiono szereg współczynników rozdziału dla różnych substancji przy zastosowaniu 2% kwasu karbolowego. Współczynnik „K” podaje stosunek stężenia fenolu w fazie rozpuszczalnika do stężenia fenolu w fazie wodnej.

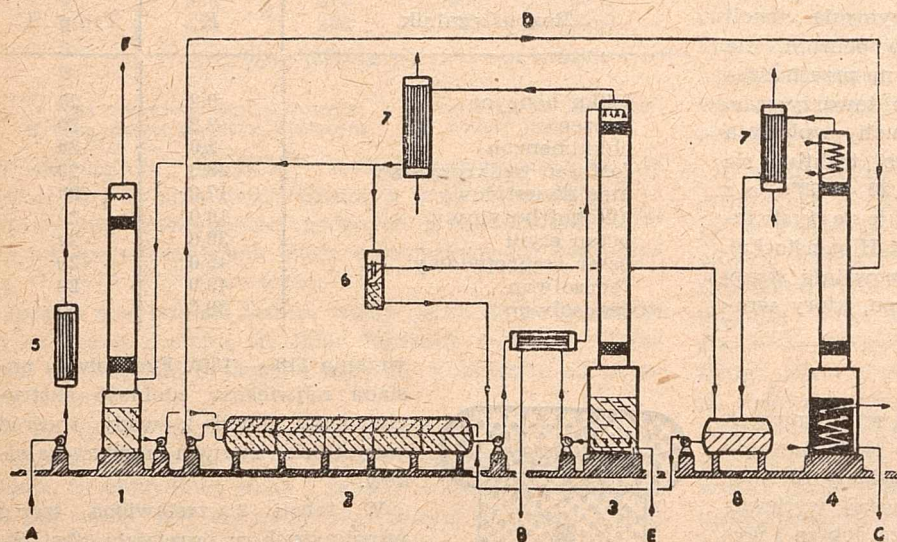


Rys. 3 — Wykres Sankeya odfenolowania fenosolwanem.

Fenosolwan posiada zdolność ekstrahowania nie tylko jednowartościowych fenoli ale również wyższych. Otrzymane fenole nie sprawiają na ogół trudności przy dalszym ich rozdestylowaniu, ponieważ wolne są od kwasów tłuszczowych, związanych normalnie w wodzie z amoniakiem, nieekstrahowanych fenosolwanem. Przy stosowaniu tej metody usuwa się z wody w dużej mierze również siarkowodor i dwutlenek węgla.

Fenole ekstrahuje się fenosolwanem w przeciwpłynie jedno względnie wielostopniowo, zależnie od wymaganego stopnia odfenolowania wody. Stosuje się około 10% roztworu fenosolwanu w stosunku do wody. Oddzielenie wyekstrahowanych fenoli od fenosolwanu, który wraca do obiegu, odbywa się przez destylację. Pewną ilość (do 1%) fenosolwanu rozpuszczonego w wodzie odpędza się parą wodną i zwraca także do obiegu.

W wodzie odfenolowanej pozostaje jeszcze praktycznie 100 — 200 mg/l fenoli. Według najnowszych zdobyczy firmy Lurgi przy wielostopniowej ekstrakcji odfenolowanie wody może nastąpić do 10 mg/l.



Rys. 4 — Schemat instalacji odfenolowania fenosolwanem.

Rys. 4 przedstawia schematyczny przebieg procesu. Woda fenolowa (A) doprowadzona jest przez chłodnicę (5) do wieży (1) gdzie następuje wstępne oczyszczenie. Wypary z wieży uchodzą przewodem (F). Wodę z wieży (1) ekstrahuje się przeciwnie do przepływu fenosolwanu w ekstraktorze (2) i przed odprowadzeniem do ścieków (B) odpędza się jeszcze z niej w wieży (3) żywą parą (E) rozpuszczoną ilość fenosolwanu, który po oddzieleniu w rozdzielaczu (6) zwraca się do obiegu poprzez zbiornik manipulacyjny (8).

Roztwór fenoli z fenosolwanem kieruje się z ekstraktora przewodem (D) do wieży (4), gdzie następuje oddestylowanie roztworu fenosolwanu i zwrócenie go do obiegu. Fenole odprowadza się przewodem (C) do dalszej przeróbki. Metodę cechuje znaczna oszczędność ciepła dzięki stosowaniu szeregu wymienników (7). Sposobem tym można także ekstrahować pewną ilość niższych fenoli z frakcji olejowych, co jest stosowane w szeregu wylewni węgla. Oleje te traktuje się pod ciśnieniem gorącą wodą, która nasycza się fenolami i z kolei

jest ekstrahowana normalną metodą fenosolwanową w połączeniu z innymi wodami fenolowymi.

Metody adsorpcyjne

Jako sorbenty usuwające fenole ze ścieków można stosować np. węgiel wapnia (Weindel DRP 375309), wodorotlenek glinu, krzemionkę, mączkę drzewną, miążwę węglową i kokso- wy, a przede wszystkim węgiel aktywny.

Feige (DRP 532785) proponuje adsorpcję fenoli na świeżo wytrąconych wodorotlenkach żelaza, Seidenschnur i Traube (DRP 401407) stosują mleko wapienne przy równoczesnym przepuszczaniu CO_2 i dodatku substancji odbarwiających.

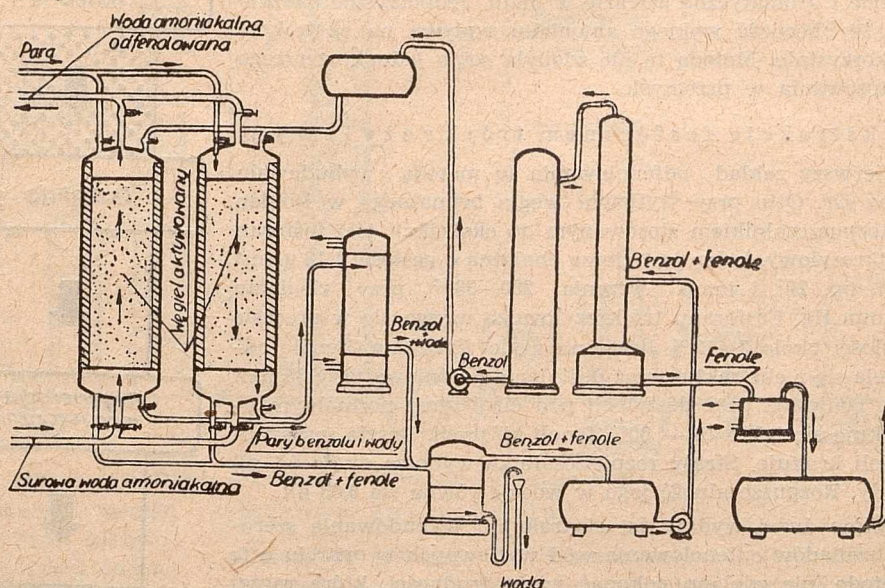
Wymienione metody i wiele innych nie przyjęły się w przemyśle. Dopiero firma Lurgi na zasadzie patentów Carbo-Norit-Union wprowadziła z powodzeniem na skalę przemysłową metodę odfenolowania wód przez adsorpcję na węglu aktywnym. Usunąć tą drogą można około 99% fenoli pozostawiając je w wodzie ok. 0,05 g/l. Zaadsorbo-

wane fenole na węglu aktywnym w ilości do 10% jego wagi wyekstrahuje się z kolei benzolem (ok. 8 — 10% obj. na odfenolowaną wodę) uzyskując stężenie fenoli w benzolu ok. 50 — 80 g/l. Benzol oddziela się następnie przez destylację z parą wodną.

Metodą tą można wprowadzić znacznie oczyścić wodę usuwając z niej siarkowodor, substancje organiczne i in. ale zasadniczą jej wadą jest adsorbowanie wszystkich zanieczyszczeń i stosunkowo szybkie zużywanie się węgla aktywnego. Metoda ta nadaje się do końcowego oczyszczania ścieków po wstępnym odfenolowaniu inną metodą.

METODY DESTRUKCYJNE

Poprzednio opisane metody w większości mają na celu poza oczyszczeniem wody — uzyskanie produktów fenolowych.



Rys. 5 — Schemat instalacji do odfenolowania wód węglem aktywnym.

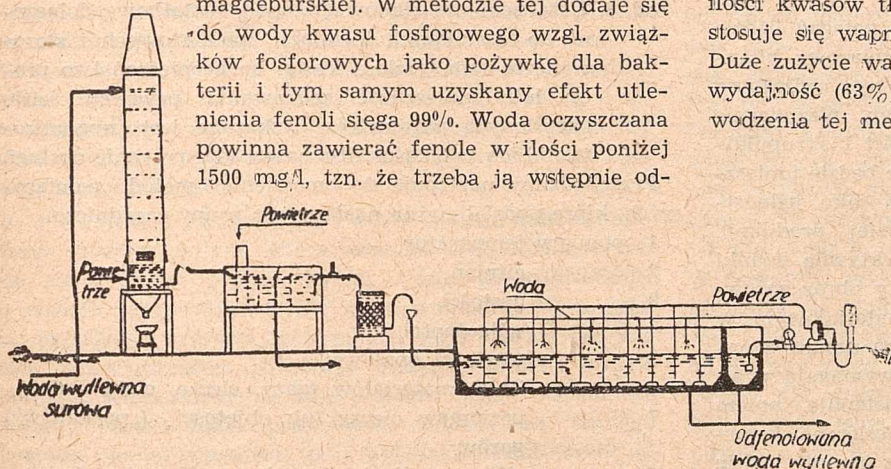
W niektórych jednak warunkach fabrycznych, czy to ze względów ekonomicznych czy też technicznych, przepro-

wadza się niszczenie fenoli czasem wraz z wodami. Wody te stosuje się do gaszenia koksu, żużla lub kieruje na gorące hałdy. Wszystkie te rozwiązania powodują przykre zapachy, co specjalnie w okolicach gęsto zaludnionych jest co najmniej niewskazane, jeżeli nie jest sprzeczne z przepisami sanitarnymi.

W stacjach generatorowych (Demag, Kollergas i inn.) wody fenolowe stosuje się celem wysycania powietrza używanego do podmuchu w tych generatorach. Wodę fenolową wtryskiwano w fabryczne przewody wyparowe, a nawet budowano specjalne piece celem jej odparowania wraz z wszelkimi zanieczyszczeniami, które jednocześnie spalano. Sposoby te jednak wymagały dużych ilości ciepła i były tym samym kosztowne.

Oczyszczanie biologiczne

Wszelkie metody biologiczne odfenolowania wód przy stosowaniu utleniania powietrzem były prowadzone bez powodzenia, aż do wprowadzenia przez Noltego tzw. metody magdeburskiej. W metodzie tej dodaje się do wody kwasu fosforowego wzgl. związków fosforowych jako pożywkę dla bakterii i tym samym uzyskany efekt utlenienia fenoli sięga 99%. Woda oczyszczana powinna zawierać fenole w ilości poniżej 1500 mg/l, tzn. że trzeba ją wstępnie od-



Rys. 6 — Schemat instalacji do biologicznego odfenolowania wód.

fenolować inną metodą wzgl. rozcieńczyć do poniższej zawartości.

Wg. Kowalskiego dane ruchowe z Gölsau przedstawiają się następująco:

ilość wody wylewnej	220 m ³ /24 godz.
pojemność osadników	1400 m ³

zużycie powietrza	3000 m ³ /24 godz.
zużycie wody do rozcień.	330 m ³ /24 godz.
zawartość fenoli w nierozcieńczonej wodzie wylewnej	3900 mg/l
zawartość fenoli w wodzie po oczyszczeniu	40 mg/l
rozkład fenoli/m ³ pojemn. osadników	0,6 kg/24 godz.
sprawność rozkładu	97,4%
zużycie prądu elektr. 0,6 kWh/m ³ wody wylewnej o zawartości	4000 mg/l
zużycie kwasu fosforowego 0,09 kg/m ³ wody wylewnej.	

Metoda ta okazała się bardzo dobrą w praktyce ale wymaga nadzwyczaj starannej kontroli technicznej.

W krajach posiadających bardzo taną energię elektryczną stosuje się czasami usuwanie fenoli przez ozonizację. Jednak jest to metoda rzadko stosowana ze względu na duży koszt i wysokie zużycie prądu elektrycznego.

W wypadkach kiedy wody fenolowe zawierają znaczne ilości kwasów tłuszczowych (gazyfikacja torfu i drzewa), stosuje się wapniowanie i następnie odparowanie w próżni. Duże zużycie wapna (40 kg/m³ ścieków), a stosunkowo mała wydajność (63%) zawartości fenoli nie mogły zapewnić powodzenia tej metodzie.

L i t e r a t u r a

1. Szyszkin, Kanalizacja — 1951 — Moskwa.
2. Bołdyriew, Proizvodstwiennye stocznyje wody — 1948 — Moskwa.
3. Southgate-Treatment and disposal of industrial waste waters — 1948 — Londyn.
4. BIOS Trip. Nr 1634.
5. Lurgi, Entphenolung von Abwasser 1952 — Frankfurt n/M.
6. Sierp, Handbuch der Lebensmittelchemie 1940 Berlin.
7. Kowalski, Wytłewanie paliw stałych — 1952 — Katowice.
8. Thau, Brennstoffschwellung — 1949 — Haale a/S.
9. Landa, Cisteni odpadnich vod rafinerzi mineralnich olejů — 1951 — Praga.
10. Becher, Erdoel und Kohle 39, 290, (1943)
11. Herbert, Erdoel und Kohle 38, 525, (1942)

Elektryczne metody pomiarowe w periodycznej i ciągłej kontroli procesów technologicznych*)

W. Mazgoj

621.317:66.012.1

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

W pracy niniejszej omówiono najważniejsze elektryczne metody pomiarowe stosowane w przemyśle chemicznym dla kontroli procesów technologicznych. Pominie tutaj zatem cały szereg metod i urządzeń laboratoryjnych o charakterze czysto naukowym.

Stosowanie specjalnych urządzeń kontrolnych względnie rejestrujących nabrało na przestrzeni ostatnich dziesiątków lat takich rozmiarów, iż śmiało można wysunąć twierdzenie „o powstawaniu techniki pomiarowej“. Wynika to z narastających wymagań co do racjonalnego i ekonomicznego prowadzenia procesów produkcyjnych.

Istota i cele kontroli procesów

Mamy tutaj zasadniczo dwa cele.

1. Ujęcie poszczególnych jednostek wytwórczych w obrębie jednego zakładu w możliwie zwartą i stałą kontrolę przebiegu procesów, np. kotłownia, elektrownia, centrala wodna, wytwórnia gazów itd.
2. Kontrola przebiegu procesów i ruchu surowców na poszczególnych oddziałach wytwórczych oraz wzajemny rozrachunek surowców itp.

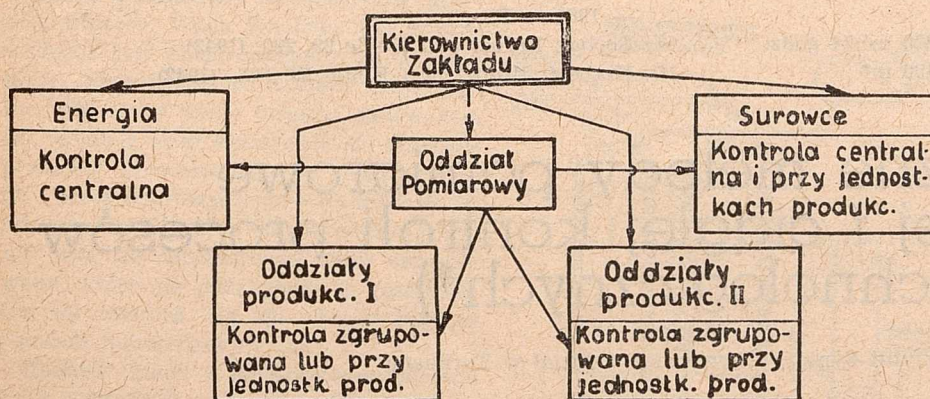
*) Referat wygłoszony na Sesji Naukowej Politechniki Wrocławskiej.

ad. 1. Instalacje kontrolne zgrupowane są tutaj przeważnie w tzw. centrale pomiarowe, gdzie następuje ciągła rejestracja poszczególnych wielkości fizycznych istotnych dla danego procesu. Stały nadzór takiej centrali dokonywany przez przeszkolony do tego celu personel i prowadzenie raportów sprawozdawczych umożliwia szybkie, ekonomiczne i sprawne prowadzenie tych procesów, a w wypadkach ewentualnych zaburzeń pozwala na natychmiastową interwencję dzięki centralnej sygnalizacji.

ad. 2. Instalacje kontrolne na poszczególnych oddziałach będą albo zgrupowane w jednym miejscu albo umieszczone przy poszczególnych aparatach wytwórczych. I tutaj mamy w zasadzie ciągłą rejestrację poszczególnych wielkości pomiarowych istotnych dla danego procesu oraz ujęcie ilościowe wszelkich surowców wchodzących do danego oddziału i wychodzących na zewnątrz (np. do sąsiedniego oddziału).

Istota kontroli procesów technologicznych polegać będzie na sporządzanych dobowo przez oddział pomiarowy bilansach surowcowych i produkcyjnych. Bilanse tego rodzaju są dla kierownictwa danego zakładu czynnikiem niezmiernie ważnym i wymagają wyjątkowej sumienności i skrupulatności przy ich wykonywaniu. Stąd też celowe będzie umieszczenie oddziału pomiarowego organizacyjnie jako jednostki bezpośrednio podległej kierownikowi całej produkcji. Uzyskane w ten sposób jak najbardziej obiektywne wyniki dają kierownictwu danego zakładu całkowity obraz zarówno pod względem energetycznym jak i materiałowym, w szczególności, czy uzyskane dobowo wyniki są zgodne z nakreślonymi planami wytwórczymi, czy też wymagają pewnych zmian, poprawek lub interwencji. Następuje potem ujęcie zestawień dobowych w dekadowe, miesięczne, kwartalne i roczne, których wartości chyba nikt z nas nie będzie kwestionował, gdyż bez ich prowadzenia nie może być mowy o nowoczesnym i racjonalnym prowadzeniu zakładu wytwórczego.

Możemy zatem przedstawić przykładowo w zarysie następujący układ organizacyjny na zakładzie wytwórczym:



Metody pomiarowe

Trudno tutaj przeprowadzić ściśle rozgraniczenie między metodami dla kontroli periodicznej lub ciągłej, gdyż często będziemy spotykać się w obu przypadkach z tą samą metodą. Zagadnienie pomiaru rejestrowanego (bo takie będziemy brali pod uwagę) obracać się będzie przede wszystkim dookoła możliwie szybkiego, dokładnego i odtwarzalnego ujęcia wyników i utrwalenia ich na taśmach lub papierach rejestrujących.

Przeprowadzimy podział zasadniczy przyrządów na następujące grupy:

1. kontrola procesów technologicznych,
2. regulowanie albo sterowanie procesów technologicznych,
3. urządzenia sygnalizujące lub alarmowe.

ad. 1. Przyrządy pomiarowe rejestrujące albo wskaźnikowe rejestrują tylko pewne stałe fizyczne nie wpływając przy tym na sam przebieg procesu technologicznego, którym kierujemy ręcznie albo automatycznie.

ad. 2. Przyrządy pomiarowe sterują na podstawie mierzonych impulsów cały przebieg procesu lub jego fragmenty, równocześnie rejestrując w sposób ciągły jego przebieg. W tym wypadku możliwy jest szereg odmian, np. regulowanie częściowe procesu lub regulowanie całego programu procesu (regulatory programowe).

ad. 3. Urządzenia te stanowią zespoły dodatkowe dołączane do istniejących instalacji pomiarowych i stosowane są tam, gdzie z uwagi na bezpieczeństwo pracy lub konieczność zachowania pewnych ściśle określonych parametrów wskazane jest sygnalizowanie ich wielkości albo nawet alarmowanie obsługi.

Przechodzimy następnie do omówienia metod pomiarowych, które podzielimy na następujące grupy zasadnicze:

1. pomiary temperatur,
2. „ ciśnienia,
3. „ gęstości,
4. „ wilgotności,
5. „ wartości opałowej,
6. „ ilości materiałów (gazy, ciecze, ciała stałe),
7. „ poziomów cieczy lub objętości („poziomów”) gazów,
8. „ różne (analizatory gazów, pH-metry, kolorymetry przepływowe itp.).

U w a g a: W wielu wypadkach stosujemy dziś metody kombinowane, tj. pomiar oraz równocześnie sterowanie (np. utrzymywanie stałego poziomu cieczy lub gazu itp.). Dlatego nie stworzono oddzielnej klasyfikacji dla urządzeń, które oprócz rejestracji spełniają te dodatkowe czynności wychodząc z założenia, że sama dziedzina automatycznych sterowań, urządzeń sygnalizacyjnych itp. jest zbyt obszerna by można ją było szczegółowo rozważyć, a poza tym istota metod pomiarowych nie ulega przez to zmianie ani zaciemnieniu.

Pomiary temperatur

Podstawą pomiarów temperatur jest ustalona międzynarodowa skala temperatur. Dla celów praktycznych, tj. przy wzorcowaniu urzą-

dzeń, posługujemy się tzw. punktami stałymi różnych ciał, np. woda destylowana, (temperatura wrzenia i zamarzania), chemiczne czyste metale (punkty topienia i krzepnięcia), różne ciecze i ciała stałe o znanych stałych fizykochemicznych. Omówimy teraz pokrótce najczęściej u nas stosowane instrumenty dla pomiaru temperatur.

a. Termopary — nie wymagają źródeł energii elektrycznej pomocniczej. Obudowa dowolna. Długość przewodów kompensacyjnych praktycznie biorąc bez znaczenia.

Łatwa wymiana. Możliwość łączenia równoczesnego kilku punktów do jednego instrumentu rejestrującego, z uwagi na szybkie ustalenie się równowagi na mostku. Możliwość kombinowania termoelementów z termometrami oporowymi przy jednym i tym samym instrumencie rejestrującym. Termometry typu Chromal-Alumel wykazują, zwłaszcza przy temperaturach bliskich 1000°C , tendencje do zendrowania.

Przy pomiarach temperatur przez bezpośrednie podłączenie do galwanometru, wychylenie galwanometru zależy od stosunku oporu termopary do oporu galwanometru, o czym należy pamiętać. Stosując metody kompensacyjne uniezależniamy się od oporu termopary i urządzeń kompensacyjnych. Przy pomiarach małych różnic temperatur lepiej stosować termometry oporowe lub stosy szeregowo termopar, gdyż przy zważaniu zakresu pomiaru dla termopar występują co raz wyraźniej zależności temperaturowe cewki ruchomej galwanometru ($0,4\%$ na $^{\circ}\text{C}$).

Stosowane do wyrobu termopar metale muszą ulec przed tym sztucznemu starzeniu, co normalnie robi dostawca.

Wskazane jest również umieszczenie końcówek termopar lub ich przedłużeń kompensacyjnych w termostatach, o ile ich temperatura (np. temperatura pokojowa) ulegałaby dużym wahaniom. Odnosnie termostaty produkuje już cały szereg firm krajowych.

b. Termometry oporowe — jako materiał stosujemy głównie platynę, która daje na 1°C zmianę oporu około $0,4\%$. Druciki bardzo cienkie — więc względnie tanie. Dla niskich temperatur stosuje się nawet ołów. Wymagana jest wyjątkowa czystość tych metali, gdyż najdrobniejsze nawet zanieczyszczenia powodują znaczne zmiany współczynników temperatury, co daje poważne błędy. Dokładność pomiarów bardzo duża, praktycznie zależna od użytego przyrządu pomiarowego lub (przy układach mostkowych) od wahań w napięciu tego układu. Dlatego stosuje się też co raz częściej układy mostkowe niezależne od wahań w napięciach.

c. Pirometry radiacyjne — specjalnie przydatne do pomiarów wysokich temperatur. Musimy tutaj jednak uwzględnić zdolność emisyjną danego medium promieniującego; zwłaszcza przy mieszaninach gazów wykazujących różne zdolności absorpcyjne na poszczególne promienie mogą powstać znaczne błędy. Pomiaru zatem, uzyskane tą metodą, będą miały raczej charakter względny.

Ostatnie lata przynoszą znaczne ulepszenia w tej dziedzinie oraz piękne rozwiązania urządzeń rejestrujących.

d. Regulatory temperatur — Rozróżniamy regulatory temperatur dla większych przestrzeni zamkniętych utrzymujące samoczynnie temperatury w dość wąskich granicach dla urządzeń klimatyzacyjnych oraz regulatory temperatur dla poszczególnych aparatów przemysłowych.

Regulatory pierwsze opierają się głównie na bardzo czułym, ale delikatnym urządzeniu szklanym (pręcik szklany przyspawany do falistej rurki szklanej naciska na wtopione kontakty, całość pod próżnią). Czułość takiego urządzenia dochodzi do $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Mechanizm przekąźnikowy reguluje wtórnie dopływ pary lub ciepłej wody itd.

Regulatory temperatur dla aparatów produkcyjnych opierają się w głównej mierze na systemie „kablakowo-przyciskowym“ (Fallbügelregler) opisanym obszernie w literaturze specjalnej. System ten w połączeniu z termoparami albo termometrami oporowymi lub nawet pirometrami radiacyjnymi możemy stosować przy wszelkiego rodzaju urządzeniach ogrzewających. Regulatory te pracują na ogół bardzo dobrze. Zakres temperatur od -200°C do $+3000^{\circ}\text{C}$.

Odmianę tych regulatorów stanowią tzw. „regulatory programowe“ oparte na tej samej zasadzie, posiadają one jednak jeszcze urządzenie dodatkowe nastawialne na sterowanie danego procesu wg pewnego z góry ułożonego programu, np. „temperatura-czas“. W ten sposób uzyskujemy tutaj nie tylko rejestrację, ale również automatyczne sterowanie całego cyklu produkcyjnego na danym aparacie produkcyjnym. Podkreślić należy dużą precyzję i solidność w wykonywaniu tego rodzaju urządzeń.

Pomiary ciśnień

W praktyce stosujemy urządzenia rejestrujące i sterujące zarówno ciśnienia zwiększone (duże i małe) dla cieczy i gazów, jak i ciśnienia zmniejszone dla gazów. Mamy zatem cały szereg odmian manometrów, względnie vacuumetrów rejestrujących i sterujących w najróżnorodniejszych wykonaniach (sprężynowe z przenoszeniami dźwigniowymi, wagi pierścieniowe, tłokowe, elektryczne itp). Zaczniemy najpierw od ciśnień małych, rzędu 1 mm słupa wody. Istnieje tutaj cała gama różnego rodzaju mikromanometrów. Główny nacisk kładziemy na możliwie solidne i trwałe wykonanie. Pod tym względem wymaganiom naszym odpowiada np. Minimetr-Askania, który jest jednak przyrządem stosunkowo drogim. Jako przyrządy rejestrujące dla małych ciśnień wysuwają się na pierwsze miejsce tzw. wagi pierścieniowe i to zarówno dla ciśnień absolutnych i względnych, jak dla różnic w ciśnieniach (wagi pierścieniowe, różnicowe). W nowszych wykonaniach usunięto zasadniczą wadę tych aparatów, tj. deformację rurki mierniczej podczas pomiarów i tym samym zwiększono dokładność pomiarów nawet do 0,1 mm słupa wody. Dokładność taka w zupełności wystarcza dla większości zakładów przemysłu chemicznego. Zakresy działania mamy tutaj różne, nawet dla małych próżni i małych ciśnień równocześnie, np.

—20 do $+30$ mm słupa wody

—50 do $+200$ mm słupa wody

Przy starannej obsłudze i należytej konserwacji nie spotykamy tutaj zasadniczo niespodzianek. W modelach tych przenoszenie odchyłen odbywa się głównie drogą elektryczną i są one wyposażone w dodatkowe urządzenia sygnalizacyjne, sumujące itd. Układy elektryczne opierają się albo na zmianie oporu drucika zanurzonego w danej cieczy lub na układach fotokomórkowych.

Dla ciśnień średnich i dużych stosujemy przeważnie manometry sprężynowe rurkowe rejestrujące i sterujące. Urządzenia rejestrujące i sterujące opierają się na znanych urządzeniach elektrycznych (przekąźniki itd.). Manometry tego rodzaju wymagają bardzo starannej i troskliwej opieki oraz częstej kontroli z uwagi na łatwe zmęczenie materiałów stosowanych do wyrobu rurek sprężynujących.

Istnieje również manometry elektryczne rejestrujące, oparte na zasadzie zmiany przekroju słupa cieczy elektrolitycznej, która zachodzi przez działanie ciśnienia na zamknięty w naczyniu stalowym elektrolit. Zmianie przekroju odpowiada zmiana oporu, którą mierzymy układem mostkowym. Na tej samej zasadzie pracują manometry rejestrujące, w których ciecz zastąpiono granulami węgla.

Wyzyskano również własności piezoelektryczne (kwarc) dla pomiaru i rejestracji ciśnień. Wymagało to zastosowania wzmacniaczy lampowych. Wszystkie ostatnio wymienione urządzenia pomiarowe są jednak bardzo delikatne i, pomijając znaczne koszty inwestycyjne, następczą dużo kłopotu, gdy chcemy zapewnić ich sprawne funkcjonowanie.

Dla pomiaru wysokich próżni (rzędu 10^2 — 10^6 mm Hg) nie stosuje się dziś przy instalacjach przemysłowych próżnio-

mierzy typu Mac Leoda (w wykonaniu normalnym lub skróconym), ale raczej tzw. manometry jonizacyjne, które pracują na zasadzie pomiaru i rejestracji prądu jonowego powstałego przez działanie wiązki elektronów. Ilość jonów zależy od wysokości próżni. Ponieważ stosujemy tutaj układy lamp elektronowych, mamy zatem możliwość stosowania wzmacniaczy, które są łatwe i proste w obsłudze i dają dokładne i reproduktywne wyniki, zwłaszcza w układach kompensacyjnych.

Pomiary gęstości

Dla celów przemysłowych stosujemy zarówno przyrządy rejestrujące jak i sterujące (regulujące) gęstości cieczy i gazów. Przyrządy rejestrujące, stosowane dla pomiaru gęstości cieczy, pracują albo na zasadzie prawa Archimidesa, albo na zasadzie okresowego ważenia próbki cieczy o stałej objętości (rejestracja w częstych okresach) pobieranej w niewielkich odstępach czasu. Dla cieczy w wyższych temperaturach uwzględnia się zależność gęstości od temperatury stosując odpowiednie poprawki, które nastawia się na skali temperatur. Dokładność pomiarów wynosi $\pm 1\%$. Wreszcie używana jest jeszcze odmiana takich urządzeń, która polega na wypychaniu badanej cieczy z naczynka o stałej objętości, przy czym do wypierania cieczy stosujemy strumień sprężonego powietrza. Ponieważ potrzebne do tego celu ciśnienie powietrza będzie proporcjonalne do gęstości cieczy, rejestrujemy w tym wypadku to ciśnienie przeliczone na empirycznie ustalone wartości gęstości cieczy.

Wszystkie wyżej wymienione przyrządy pracują na ogół zupełnie dobrze. Nieco kłopotu sprawia np. przyrząd firmy „Hydro“, przy którym urządzenie wagowe rejestrujące wymaga starannego nadzoru.

Dokładność pomiarów dla wszystkich grup wynosi około $\pm 1\%$, co w zupełności wystarcza dla celów ruchowych.

Dla pomiarów gęstości gazów stosujemy przyrządy wskaźnikowe lub rejestrujące, oparte na krezie odpowiednio dobranej (w zależności od zakresu), przy równoczesnym utrzymywaniu stałego przepływu (stałej szybkości liniowej) mierzonego gazu; mierzymy tutaj zasadniczo Δp , które łatwo przeliczyć na gęstość gazu. Używane jeszcze w niektórych zakładach, a zwłaszcza w gazowniach i koksowniach, aparaty rejestrujące marki „Union“ itp. pracują na zasadzie różnicy w wadze dwóch jednakowych słupów: badanego gazu i powietrza. Ponieważ powstające różnice ciśnień są bardzo małe oraz z uwagi na dużą wrażliwość tych pomiarów na wpływy zmian temperatur, wilgotności względnej obu gazów oraz na wahania w ciśnieniach, przyrządy te na ogół nadają się raczej do laboratoriów (przy stałym nadzorze) lub dla zakładów, w których łatwo można utrzymać stałe warunki ich pracy. Wyżej wymienione bowiem przyczyny mogą powodować wzrost błędów do granic niedopuszczalnych. Inna grupa aparatów oparta jest na zasadzie pomiaru stosunku energii kinetycznej dwu gazów (np. gaz badany i powietrze). Dwie napędzane tarcze łopatkowe wprowadzane w ruch ssą powietrze i badany gaz; każda tarcza znajduje się w oddzielnej komorze. Energię kinetyczną obu gazów przenosi się na sprężone ze sobą koła skrzydełkowe, które ulegają pewnemu wypadkowemu momentowi skręcania. Moment ten rejestrujemy. Aparaty te są na ogół proste w budowie, wykazują jednak dużą wrażliwość na zanieczyszczenia komór pyłami, co powoduje wzrost błędów pomiarów. Dlatego musimy tutaj stosować filtrowanie obu gazów oraz częste oczyszczanie aparatu.

Pewną odmianę powyższego aparatu stanowią aparaty typu „Debro“. Urządzenie pomiarowe składa się z miernika stosunku ciśnień obu gazów, tj. z wagi, której ramiona

tworzą kąt rozwarty i zaopatrzone są w dzwony zanurzeniowe (powietrze — gaz). Oba gazy uprzednio wysuszone zassane są przy pomocy współosiowych tarczy łopatkowych. Mamy w tym wypadku, na skutek dużej energii kinetycznej obu gazów, znaczne siły (różnicowe), które wykorzystujemy dla celów rejestracyjnych.

Pomiary wilgotności

Stosowane w przemyśle chemicznym przyrządy wskaźnikowe i rejestrujące dzielimy na 2 zasadnicze grupy:

- a) pomiary wilgotności absolutnej,
- b) pomiary wilgotności względnej.

W zależności od potrzeb stosujemy jedną z tych grup. Niektóre przyrządy pierwszej grupy pracują na zasadzie ważenia zaabsorbowanej przez kwas siarkowy wody i rejestrowania tego wyniku, po każdorazowym automatycznym powrocie do równowagi, przy stałym przepływie gazu.

Inne przyrządy oparte są na metodzie oznaczania temperatury wykroplenia pary wodnej w formie rosy (punkt rosy) na lusterku, które sprężone jest promieniem świetlnym z fotokomórką wyzwalającą impuls w momencie tworzenia się rosy. Następuje potem ogrzewanie lusterka, znikanie rosy i cykl się powtarza. Impuls elektryczny z fotokomórki przekazywany jest do przekaźnika lub przyrządu rejestrująco-wskaźnikowego. Dalszą grupę stanowią psychrometry rejestrujące temperaturę (skorygowaną) termometru suchego w układzie mostkowym.

Przyrządy drugiej grupy pracują głównie na zasadzie psychrometru aspiracyjnego Assmanna (pomiar termoelektryczny różnicy temperatur lub pomiar oporu przy pomocy prądu szybkozmennego, termometru oporowego suchego i wilgotnego lub pomiar różnicy temperatur między dwoma termometrami dylatacyjnymi: suchym i mokrym). Ostatnią grupę tworzą przyrządy rejestrujące pośrednio przewodnictwo cieplne gazu suchego i wilgotnego. Przyrządy te są na ogół mało czułe.

Pomiary wartości opałowej

Dla pomiaru wartości opałowej gazów przyjął się u nas zasadniczo automatyczny kalorimetr typu „Junkers“ z urządzeniem dodatkowym dla automatycznej redukcji wartości opałowej (do 0°C i 760 mm Hg) przy rejestrowaniu. Pomiar różnicy temperatur (woda wchodząca — wychodząca) odbywa się za pomocą termostosu, od którego prowadzi bezpośrednie połączenie do przyrządu rejestrującego, lub też który połączony jest szeregowo z urządzeniem redukującym automatycznie wartość opałową.

Stosowane są poza tym u nas jeszcze kalorymetry rejestrujące marki „Union“. Pracują one jednak okresowo (co 4 min. pomiar) i oparte są na zasadzie pomiaru ciśnienia słupa powietrza ogrzanego pośrednio przez wodę, którą ogrzewa się przez spalanie odmierzanej objętości gazu. Wielkość wychylenia manometru pierścieniowego używanego do tego celu zależy od temperatury wody czyli od wartości opałowej gazu. Oba typy kalorimetrów wymagają starannego i częstego nadzoru oraz codziennej kontroli przy pomocy kalorimetru ręcznego.

Pomiary ilościowe ciał stałych, cieczy i gazów

Urządzenia pomiarowe dla automatycznej rejestracji ilościowej ciał stałych oparte są albo na rejestrowaniu ważonych ilości materiału (przy czym konstrukcja tych wag może być dowolna, jak wagi taśmowe, dozujące itp.), albo na rejestrowaniu objętości materiału w oparciu o tzw. „wagę zasypu“. Z uwagi na dużą różnorodność poszczególnych rozwiązań konstrukcyjnych na rynku światowym, nie jest celowe

omawianie tutaj poszczególnych rozwiązań. Urządzenia wyżej wymienione nie nastroją na ogół trudności, pod warunkiem starannego ich konserwowania i okresowego sprawdzania. Do pomiaru ilościowego cieczy w układzie statycznym służą różnego rodzaju cieczowskazy począwszy od zwykłych rurek szklanych a skończywszy na automatycznych urządzeniach typu pływakowego lub kontaktowego (elektrycznego) łącznie z mechanizmami przekąźnikowymi i urządzeniami dla sygnalizacji i automatycznego sterowania. Dla pomiaru ilościowego cieczy w układach dynamicznych stosujemy, jeśli przepływ jest przeważnie laminarny, krezę pomiarowe lub rurki Venturiego itp. sprzężone z układami do rejestracji, sygnalizacji i sterowania. W wypadkach ruchu burzliwego (turbulentnego) przechodzimy raczej na pomiar ilościowy w naczyniach pośrednich lub licznikowy. Krezę dają na ogół wyniki dostatecznie dokładne, jednak pod warunkiem, że:

1. nie tworzą się osady z przepływającej cieczy,
2. rurociągi i krezę wykonane są z materiałów odpornych na działanie korodujące cieczy,
3. nie występują zjawiska erozji lub termicznej deformacji samej krezę,
4. nie występują zbyt duże różnice w temperaturach mierzonych cieczy.

Oddzielną grupę tworzą tzw. zegary z licznikami, których zasady działania oparte są albo na systemie ruchowym kołm, albo łopatek, lub tłoków obrotowych itp.

W ostatnich latach coraz większą popularność zyskują sobie tzw. „rotametry“, oparte na zasadzie ruchu pływaków w cieczy w układzie dynamicznym. Istnieje cały szereg odmian począwszy od zupełnie prostych rotametrów dla cieczy pod ciśnieniem normalnym lub nieznacznie zwiększonym, a skończywszy na urządzeniach dla cieczy bardzo agresywnych i dla wysokich ciśnień (do kilkuset atmosfer). Jeśli jeszcze weźmiemy pod uwagę poszczególne warianty w wykonaniu, np. dla cieczy o ruchu pulsującym, urządzenia z elektrycznymi przekaźnikami (pływak zaopatrzony u dołu w pręci metalowy zanurzony w cewce elektromagnetycznej dający przy zmianie położenia impulsy, które po wzmocnieniu przekazywane są do przyrządu wskaźnikowego rejestrującego lub sterującego), to możemy śmiało twierdzić, że tego rodzaju urządzenia będą zyskiwać w przyszłości coraz większą popularność.

Dla pomiaru objętości gazów w układach statycznych służą zasadniczo urządzenia wskaźnikowe i rejestrujące (z sygnalizacją lub rejestracją na odległość, tzw. poziomy gazów w zbiornikach gazowych). Urządzenia te są na ogół proste, działają sprawnie i nie nastroją zbyt trudności w obsłudze. Mechanizmy odbiorcze zainstalowane przy zbiornikach gazowych pracują dziś głównie na podstawie przekaźników elektrycznych zaopatrzonych w mechanizmy sterujące zarówno odbiór jak i rejestrowanie (kontakty przesuwnie, rdzenie żelaza zanurzane progresywnie w cewki elektromagnetyczne itd.).

Dla pomiaru gazów w układach dynamicznych stosujemy przede wszystkim tzw. krezę albo rurki Venturiego itp. Z uwagi na łatwość ich wykonania, prostotę w obsłudze i wystarczającą dla celów technicznych dokładność, zdobyły one sobie pierwsze miejsce pod względem ilościowym. Złazszcza dogodne są w tych wypadkach, kiedy mamy przeprowadzać stałe pomiary bardzo dużych ilości gazów (dziesiątki tysięcy m³/h), dla których instalowanie liczników gazowych jakiegokolwiek typu jest bardzo kosztowne (duży nakład inwestycyjny). Przy wszelkiego rodzaju krezach możemy oczywiście stosować urządzenia automatycznej rejes-

tracji lokalnej lub odległościowej łącznie z sygnalizacją lub automatycznym sterowaniem.

Oddzielną grupę stanowią liczniki gazowe, wykonywane w postaci bardzo różnorodnych konstrukcji, oparte jednak na zasadzie ruchu kół skrzydełkowych lub tłoków obrotowych itp. Liczniki te wymagają jednak bardzo starannej i troskliwej opieki, zwłaszcza gdy mamy do czynienia z gazami korodującymi lub dającymi z biegiem czasu osady. Wzorcowanie tych urządzeń musi się odbywać w dosyć krótkich odstępach czasu. Często przechodzimy na pomiary kombinowane (tj. krezę pomiarową i licznik rejestrujący) zwłaszcza w tych instalacjach, dla których utrzymanie pewnych parametrów ilościowych jest rzeczą bardzo istotną, czy to z punktu widzenia bezpieczeństwa ruchu, czy to ze względu na ekonomię danego procesu, tj. należyte ujęcie zużycia surowców. Istnieje jeszcze cały szereg urządzeń o wykonaniu specjalnym, jak np. dla silnie pulsujących strumieni gazu (równolegle do krezę załączony układ w kształcie mikrofonu kondensatorowego pracującego na zasadzie różnicy pulsacji przed i za krezą). Są to oczywiście urządzenia już bardzo skomplikowane i dosyć kłopotliwe w obsłudze.

Pomiary poziomów cieczy i gazów

Dla utrzymania stałego poziomu cieczy w różnych naczyniach, zbiornikach itp. stosuje się zarówno urządzenia przelewowe jak i wyrównawcze (dopływ regulowany w zależności od ubytku cieczy). Najprostsze są tzw. urządzenia pływakowe, które mogą być zaopatrzone w urządzenia przekaźnikowe rejestrujące, sterujące i sygnalizujące. Pewną odmianę stanowią przyrządy rejestrujące poziom cieczy oparte na zasadzie zmiany oporu elektrycznego słupa mierzonej cieczy. Słup mierzonej cieczy tworzy w tym wypadku wodowskaz o napełnieniu zmieniającym się w zależności od wysokości napełnienia mierzonego zbiornika. Do urządzeń bardziej skomplikowanych zaliczymy już takie urządzenia, jak rejestracja i regulacja poziomu cieczy z automatycznym sterowaniem (np. aparaty „Askania“ lub „Arca“).

Dla utrzymania stałej ilości gazu w zbiornikach, tzw. poziom gazów, stosuje się najczęściej (znając objętość danego naczynia) urządzenia pomiarowe oparte na pomiarze ciśnienia lub różnicy ciśnień danego gazu; będą to zatem manometry rejestrujące i sterujące łącznie z urządzeniami dodatkowymi. Szczegóły podaliśmy w rozdziale o pomiarze ciśnień. Pewną odmianę stanowią tutaj tzw. ciągomierze samoczynne, które mają za zadanie utrzymanie stałego ciągu (przepływu gazu) lub stałego stosunku przepływów kilku gazów w ściśle określonych granicach. Urządzenia te połączone są normalnie z automatyczną rejestracją. Do najbardziej popularnych zaliczamy urządzenia typu „Askania“, „Arca“ itp. Wszystkie urządzenia posługują się serwowymi mechanizmami typu hydraulicznego.

Pomiary różne

W grupie tej pragnę omówić najważniejsze i najczęściej stosowane urządzenia związane już bezpośrednio z samym chemizmem procesów. Będą to analizatory gazów, pH-metry, kolorymetry przepływowe, rejestrujące, dielkometry rejestrujące itp.

Zacznijmy od analizatorów gazowych typu automatycznego z urządzeniem do rejestracji itd. Najbardziej rozpowszechnione są tego rodzaju urządzenia w siłowniach, w szczególności w kotłowniach, gdzie zabezpieczają należyte i ekonomiczne prowadzenie procesów spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych. Mamy zasadniczo następujący podział na

grupy w zależności od metody pomiaru, na której oparte są konstrukcje poszczególnych aparatów:

- Mierzenie objętości lub różnic objętości (po zaabsorbowaniu części gazów). Aparaty Ados (CO_2 , O_2 , N_2), Eckardt, Omeco, Comeco, Mono-Duplex-Triplex.
- Mierzenie manometryczne (mierzenie ciśnień lub różnicy w ciśnieniach, po absorpcji). Aparaty „Rieco“ (CO_2 , O_2 , CO).
- Mierzenie kolorymetryczne specjalnie zalecane dla oznaczania ilościowego śladów zanieczyszczeń. (np. H_2S). Aparaty „Thermotechnik“ i „Elster“ (oznaczanie ilościowe H_2S).
- Mierzenie ciepła reakcji (np. oznaczanie małych ilości O_2 spalanych w strumieniu H_2 , oznaczanie wilgotności gazów przez rozkład katalityczny pary wodnej zawartej w badanych gazach i ponowne spalanie, którego efekt cieplny rejestrujemy). Aparaty IG do oznaczania O_2 oraz pary wodnej w gazach.
- Mierzenie przewodnictwa elektrycznego pośrednio, np. oznaczanie małych ilości CO przez katalityczne spalanie CO do CO_2 , następujące wytrącanie BaCO_3 i mierzenie przewodnictwa elektrycznego strątu metodą mostkową. Aparaty Leeds & Northrup oznaczające małe ilości CO .
- Mierzenie przewodnictwa elektrycznego gazów bezpośrednio w układach mostkowych (gaz wzorcowy i gaz badany), np. oznaczanie NH_3 w mieszkach gazowych, oznaczanie CO przez utlenianie do CO_2 i pomiar porównawczy na przewodnictwo elektryczne obu gazów. Aparaty Leeds & Northrup (analizatory NH_3 w powietrzu), Cambridge (analizatory CO), Messtechnik (analizatory O_2).
- Mierzenie nefelometryczne. np. spalanie $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$, absorpcja w wodzie barytovej i pomiar zmętnienia albo H_2S w octanie ołowiu, albo twardości wody kotłowej itp.
- Mierzenie optyczne — np. oznaczanie małych ilości CO w mieszkach do syntezy NH_3 . Typowym przedstawicielem jest tutaj aparat „U.R.A.S.“ pracujący na zasadzie adaptacji absorpcji pozaczzerwonej dla pomiaru koncentracji gazów w mieszkach gazowych. Interferometry gazowe — pomiar różnicy współczynnika załamania dwu gazów.
- Mierzenie paramagnetyzmu, np. oznaczanie O_2 w gazach w oparciu o paramagnetyczne własności O_2 . Typowy przykład aparat „Siemens-Magnetischer Sauerstoffscheiber“ (zakres 0—10% O_2).
- Mierzenie stałej dielektrycznej, np. oznaczanie wilgotności w gazach, które przepuszczamy między dwiema płytkami metalowymi stanowiącymi kondensator o zmiennym (w zależności od wilgotności gazów) dielektryku. W układzie elektronowym mierzymy zmianę pojemności prądami szybkozmiennymi. Aparaty „dielektryki“.

Następną grupę stanowią pH-metry z urządzeniami rejestrującymi. Pomijamy tutaj oczywiście przyrządy typu laboratoryjnego. pH-metry nowoczesne pracują na układach elektronowych, tzn. bardzo czuły galwanometr zastąpiono wzmacniaczem lampowym i galwanometrem małosczułym, czyli trwalszym i mniej wrażliwym na wstrząsy, uderzenia, zanieczyszczenia itp. Ostatnio pojawiają się tendencje ku całkowitemu wyeliminowaniu galwanometrów oraz potencjometrów i zastąpieniu ich przez lampę oscylograficzną oraz kondensatory obrotowe. W ten sposób uzyskujemy przyrządy niezwykle odporne na działania mecha-

niczne, chemiczne itp. Dla celów ruchowych stosuje się następujące elektrody w wykonaniach specjalnych:

platynowe,

antymonowe z urządzeniem automatycznym do oczyszczania, przepływowe (dla ruchu ciągłego cieczy)

oraz urządzenia automatyczne dla kompensacji zmiany temperatur od + 10 do + 50°C.

Zakresy: pH = 0—14,5 i 0—1415 mV.

Dokładność rejestracji — 0,01 pH

Dowolność rozszerzania zakresów: np. zakres pH = 6—7 może być rozciągnięty na szerokość skali rejestrującej — 120—200 mm.

Brak zjawiska polaryzacji, gdyż pracuje się w układach prądów szybkozmiennych. Oddzielną grupę stanowią „kolorymetry przepływowe“ z urządzeniem do automatycznej rejestracji i sygnalizacji. Przyrządy te pracują zasadniczo w układzie kompensacyjnym (dwie komórki selenowe) i służą do ciągłego oznaczania zabarwienia lub zmętnienia badanych w przepływie cieczy.

Stosuje się je również z powodzeniem dla kontrolowania przebiegu reakcji np. neutralizacji NH_3 przez HNO_3 . Przez dodanie do roztworu minimalnych ilości Fe^{+++} otrzymujemy w punkcie neutralizacji, a raczej po lekkim jego przekroczeniu, koloidalną zawiesinę wodorotlenku żelaza. Urządzenie fotometryczne daje w tym momencie wychylenie. Do urządzeń tych dołącza się również instalację samoczynnej sygnalizacji lub rejestracji. Wadą tych urządzeń jest to, że przy ruchu cieczy wybitnie burzliwym trzeba przepuścić badaną ciecz przez zbiorniczek pośredni (celem przejścia z ruchu turbulentnego na laminarny) i dopiero potem przepuścić ją przez kolorymetr przepływowy. Opóźnienie w rejestracji wynosi w tym wypadku kilka sekund. Dla pomiaru wilgotności w ciałach stałych, np. solach, substancjach sproszkowanych itp. stosujemy z dużym powodzeniem dielektryki taśmowe rejestrujące samoczynnie przebieg zawartości wody w produkcji dobowej. Produkt badany przechodząc taśmę transportową do miejsca przeznaczenia (np. na magazyn) mija punkt pomiaru rejestrowanego, który składa się z 2 płytek metalowych ustawionych naprzeciw siebie i tworzących kondensator, do którego dołączono napięcie szybkozienne. Zmiana wilgotności powoduje zmianę stałej dielektrycznej czyli zmianę pojemności i tg δ . Jedną z tych wielkości mierzymy w układzie mostkowym, do którego dołączony jest przyrząd automatycznie rejestrujący. Urządzenia tego rodzaju pracują zupełnie automatycznie.

Pominięto tutaj cały szereg przyrządów takich, jak np. polarografy zupełnie automatyczne itp., gdyż przekraczałoby to ramy niniejszego referatu; poza tym przyrządy tego rodzaju zaliczamy raczej do przyrządów laboratoryjnych. Na zakończenie uwaga natury ogólnej. Ponieważ sieć elektryczna wykazuje u nas częste i daleko idące wahania w napięciach, wskazane jest zainstalowanie elektromagnetycznych regulatorów napięć w tych wypadkach, kiedy dane urządzenie jest wrażliwe na nieznaczne nawet wahania w napięciu sieci. Należałoby również rozważyć sprawę wahań w okresach sieci z punktu widzenia urządzeń pomiarowych ruchowych.

Uwagi ogólne

Przy wszelkich pomiarach pojedynczych, np. ilości materiału, lub pomiarach temperatury wykonywanych przez ludzi należy uwzględnić nie tylko błędy wynikające z samej metody pomiarowej, ale również błędy popełniane indywidualnie. Samoczynne urządzenia pomiarowe mają to do siebie, że dają szybsze wyniki, aniżeli oznaczenia wykonywane indywidualnie. W przemyśle szybkość i błędy subiek-

tywne odgrywają pierwszorzędną rolę. Jeżeli dodamy do tego staranny nadzór instrumentów samoczynnych przez dobrze wyszkoloną obsługę, to będziemy właściwie u podstaw tego, co dobrze prowadzony zakład produkcyjny powinien posiadać.

Musimy o tym pamiętać, że stała kontrola procesów produkcyjnych przez dobrze działające urządzenia pomiarowe podnosi czujność personelu obsługującego aparaty produkcyjne, a tym samym podnosi wydajność produkcji. Urządzenia pomiarowe rejestrujące muszą być widoczne, jednak trzymane stale pod zamknięciem (celem uniemożliwienia ewentualnego manipulowania przez osoby nie upoważnione). Musimy, zwłaszcza w okresie silnej rozbudowy naszego przemysłu, prowadzić równolegle rozbudowę wytwórni urządzeń pomiarowych w oparciu o doświadczenia posiadane i nabyte przez te nasze placówki naukowo-badawcze, które zajmują się metodycznie zagadnieniami pomiaru w przemyśle oraz przez bardzo nielicznych pomiarowców ruchowych o długoletnim doświadczeniu.

W tym celu należy:

1. Podnieść znaczenie oddziałów pomiarowych do rzędu oddziałów kluczowych w każdym większym przedsiębiorstwie produkcyjnym z podkreśleniem ważności tych oddziałów jako kontroli obiektywnej.
2. Przedsiębiorstwom drobniejszym zapewnić stałe dozowanie istniejących urządzeń pomiarowych oraz pomoc techniczną w rozwiązywaniu zagadnień pomiarowych.
3. Rozbudować silnie przemysł wytwórczy urządzeń pomiarowych z uwzględnieniem dotychczasowych braków oraz narastających potrzeb dla rozbudowującego się przemysłu chemicznego i innych przemysłów.
4. Rozbudować na wyższych uczelniach i instytutach pracownie naukowo-badawcze zajmujące się rozwiązywaniem aktualnych zagadnień oraz opracowywaniem nowych metod

z dziedziny techniki pomiarowej. Udostępnić tym placówkom aktualną literaturę światową i przyrządy wzorcowe.

5. Zorganizować kadrę czołową nielicznych w Polsce specjalistów-pomiarowców, którzy by szkolili młode kadry oraz zaspokajali aktualne potrzeby przemysłu przez konstrukcje krajowe.

6. Zorganizować szkolenie kadr personelu pomiarowo-pomocniczego (mistrzowie, technicy, asystenci itd.) w kierunku należytego obsługiwanie i konserwowania oraz naprawy urządzeń pomiarowych.

7. Oprzeć się na pomocy i wzorach ZSRR, nawiązać kontakty z krajami demokracji ludowej w celu uzyskania pomocy oraz wymiany doświadczeń w dziedzinie pomiarów technicznych.

8. W pierwszym okresie rozbudowy przemysłu urządzeń pomiarowych forsować produkcję urządzeń możliwie prostych i nie skomplikowanych z zachowaniem wystarczającej dokładności pomiarów oraz łatwości wymiany części uszkodzonych lub zużytych.

9. Oddziały pomiarowe większych przedsiębiorstw wypożyczyć w dobrze urządzone warsztaty kontrolne i naprawcze. Z biegiem czasu warsztaty te mogą przejść na produkcję w mniejszym zakresie urządzeń pomiarowych typowych. Wypożyczyć te warsztaty w przyrządy wzorcowe dla kontroli urządzeń ruchowych.

10. Rozbudować produkcję i rozszerzyć wachlarz produkcyjny fabrykowanych u nas rotametrów dla celów przemysłowych.

11. Przy warsztatach pomiarowych zorganizować stałe szkolenie personelu pomiarowego.

12. Na wyższych uczelniach powołać do życia katedry pomiarów technicznych celem zapewnienia dla wzrastającego zapotrzebowania przemysłu odpowiedniej liczby inżynierów-pomiarowców.

DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ

Wielowieżowa destylacja ciągła do frakcjonowania surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych, jako przykład zastosowania materiałów zastępczych

665.12 048.34

R. Dobrowolski

Znamienną cechą rozwoju syntezy organicznej w ciągu ostatnich lat trzydziestu jest olbrzymi rozwój syntezy alifatów i ich pochodnych, z syntezami Fischera - Tropsha i Bergiusa na czele, które państwowemu zasobnym w węgiel kamienny czy brunatny dały możliwość zastąpić źródła naturalne alifatów płynnych olbrzymią produkcją alifatów syntetycznych. Stały się one podstawą do rozwoju nowych gałęzi niezwykle różnorodnego przemysłu syntetyczno-organicznego, przede wszystkim paliw płynnych, kauczuku, mas plastycznych i produktów tłuszczowych.

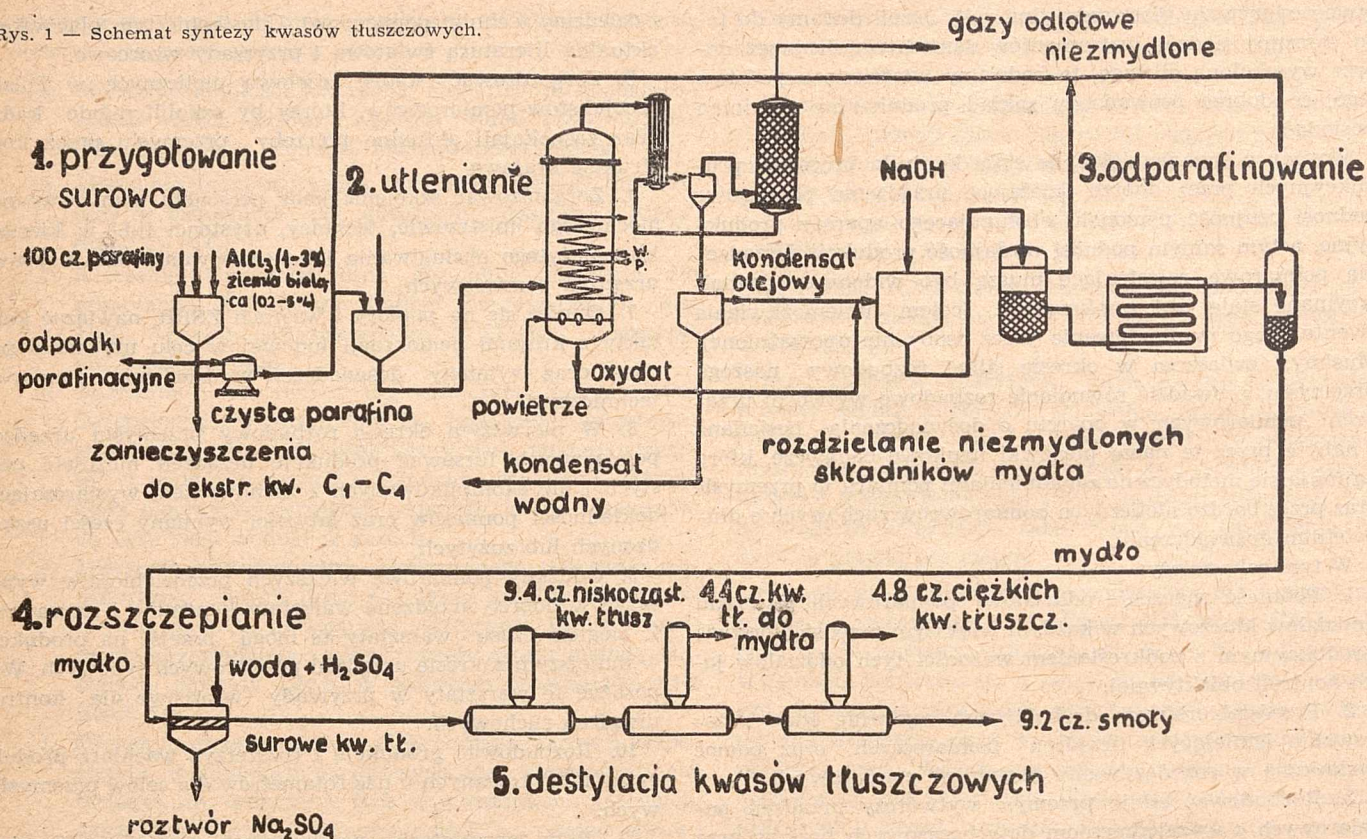
W syntezie organicznej otrzymano po długich usiłowaniach pierwszy syntetyczny produkt spożywczy — syntetyczne tłuszcze jadalne.

Jedną z podstawowych wspólnych czynności technologicznych w szeregu procesów produkcyjnych tych nowych dziedzin syntezy organicznej jest *destylacja frakcjonowania*, której zadaniem jest dokładne i ścisłe wyodrębnianie wąskich frakcji szeregów homologicznych o wysokiej ich czystości wynoszącej około 90%.

Tablica 1
Frakcjonowana destylacja laboratoryjna w próżni 2 mm Hg

Nazwa frakcji	Ilość węgla	Temperatura	%	L. K.	L. zm.	% nie zmydl.
Przedgon	C ₄ — C ₉	w oparach do 128°C	14,2	402	408	0,8
Główny gaz	C ₁₀ — C ₂₂	w oparach 128 — 265°C	70	230	241	2,9
Pogon	C ₂₃ — C ₂₅	w płynie 285 — 340°C	5,6	143	165	17,3
Pozostałość		w płynie 340°C	10	59	142	32,6
Straty			0,2			

Rys. 1 — Schemat syntezy kwasów tłuszczowych.



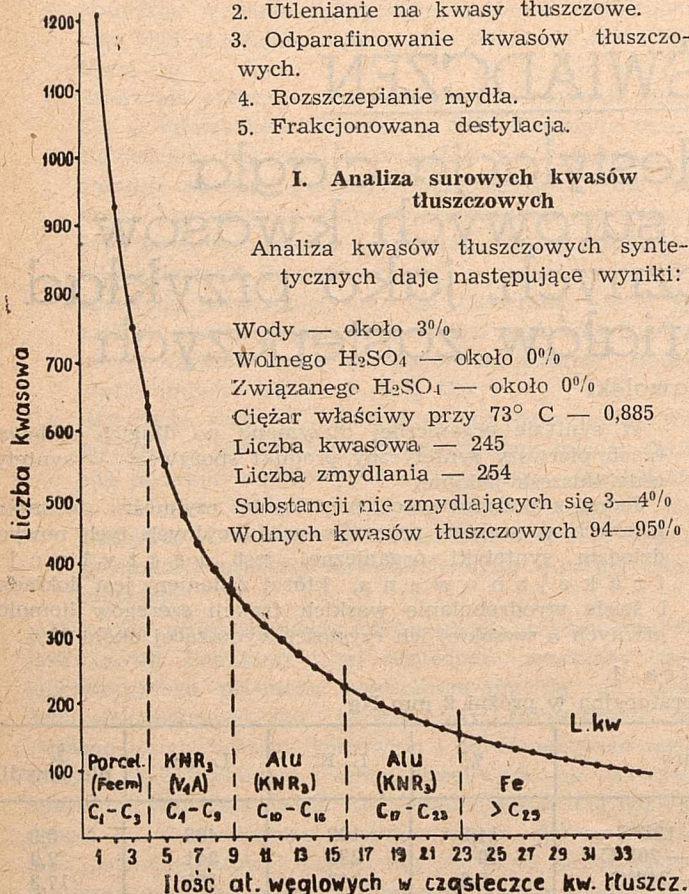
W wypadku syntezy kwasów tłuszczowych przez utlenianie parafiny tlenem powietrza frakcjonowana destylacja jest końcowym oddziałem produkcyjnym, jak podane jest poniżej (oraz na załączonej tablicy 1).

1. Przygotowanie surowca parafinowego do utleniania.
2. Utlenianie na kwasy tłuszczowe.
3. Odparafinowanie kwasów tłuszczowych.
4. Rozszczepianie mydła.
5. Frakcjonowana destylacja.

I. Analiza surowych kwasów tłuszczowych

Analiza kwasów tłuszczowych syntetycznych daje następujące wyniki:

Wody — około 3%
 Wolnego H_2SO_4 — około 0%
 Związanego H_2SO_4 — około 0%
 Ciężar właściwy przy $73^\circ C$ — 0,885
 Liczba kwasowa — 245
 Liczba zmydlania — 254
 Substancji nie zmydlających się 3—4%
 Wolnych kwasów tłuszczowych 94—95%



Rys. 2 — Wykres liczb kwasowych.

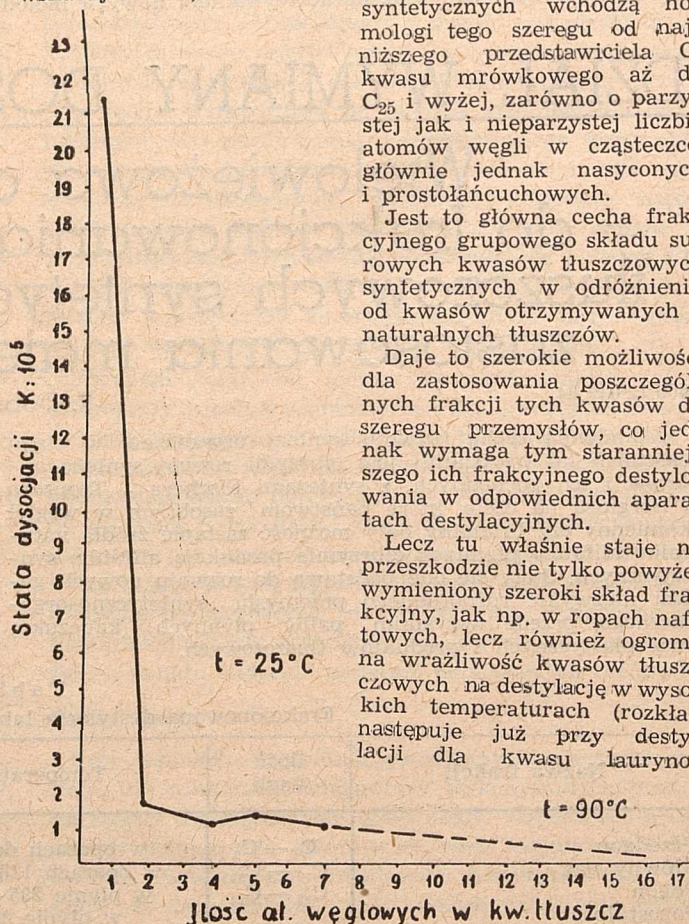
Skład frakcyjny wskazuje, że 70% surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych stanowią kwasy $C_{10} - C_{22}$, nadające się do wyrobu mydeł.

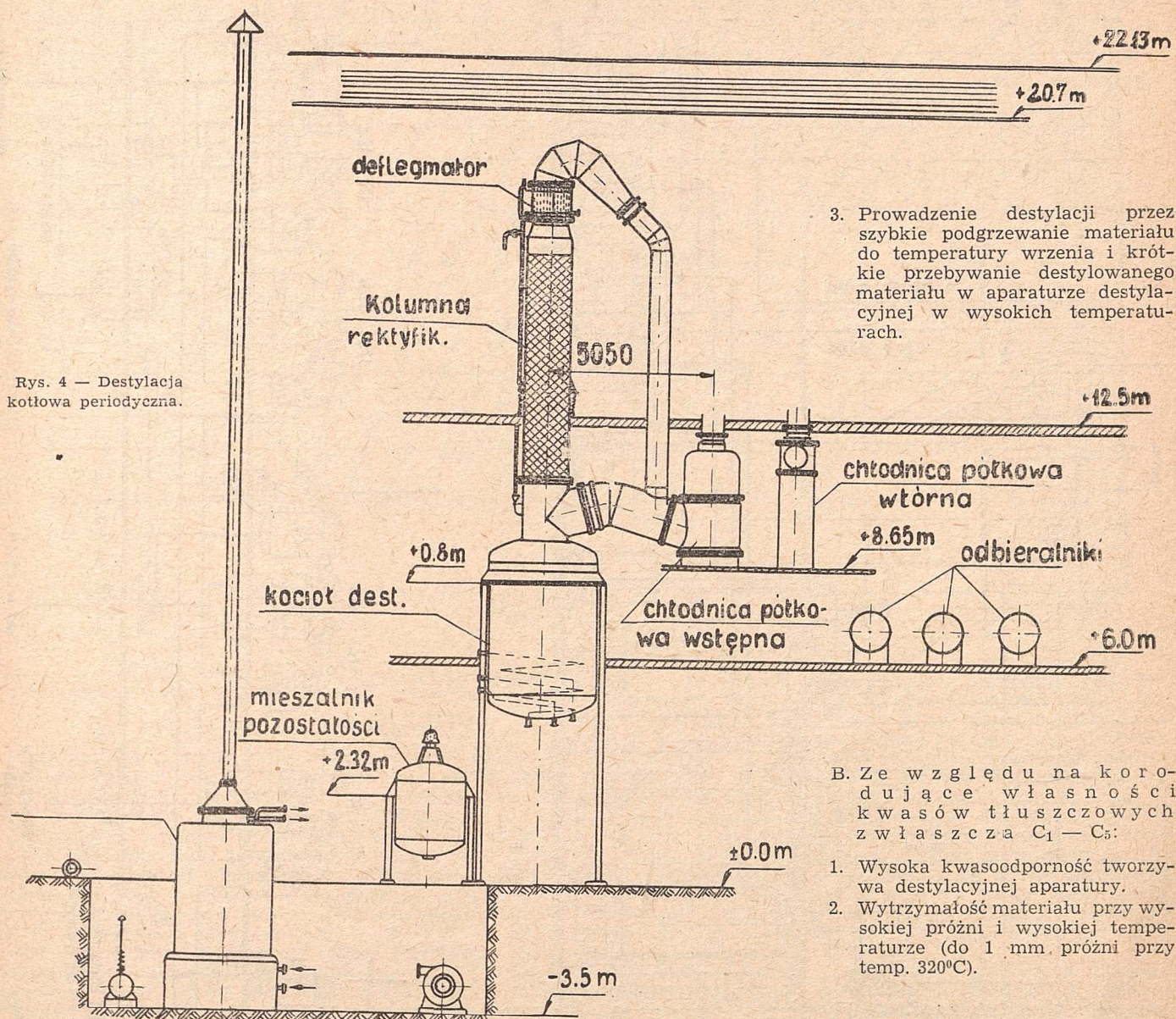
Z drugiej strony dokładna analiza frakcyjna i grupowa wskazuje na to, że w skład surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych wchodzi homologi tego szeregu od najniższego przedstawiciela C_1 kwasu mrówkowego aż do C_{25} i wyżej, zarówno o parzystej jak i nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, głównie jednak nasyconych i prostolanicznych.

Jest to główna cecha frakcyjnego grupowego składu surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych w odróżnieniu od kwasów otrzymywanych z naturalnych tłuszczów.

Daje to szerokie możliwości dla zastosowania poszczególnych frakcji tych kwasów do szeregu przemysłów, co jednak wymaga tym staranniejszego ich frakcyjnego destylowania w odpowiednich aparatach destylacyjnych.

Lecz tu właśnie staje na przeszkodzie nie tylko powyżej wymieniony szeroki skład frakcyjny, jak np. w ropach naftowych, lecz również ogromna wrażliwość kwasów tłuszczowych na destylację w wysokich temperaturach (rozkład następuje już przy destylacji dla kwasu lauryno-

Rys. 3 — Wykres stałej dysocjacji kwasów tłuszczowych $K \cdot 10^5$.



Rys. 4 — Destylacja kotłowa periodyczna.

3. Prowadzenie destylacji przez szybkie podgrzewanie materiału do temperatury wrzenia i krótkie przebywanie destylowanego materiału w aparaturze destylacyjnej w wysokich temperaturach.

B. Ze względu na korodujące własności kwasów tłuszczowych zwłaszcza $C_1 - C_5$:

1. Wysoka kwasoodporność tworzywa destylacyjnej aparatury.
2. Wytrzymałość materiału przy wysokiej próżni i wysokiej temperaturze (do 1 mm. próżni przy temp. 320°C).

wego C_{12} przy 300°C) a nade wszystko wybitne korodujące własności ich przy wyższych temperaturach. Dotyczy to przede wszystkim niższych homologów tych kwasów, jak kwas mrówkowy, octowy, które są ogromnie agresywne w stosunku do metali nawet w niskich temperaturach szczególnie w wodnych roztworach. Przytoczony wykres liczb kwasowych na rys. 2 wykazuje ich gwałtowny wzrost z obniżeniem ilości węgla w cząsteczce homologu. Wykres stałej dysocjacji na rys. 3 wykazuje, iż kwas mrówkowy jest wybitnie wyróżniającym się pod tym względem przedstawicielem kwasów tłuszczowych. On też sprawia główną trudność w doborze kwasoodpornych materiałów dla aparatury wszystkich prawie stacji syntezy kwasów tłuszczowych z parafiny, a szczególnie przy wyborze materiału do ich destylacji.

II. Wymagania dla projektu destylacji

Zadanie wyboru odpowiedniego typu destylacji dla syntetycznych kwasów tłuszczowych stawia przed projektantem następujące wymagania:

- A. Ze względu na rozległy skład frakcyjny i rozkład przy wyższych temperaturach:
1. Możliwość otrzymywania wąskich frakcji kwasów tłuszczowych.
2. Stosowanie możliwie najniższej temperatury destylacji dla wyższych homologów powyżej C_{12} tj. możliwie najwyższych próżni dla frakcji $> C_{12}$.

3. Małe wymiary aparatury dla oszczędzania drogich materiałów kwasoodpornych.

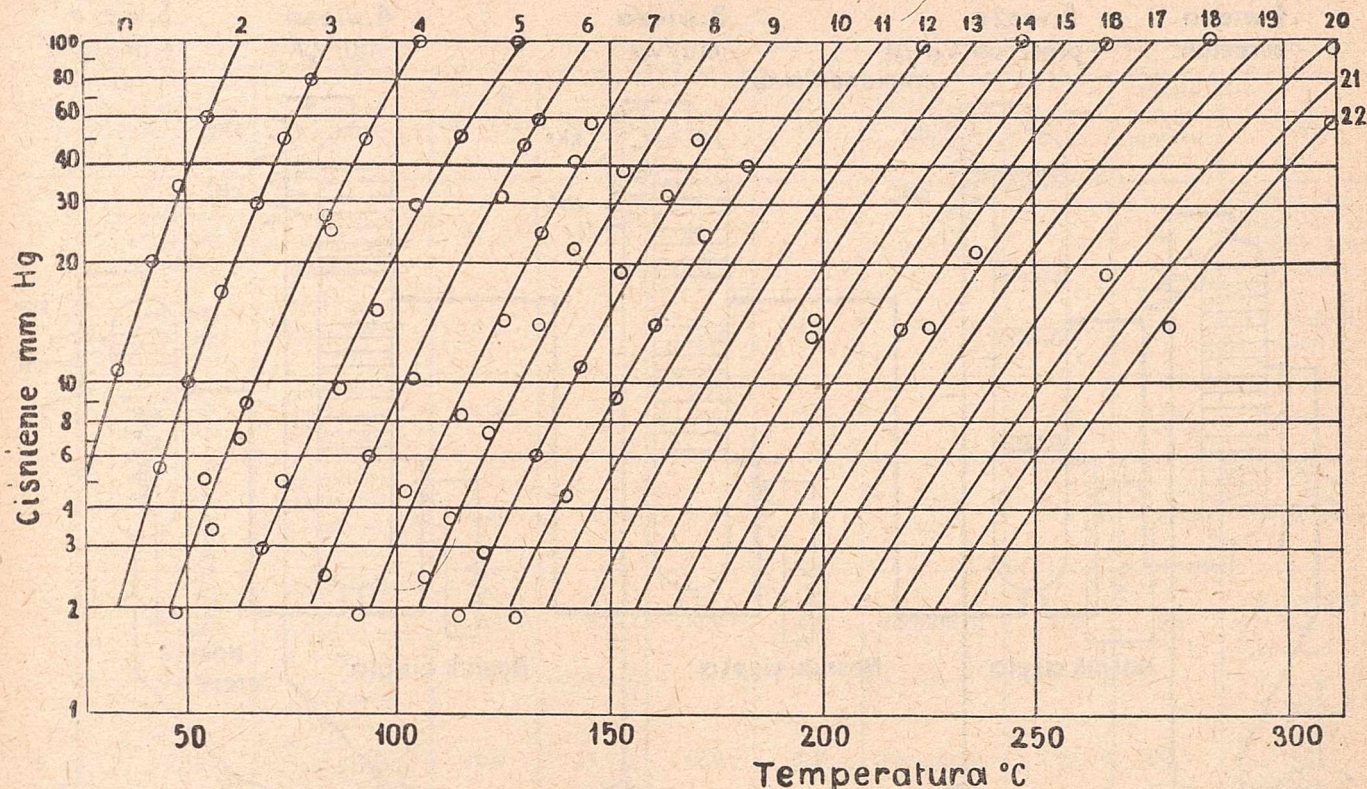
III. Projekt kotłowej destylacji periodycznej K. I. B.

Projektant K. I. B. Leuna z NRD dał jako techniczne rozwiązanie dla destylacji surowych kwasów tłuszczowych typ kotłowej wysokopróżniowej destylacji periodycznej (rys. 4) kocioł stojący z wieżą rektyfikacyjną, wypełnioną pierścieniami Raschiga, ogrzewany dowthermem. Przy odpowiedniej wysokości wieży (nad kotłem około 7 m) rozwiązanie to zadośćuczyni wymaganiu A1, nie odpowiada jednak wymaganiom A2 i A3, ze względu na ogromną pojemność kotła = 33 m^3 .

Ponieważ wszystkie składniki surowych kwasów tłuszczowych muszą być destylowane z tego samego kotła, musi cały ten kocioł wraz ze wszystkimi częściami być kwasoodporny na najbardziej agresywny składnik — kwas mrówkowy. Doświadczenia Rodleben wykazały, że odpowiednim materiałem jest tylko aparatura z całkowitej blachy V4A.

Wymiary kotła ϕ powyżej 3000 wymagają blachy V4A 12—14 mm grubości. Nie spełnia więc ten projekt wymagania B3, gdyż tylko samej stali V4A na jeden zespół kotłowy potrzeba aż 22 tony.

Nie odpowiadają też całkowicie wymaganiom pod A i B z powyższych względów destylacje kotłowe ciągłe Weckera i Heckmana przytoczone w rysunkach 5 i 6.



Rys. 7 — Temperaturny wrzenia kwasów tłuszczowych nasasyconych (destylacja w próżni przy ciśnieniu 2–100 mm Hg).

IV. Projekt destylacji wielowieżowej

Przez analogię pomiędzy ropą naftową z surowymi kwasami tłuszczowymi pod względem rozległego składu frakcyjnego nasuwałaby się możliwość zastosowania destylacji dwuwieżowej ciągłej np. typu Foster - Wheeler.

Jednak przy ogromnej wrażliwości kwasów tłuszczowych na wysokie temperatury, zastosowanie wysokich wież powodowałoby konieczność stosowania za dużych różnic próżni, a co za tym idzie i temperatur na spodzie i szczycie wież. Na 1 mm próżni wypada bowiem różnica temperatur około 1,3° C (w granicach temperatur 200 — 300° C i próżni 2–100 mm Hg), jak to obrazuje tablica temperatur wrzenia homologów kwasów tłuszczowych na rys. 7. Autorowi niniejszego udoskonalenia nasunęła się więc myśl zastosowania

do frakcjonowanej destylacji surowych kwasów tłuszczowych kilku wież o wysokości wystarczającej dla otrzymywania z każdej tylko jednej frakcji szczytowej. Miało to na celu osiągnięcie możliwie najniższej temperatury nie tylko na szczycie wieży, ale również na jej spodzie dzięki małej wysokości wieży, a przez to i małej różnicy próżni i temperatur pomiędzy szczytem i spodem wieży.

Dzięki zastosowaniu osobnych wież dla każdej frakcji rozwiązać można najkorzystniej kwestię oszczędności deficytowych metali kwasoodpornych przez zastosowanie materiałów zastępczych, jak to podano na rys. 8 i na załączonym zestawieniu (tablica 2). Tak więc dla wieży destylującej kwasy najbardziej korodujące (C₁ — C₅) lecz w temperaturze do 110° C stosuje się porcelanę, dla chłodnic szkło jenańskie.

Dla wieży destylującej frakcję C₄ — C₉ — V4A lub platerowanie V4A. (Taka wieża wraz z chłodnicą i wymiennikami ocalała i jest zakonserwowana na Zakładzie Produktów Tłuszczowych).

Dla frakcji C₁₀ — C₁₆ i C₁₇ — C₂₃ jako znacznie słabiej korozyjnych zastosować można do górnych części Alu. 99,9%, gdzie temperatura nie sięga powyżej 220° C, a dla dolnych części wież odparowujących — V4A, ewentualnie nawet tylko V2A. Dla ostatniej wieży 5, destylującej frakcję C₂₃, której własności korodujące są minimalne, zastosować można stal chromową. Typ poszczególnych wież jest następujący: pierwsze 4 mają 4 części, jak na rys. 9 tj.

- I część ekspansyjną
- II „ frakcjonującą
- III „ odparowującą
- IV „ obiegowo - podgrzewającą dowthermem.

Wypełnienie wież stanowią półki kłoskowe za wyjątkiem remanentowej, która ma jako wypełnienie pierścienie Raschiga kamionkowe i V4A.

5 wieża — filmówka jak na rys. 10, pozwalająca odparować przy stosunkowo najniższej temperaturze najwyższe wrzące frakcje, jednak w górnej części posiada półki dla odfrakcjonowania z mgły pozostałości z filmowego odparowania.

V. Cechy szczególne wielowieżowej destylacji

Takie rozwiązanie frakcjonującej destylacji wielowieżowej ciągłej odznacza się:

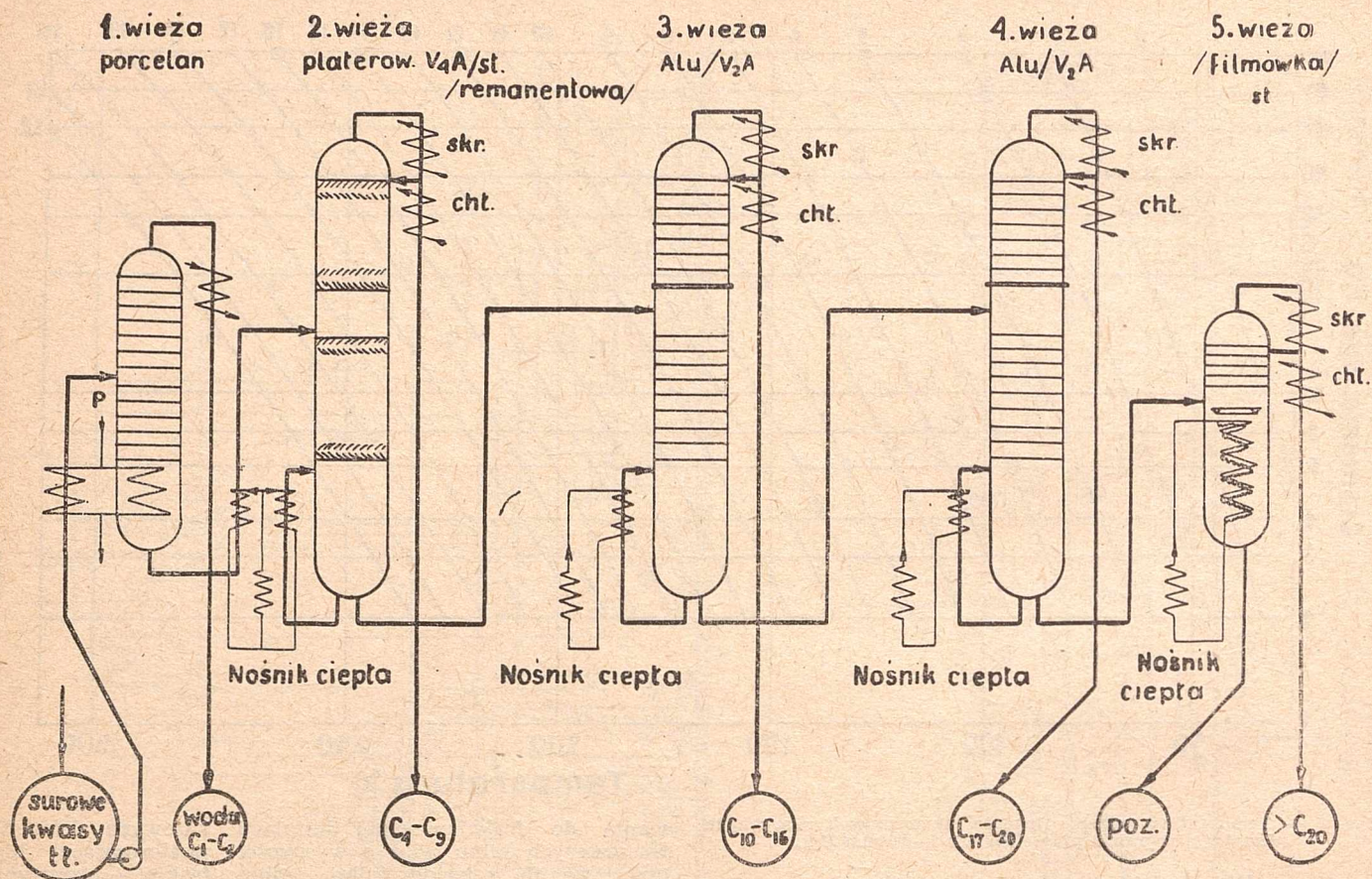
1. Zrózniczkowaniem wież pod względem parametrów: temperatura i próżnia zmieniane są odpowiednio do własności destylowanej frakcji.

Rys. 5 — Schemat destylacji kwasów tłuszczowych:

1, 2, 3) Podgrzewacze; 4) Osuszacz; 5) Pierwszy aparat destylacyjny; 6) Chłodnica; 7) Odbieralnik skroplin; 8) Zbiornik; 8a) Smoczek wodny; 9) Zewnętrzny podgrzewacz aparatu destylacyjnego; 10) Skraplacz; 11) Odbieralnik pośredni; 12) Odbieralnik głównej frakcji kwasów; 13) Pompa powrotna flegmy do aparatu destylacyjnego; 14) Pompa frakcji głównej; 15) Aparat destylacyjny frakcji głównej; 16) Kolumna aparatu; 17) Skraplacz zraszający; 18) Odbieralnik skroplin; 19) Pompa do zawracania flegmy; 20, 21) Zbiorniki dla frakcji; 22) Pompa; 23) Pompa do odpompowywania pozostałości poddestylacyjnej z aparatu 15; 24) Drugi aparat destylacyjny; 25) Ogrzewanie wysokociśnieniowe parowo-wodne; 26) Skraplacz; 27) Odbieralnik skroplin; 28) Pompa dla frakcji kwasów C₁₀—C₁₅; 29) Odbieralnik dla frakcji kwasów C₁₀—C₁₅; 30) Trzeci aparat destylacyjny; 31) Ogrzewanie wysokociśnieniowe parowo-wodne; 32) Skraplacz; 33) Odbieralnik skroplin; 34) Pompa dla frakcji kwasów C₁₅—C₂₀; 35) Odbieralnik dla frakcji kwasów C₁₅—C₂₀; 36) Czwarty aparat destylacyjny; 37) Ogrzewanie wysokociśnieniowe parowo-wodne; 38) Skraplacz; 39) Odbieralnik skroplin; 40) Pompa dla frakcji powyżej C₂₀; 41) Odbieralnik dla frakcji powyżej C₂₀; 42) Odbieralnik dla pozostałości poddestylacyjnej; 42a) Pompa dla pozostałości poddestylacyjnej; 42b) Odbieralnik przejściowy dla pozostałości poddestylacyjnej; 43) Skraplacz zraszający dla zalanki; 44) Wyparnik; 45) Smoczek; 46) Skraplacze zraszające wodne; 47) Pompa solankowa; 48) Studzienka barometryczna dla solanki; 49) Studzienka barometryczna dla wody.

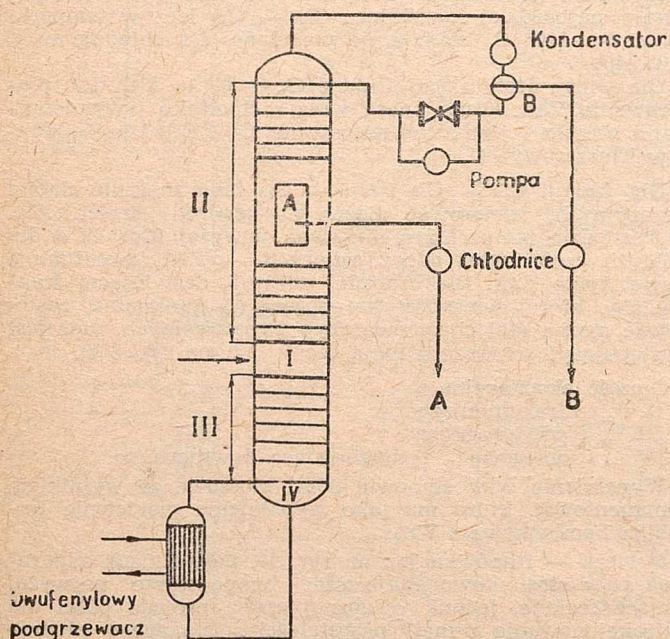
Rys. 6 — Schemat destylacji kwasów tłuszczowych:

1 i 1a pierwszy i drugi aparaty destylacyjne; 2 i 2a kolumny aparatów 1 i 1a; 3 i 3a deflegmatory; 3b kontrolne latarnie; 4 i 4a — chłodnice; 5 — odbieralnik kwasów C₁—C₃; 5a — odbieralnik kwasów C₁—C₃; 6 — trzeci destylacyjny aparat; 7 — rura destylacyjna; 8 — kondensator; 9 — oddzielacz mgły; 10 — odbieralnik frakcji głównej; 11 — smoczek; 12 — odbieralnik mgły; 13 — pompa; 14 — oddzielacz wody; 15 — chłodnica rurkowa; 16, 16a, 16b i 16c — czwarty, piąty, szósty i siódmy aparaty destylacyjne; 17, 17a, 17b i 17c — oddzielacze mgły; 18, 18a, 18b i 18c — kondensatory; 19, 19a i 19b — odbieralniki frakcji kwasów tłuszczowych; 20 — chłodnica rurkowa; 21 i 21a — odbijające mgły; 22 i 22a — smoczki; 23 i 23a — odbieralniki oparów; 24 — chłodnica; 25 — odbieralnik dla wielokozastępczych kwasów tłuszczowych; 26 — odbieralniki dla pozostałości.

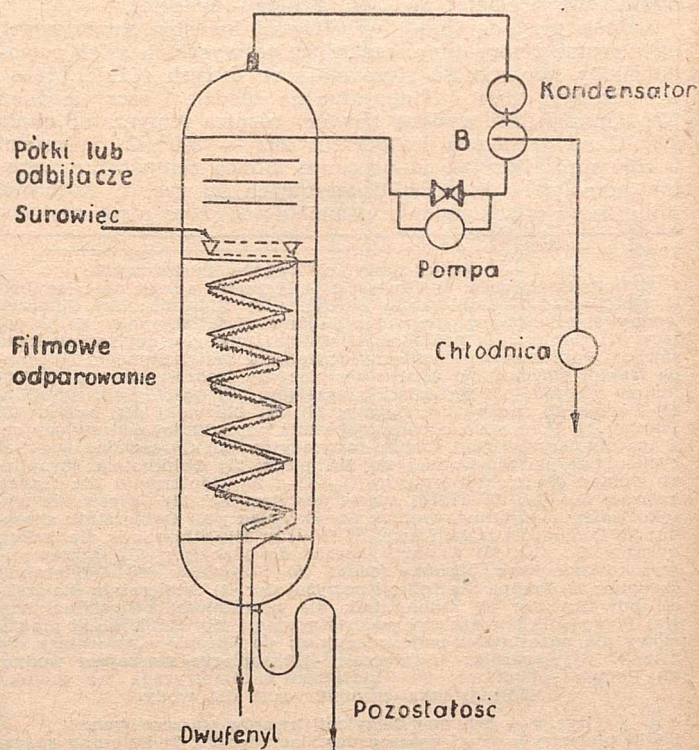


Rys. 8 — Wielowieżowa destylacja ciągła.

2. Zróżniczkowaniem materiału aparatury, co da w porównaniu z projektem KIB Leuna ogromne oszczędności deficytowych stali kwasoodpornych przez możliwość zastosowania w tych zróżniczkowanych warunkach tańszych i dostępniejszych w kraju materiałów zastępczych (patrz zestawienie, tablica 2).



Rys. 9 — Schemat kolumny podstawowej destylacji ciągłej surowych kwasów tłuszczowych.



Rys. 10 — Schemat końcowej wieży destylacji ciągłej z odparowaniem filmowym.

3. Znacznie mniejszym zużyciem energii cieplnej, właściwym dla destylacji wielowieżowej ciągłej w porównaniu z kotłowymi.
4. Bardziej zachowawczym sposobem destylacji (niższa temperatura, krótszy czas przebywania surowca w cią-

gu destylacyjnym), co też daje wyższą jakość produktów i mniejsze straty.

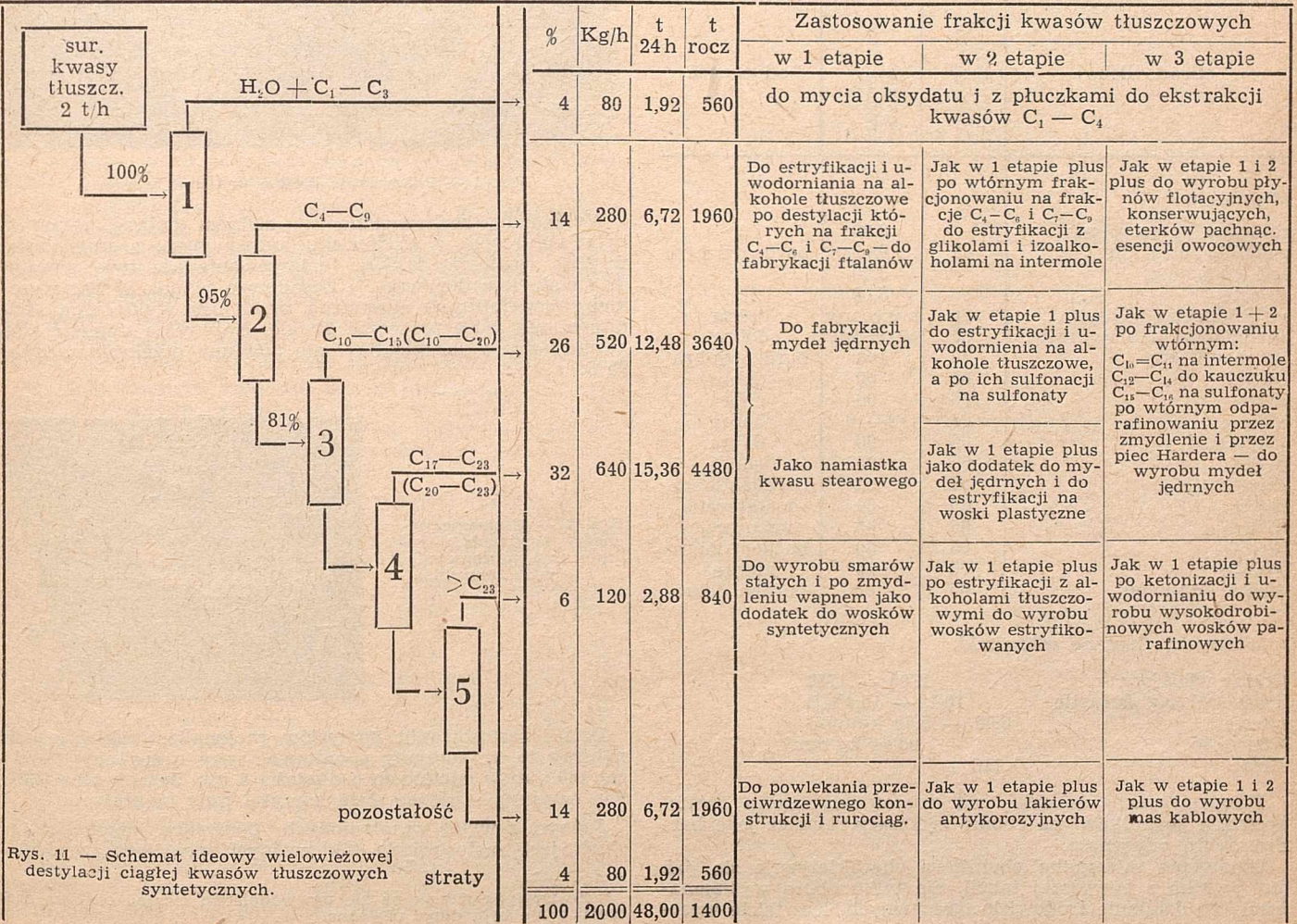
5. Między innymi w omawianym wypadku — możliwością wykorzystania remanentowej wieży i jej części (chłodnicy i wymienników), co daje dodatkową oszczędność

T a b l i c a 2

Zestawienie materiałów dla destylacji kotłowej i wielowieżowej o zdolności przerobczej 2 t kwasów tłuszczowych na dobę

Kon- cept	Oszczędność V4A w zł	Rodzaj destylacji	K.N.R. ₃ lub V4A t	Alu 99,9% t	Stal t	Porce- lana t	Pierścienie Raschiga t	Szkło w t.	Cegła kwaso- odporna t	Uwagi
1	Koszt faktyczny 1.100.000 100%	2 jednostki kotłowe à 35 m³ per- jodyczna	44	15	68	—	7 t porcel.	—	11,5	Frakcja do- wolna w sze- rokich gran. wrzenia
2	660.000 60%	destylacja ciągła 6-wie- żowa	17,4	11,4	12,2	5,8	—	1,2	14	6 frakcji wąskich
3	726.000 66%	destylacja ciągła wie- żowa	14,9	9,8	11,5	5,8	—	1,2	11,5	5 frakcji
4	814.000 74%	destylacja ciągła 5-cio wieżowa, w tym 1 rem.	11,4	9,0	11,3	5,8	reman. V4A	1,2	8,5	4 frakcje
5	913.000 83%	destylacja ciągła wie- żowa, w tym 1 rem.	7,4	9,0	11,0	5,8	remanent	1,2	8,5	4 frakcje C ₁ —C ₃ ; C ₄ —C ₉ C ₁₀ —C ₂₀ i > C ₂₀
6	797.500 72,5%	destylacja ciągła 6 wież. — jedn. frakcyjnych, w tym 1 rem.	12,0	11,0	12,0	5,8	remanent	1,2	14	6 frakcji C ₁ —C ₃ ; C ₄ —C ₉ C ₁₀ —C ₁₄ C ₁₅ —C ₁₈ C ₁₉ —C ₂₂ C ₂₂ i > C ₂₂

Etapowy rozwój różniczkowania jakości i zastosowań kwasów tłuszczowych syntetycznych



Rys. 11 — Schemat ideowy wielowieżowej destylacji ciągłej kwasów tłuszczowych syntetycznych.

ok. 4 ton stali V4A. Globalną oszczędność podaje zestawienie (tabl. 2) w 6 wariantach.

VI. Schemat ideowy wielowieżowej destylacji

Schemat ideowy wielowieżowej destylacji podany jest na rys. 11 z wykazaniem zasięgu i procentu wydajności poszczególnych frakcji oraz etapowego rozwoju ich zastosowania w przemyśle. Oszczędność w tym wypadku (wariant 4 zestawienia na tablicy 2) na stali V4A wynosi 74% (840 000 zł.).

Opisane powyżej udoskonalenie jako rozwiązanie szczególnego typu wielowieżowej destylacji wysokopróżniowej ciągłej dla frakcjonowania surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych jest szczególnie na czasie jako przykład oszczędzania metali kwasoodpornych chromu, niklu i molibdenu i różniczkowanego zastosowania materiałów zastępczych przez najbardziej celowe zaprojektowanie aparatury (stosownie do właściwości przerabianego surowca), co może znaleźć również zastosowanie w innych dziedzinach przemysłu chemicznego.

Ebonitowe wykładziny antykorozyjne

66.02:678.441 6:620.193

Z. Macek

Wśród tworzyw używanych do budowy aparatury chemicznej coraz większe zastosowanie znajdują w ostatnich latach wykładziny ługo- i kwasoodporne, produkowane bądź to z tworzyw sztucznych, bądź naturalnych, względnie naturalnych zmodyfikowanych.

Do rzędu tych ostatnich należą wykładziny z gumy utwardzonej inaczej zwane ebonitowymi.

W polskim przemyśle chemicznym stosuje się ebonitowanie aparatury chemicznej już od kilku lat. Po początkowym okresie prób i doświadczeń nad opanowaniem technologii procesu wykładania i stosowania odpowiednich wykładzin, jak również przygotowania odpowiedniej kadry pracowników, w bieżącym roku rozpoczęliśmy ebonitowanie aparatury na większą skalę.

Jakiego nabraliśmy doświadczenia w tej dziedzinie?

Posiadamy opracowaną przez przemysł gumowy mieszankę ebonitową, której właściwości charakteryzuje poniższa tabelka.

Tablica chemicznej odporności wykładziny ebonitowej.

Srodowisko	temperatura środowiska w °C	stężenie środowiska w %	odporność
Mieszanka;			
chloranu potasowego	80	0,20	bardzo dobra
podchlorynu sodu		0,03	
soli kuchennej		3,00	
chloru		3,00	
sól kuchenna i chlor	80	nasycony	dobra
amalgamat sodu w rtęci	80	nasycony	dobra
Hg metaliczna	80	100	bardzo dobra
NaOH	65	60	dobra
KOH	65	60	dobra
HNO ₃	25	8—10	dobra
CH ₃ COOH	65	80	dobra
H ₃ PO ₄	65	85	dobra
CH ₃ (COOH) ₂	65	35	bardzo dobra
H ₂ SO ₄	65	60	dostateczna
HCl	65	45	dostateczna
Na ₂ SO ₄	65	50	bardzo dobra
NH ₄ OH	65	25	dobra
mleko wapienne	65	30	bardzo dobra

Własności fizyczne mieszanki.

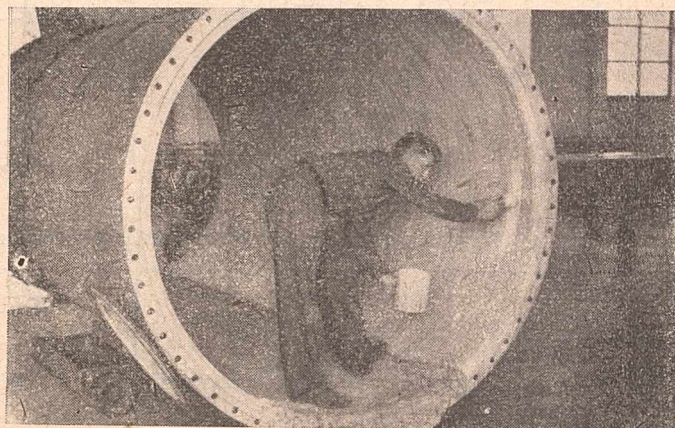
Cieężar właściwy	1700 — 1750
Twardość wg Brinella	10,1 — 10,4 ^{NB}
Gięcie	5.55 — 5.60 kg/mm ²
Udarność	0,094 kg/mm ²
Vicat	116

Przeprowadzane badania nad działaniem rotanin (syntetycznych garbników) na ebonit wykazały również jego bardzo dobrą odporność.

Omawiana mieszanka ebonitowa charakteryzuje się, jak już wynika z powyższej tabeli, nie tylko dobrą wytrzymałością na działanie środowisk agresywnych, lecz także wyso-

ką wytrzymałością temperaturową. W praktyce wytrzymałość ta jest jeszcze wyższa. Na przykład wyłożona nią półtechniczna aparatura do produkcji kwasu octowego pracowała przeciętnie w temperaturze 90 — 100°C, przy czym czas pracy wykładziny wynosił ponad 2 lata.

Ciekawą próbą było wyebonitowanie podgrzewczej węzownicy parowej od zewnątrz warstwą ebonitu o grubości około 2 mm. Przez węzownicę tę przepuszczono parę o temperaturze około 105°C.



Rys. 1 — Pokrywanie klejem pod gumowanie.

Wykładzina zachowywała się całkiem dobrze, mimo iż była zanurzona w środowisku agresywnym, a mianowicie w 20% roztworze H₂SO₄. Podgrzewanie nie było wprowadzane stale lecz dorywcze.*) Zasadniczo jednak w tak wysokich temperaturach stosowana przez nas wykładzina ebonitowa nie może pracować trwale. Najwyższa dopuszczalna granica cieplna eksploatacji nie powinna przekraczać 90 — 95°C.



Rys. 2 — Usuwanie pęcherzy powietrza z gumowanej powierzchni (wałeczkowanie)

Dzięki zastosowaniu pomysłów racjonalizatorskich osiągnęliśmy to, że możemy ebonitować rury o średnicy powyżej 100 mm w odcinkach o długości 4 mb. Jest to niewątpliwie osiągnięcie dające duże korzyści przy montażu.

Jednym z wyżej wymienionych pomysłów racjonalizatorskich jest zastosowanie tak zwanych przeciągaczy, dzięki

*) Ze względu jednak na złe przewodnictwo cieplne ebonitu, węzownica nie była długo używana.

czemu wyeliminowaliśmy częściowo (w ok. 50%) pracę ręczną przy ebonitowaniu rur, skróciliśmy wybitnie czas pracy i polepszyliśmy jakość produkcji.

Odpowiednio ucięty wał ebonitowy wciąga się na płótno do środka rury, usuwa się płótno a następnie przez środek węży ebonitowego przesuwają się za pomocą wielokrążka i linki przeciągacz. Przeciągacz jest zrobiony z masy elastycznej, takiej jak na korki gumowe, ma kształt pocisku armatniego. Dzięki swojemu stożkowatemu kształtowi dociska stopniowo wał ebonitowy do wewnętrznej ściany rury, usuwając równocześnie powietrze z przestrzeni między metalem a ebonitem. Dla nadania odpowiedniego poślizgu, smaruje się otwór wlotowy węży ebonitowych jak również i sam przeciągacz mieszaniną szarego mydła i talku. Oczywiście dla każdej średnicy rury musi być inny przeciągacz. Ażeby uniknąć zerwania filmu klejowego z wewnętrznej powierzchni rury (co może łatwo nastąpić przy wciąganiu węży zwłaszcza przy dłuższych odcinkach rur) zastosowaliśmy stearynian cynku, nasz drugi pomysł racjonalizatorski. Stearynian rozarty cieniłą warstewką na zewnętrznej powierzchni węży daje mu dobry poślizg i nie dopuszcza do uszkodzenia względnie zerwania cienkiej powłoki kleju. Dzięki zastosowaniu stearynianu cynku, jak już wspomniano, można było przedłużyć pojedyncze odcinki rur do 4 mb. Efekty jakościowe są widoczne. Procent braków zmalał z ok. 20% do 1%, przy równoczesnym skróceniu czasu pracy.

Bardzo żmudną pracą jest ebonitowanie armatury, a zwłaszcza zaworów i zasuw. Wymiary ebonitowanych przez nas zaworów od 25 mm w wżwyż. Zastosowane w produkcji kwasu octowego ebonitowane zawory spełniały dobrze swoje zadanie. Pracując przez 2 lata były szczelne i nie ulegały zniszczeniu. Temperatura pracy wynosiła ok. 50°C. Gorzej pracowały zawory zastosowane na rurociągu 20% kwasu siarkowego w temperaturze 100°C. Czas pracy był krótki, wynosił ok. 6 — 8 miesięcy. Pod wpływem tak wysokiej temperatury ebonit miękł i niszczał i trzeba go było zastąpić nowym.

Ze względu jednak na to, że większość wyebonitowanej przez nas aparatury od niedawna dopiero znajduje się w produkcji, odpowiednie wnioski będziemy mogli wyciągnąć dopiero w terminie późniejszym.

Jak już wyżej wspominałem, ebonitowanie aparatury rozwinęło się dopiero w bieżącym roku na większą skalę. Większość wyebonitowanej przez nas aparatury przechodzi dopiero do eksploatacji.

O zastosowaniu ebonitu jako wykładziny ochronnej zacydowały pomyślne wyniki badań laboratoryjnych, podane w powyższej tabeli oraz doświadczenia zebrane na półtechnicznej aparaturze do produkcji kwasu octowego.

Już w najbliższym czasie będziemy mieli pierwsze wyniki stosowanego przez nas ebonitu do wykładania aparatury elektrolizy rtęciowej, gdyż aparaturę taką wraz z obwiązaniem rurowym wyłożyliśmy całkowicie dla jednej z fabryk.

Do ciekawszych prac należałoby również zaliczyć wyebonitowanie 2 kompletów wirówek typu „Westona” o 3750 otworach na bębnie. Również i w tym wypadku odpowiednie wnioski wysnujemy po pewnym okresie pracy wykładziny.

Od paru miesięcy znajduje się w eksploatacji pierwsza wyłożona ebonitem cysterna kolejowa do przewozu formalityny. Ponadto wykonaliśmy cały szereg wanień do galwanizacji niklowej, chromowej itp., dalej skrubery, łapacze kropel, wieże adsorpcyjne i tym podobne.

Wszystkie te aparatury są bądź w montażu, bądź w pierwszym okresie eksploatacji. Nie mając więc odpowiedniej ilości spostrzeżeń odnośnie czasu pracy i jakości pracy wykładziny nie możemy wysunąć konkretnych wniosków.

Zrobiliśmy jednak poważny krok naprzód. Opanowaliśmy trudną sztukę wykładania i na tym polu mamy poważne rezultaty.

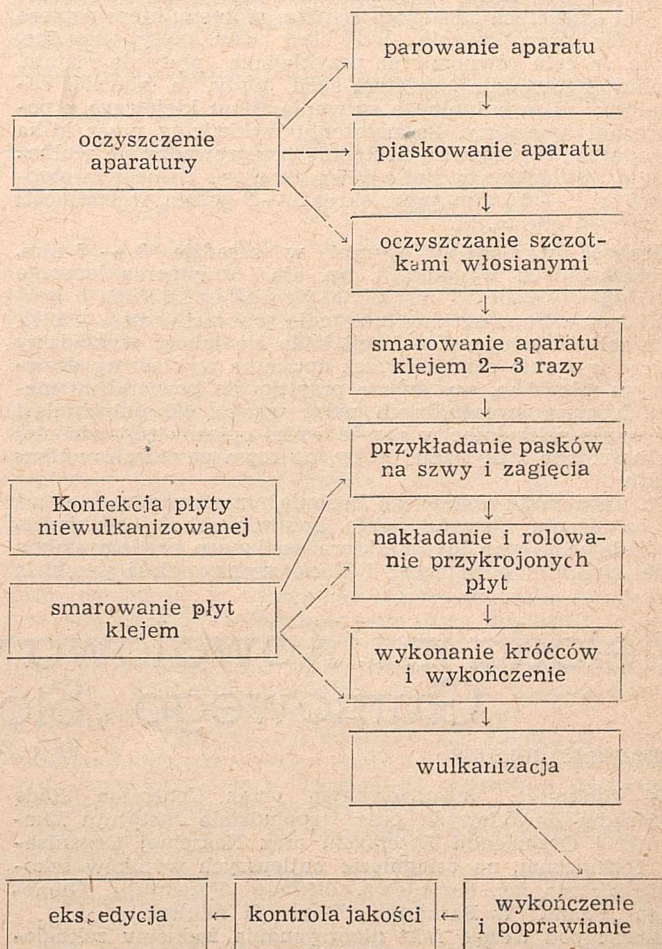
Ażeby jednak aparaturę pokryć wyżej wymienionymi wykładzinami, musi ona odpowiadać pewnym technicznym warunkom. W tym celu każdy zakład przeprowadzający gumowanie (ebonitowanie itp.), aparatury posiada odpowiednie opracowane normy, które w zasadzie są wspólne dla wszystkich. Nasze polskie instrukcje pod nazwą „Aparatura chemiczna, budowa i wykonanie części metalowych aparatury przeznaczonej pod wykładzinę ochronną” (opracowane przez „Zakłady Chemiczne Oświęcim w budowie”), mimo braku w chwili ich opracowywania jakichkolwiek wzorów, okazały się w późniejszym czasie zgodne z podobnymi instrukcjami obowiązującymi w ZSRR, NRD, lub innych; różnice istnieją jedynie w pewnych detalach na ogół mało zna-

czących, a dotyczących przeważnie już samego technicznego wykonania wykładziny.

Instrukcje budowy aparatury chemicznej są z tego względu szczególnie ważne, że powłoki ochronne o których mowa są tylko wykładziną i spoczywają na metalu, a od staranności wykonania powierzchni metalowej zależy również i jakość wykonania wykładziny i nierozzerwalnie z tym związanym czas pracy wykładziny.

Autor nie chciałby opisywać w ramach niniejszego artykułu wszystkich punktów omawianych instrukcji. Bliżej zainteresowani tą sprawą mogą się zwrócić bezpośrednio do autora. Tutaj podajemy tylko kilka zasadniczych wytycznych.

1. Wszystkie aparaty i ich części muszą być wykonane tak, aby bez trudności można było dosięgnąć ręką każdego miejsca przy zachowaniu dobrej widoczności. Części, do których nie można dosięgnąć ręką, muszą być odpowiednio rozmontowywane.
2. Poszczególne części aparatury muszą posiadać odpowiednią grubość ścianki, ażeby odpowiadały warunkom transportu, odporności mechanicznej i cieplnej, zarówno w czasie wykładania jak też w czasie późniejszej eksploatacji aparatury oraz aby nie ulegały zmianom kształtu, które mogą doprowadzić do uszkodzenia powłoki ochronnej. W razie tej ostateczności należy zastosować odpowiednie wzmocnienia.
3. Należy unikać wystających krawędzi od strony przeznaczonej do wykładania powłoki ochronną, względnie zaokrąglać je, jak również wyokrągląć wszelkie zagłębienia. Promień zaokrąglenia powinien być co najmniej rzędu 5 mm.
4. Używać tylko połączeń spawanych. Połączenia nitowane można stosować tylko w wyjątkowych wypadkach, wtedy nity muszą być z główkami wpuszczanymi i bardzo starannie zaklepane. Spawy muszą być wykonane gładko i bez dziur, a po stronie przeznaczonej pod wykładzinę dobrze wyszlifowane aż do usunięcia napływów, warstwy szlakowej itp.



Schemat technologiczny wykładania aparatury

5. Szczególnie ostre wymagania stawiane są co do powierzchni blach, która musi być równa, czysta, bez wżerów i zadzierów. Mylne jest mniemanie, że blacha tzw. ryflowana powoduje lepszą przyczepność gumy do metalu, wręcz przeciwnie — utrudnia to bardzo technologie procesu gumowania i nie pozwala na dokładne przyłożenie wykładziny gumowej do metalu prowadząc w następstwie do tworzenia się wybrzuszeń (wzdęć) na skutek odstawiania wykładziny od metalu.

Czyszczenie aparatury przeznaczonej do gumowania odbywa się na dwóch drogach:

1. W wypadku gdy aparatura zrobiona jest z materiału starego, silnie skordowanego, względnie była już w produkcji, należy ją wtedy traktować przez 3 do 5 godzin żywą parą w kotle pod ciśnieniem ok. 3 atmosfer, a następnie po ostudzeniu oczyścić bardzo dokładnie piaskownicą.

2. W wypadku gdy aparatura zrobiona jest z materiału nowego wystarczy samo piaskowanie.

Następnie miękkimi szczotkami włosianymi zmiata się bardzo dokładnie pył osadzony na ścianach i dla zapobieżenia ponownej korozji już oczyszczonej powierzchni smaruje się ją cienką warstwą kleju. Równocześnie konfekcjonuje się odpowiednio do wymiarów płytę niewulkanizowaną, przemycia benzyną ekstrakcyjną i po wyschnięciu smaruje klejem.

Konfekcjonowanie płyty polega na postępowaniu następującym:

Uciętą płytę niewulkanizowaną rozkłada się na stole, uważnie przegląda jej powierzchnię, czy nie posiada zamkniętych (powstałych w czasie kalandrowania płyty) pęcherzy powietrza. Pęcherze te przekłuwa się cienką ostrą igłą, następnie zaś wygładza rolką. W wypadku gdyby nastąpiło przekłucie płyty na całej grubości, miejsce to reparauje się przez nałożenie łatki z tej samej płyty i ścięcie do równej powierzchni. Obrzeża płyty ścina się skośnie w tym celu, aby późniejszy pas złożenia dwóch płyt był możliwie gładki i osiągał grubość najwyższą o 2 — 3 mm więcej niż grubość wykładziny. Po odpowiednim przesuszeniu kleju tak na aparaturze jak i płycie wykładzinowej, nakłada się płytę na metal, przy czym w pierwszym rzucie płyta wykładzinowa jest oddzielona od metalu cienkim płótnem, które dopiero w miarę przyrolowania płyty jest spod płyty usuwane. Ma to na celu równomierne przyklejenie płyty do metalu, stopniowe usuwanie powietrza spod płyty, a również zabezpieczenie od ewentualnego zerwania filmu klejowego z powierzchni aparatury. Po nałożeniu wykładziny przez kilka dni aparat „odpoczywa“, następnie przeprowadza się wulkanizację wykładziny w kotle żywą parą pod ciśnieniem stopniowo od 1 — 2,5 atm. przez okres 5 — 8 godzin, w zależności od rodzaju mieszanki.

Grubość wykładziny wynosi w zasadzie 3 — 5 mm. W szczególnych wypadkach, np. dla otrzymania lepszego przewodnictwa ciepła, można zastosować wykładzinę o grubości 1 mm. Dopuszczalna tolerancja grubości wynosi $\pm 10\%$.

Po zakończeniu wulkanizacji bada się jakość wykładziny jeszcze w stanie ciepłym przez opukanie wykładziny drewnianym młotkiem, czy dobrze przylega do powierzchni metalu. Miejsca ewentualnych wdech wycina się natychmiast i reparauje nakładając w sposób wyżej opisany odpowiedniej wielkości łatę z tej samej płyty, po czym powtórnie wulkanizuje.

Po ukończeniu wstępnego badania, przeprowadza się (już po ostudzeniu aparatu) ścisłą kontrolę jakości wykładziny badając za pomocą induktora zasilanego prądem stałym z akumulatora o napięciu 12V na wytrzymałość przebicia

iskrą elektryczną. Induktor wykaże najdrobniejsze nawet uszkodzenie wykładziny przez które środowisko agresywne mogłoby po pewnym czasie przedostać się pod wykładzinę i uszkodzić metalową osłonę aparatu. Ewentualnie wykazane usterki wykładziny przez induktor są w odpowiedni sposób reparable. Gdy ostateczna kontrola wykaże bezusterkowość wykładziny, aparatura odsyłana jest zamawiającemu.

Celem niedopuszczenia do powstawania wad wykładziny, przeprowadza się ścisłą kontrolę międzyoperacyjną jakości wykonania oraz zachowanie pedantycznej czystości w czasie pracy. Przeprowadza się również badania jakości wykładziny za pomocą induktora jeszcze w stanie niewulkanizowanym, szczególnie przy bardziej skomplikowanych aparatach. Pozwala to na szybsze i lepsze usunięcie usterek. Pracownicy zatrudnieni przy wykładaniu aparatury muszą cechować się solidnością, sumiennością i cierpliwością w pracy. Jakość wykonania zależy od zręczności i pomysłowości pracownika. Z tego względu dobór odpowiednich ludzi jest bardzo trudny, nie każdy nadaje się do tej pracy i okres szkolenia jest stosunkowo długi i trwa 3 — 6 miesięcy. Dzięki posiadaniu odpowiednich kotłów wulkanizacyjnych wykonuje się elementy o średnicy do 2300 mm i długości 8000 mm. Wykonywano również aparaty o większych od wyżej podanych wymiarów wulkanizując bez użycia kotła, lecz były to aparaty wytrzymałe ciśnienie co najmniej około 2 at., posiadane bowiem mieszanki ebonitowe nie pozwalały na przeprowadzenie wulkanizacji bezciśnieniowej.

Dopiero dzięki pomocy ZSRR otrzymaliśmy receptę mieszankę do wulkanizowania systemem bezciśnieniowym. W ten sposób wymiary gumowanych aparatów mogą być znacznie powiększone.

Mieszanki te są obecnie badane celem poznania ich własności i metody pracy; w niedługim czasie wejdą do stałej produkcji. Mimo naszych niewątpliwych osiągnięć na tym polu trzeba zaznaczyć, że zbyt mało pracy włożyliśmy w opracowanie nowych lepszych wykładzin gumowych, względnie ebonitowych. Powodem tego jest brak specjalnego ośrodka badawczego czy instytutu, który poświęciłby się tym zagadnieniom. Dotychczas bowiem w przemyśle gumowym produkcja mieszank ebonitowo-gumowych jako materiału służącego do wykładania aparatury chemicznej była produkcją uboczną, której nie poświęcało się należytej uwagi.

Odbyła niedawno w Warszawie konferencja zorganizowana przez SJTPChem i MPChem poświęcona zagadnieniu stosowania tworzyw sztucznych i zastępczych w budowie aparatury chemicznej wytyczyła nowe drogi i wskazała dobitnie na ważność i celowość stosowania między innymi wykładzin gumowych i ebonitowych.

Wzorem Związku Radzieckiego, który technikę wykładania postawił na bardzo wysokim poziomie, musimy dążyć do zwiększenia mocy produkcyjnej już istniejących zakładów gumowania i ebonitowania aparatury, budowy nowych, intensywnego szkolenia kadr oraz rozszerzenia stosowanych wykładzin na winidur i oppanol.

Jeszcze zbyt hojnie stosujemy blachy kwasoodporne i nieżelazne do budowy aparatury chemicznej. Nie mogą w przyszłości zdarzać się wypadki aby ciągi wentylacyjne i wentylatory robić z blach gatunku KNR, aby rurociągi zasilające wody o lekkim stopniu zakwaszenia były z materiału kwasoodpornego. W myśl wskazań naszej Partii i Rządu musimy budować nasz socjalistyczny przemysł szybko, dobrze, tanio i stosować odpowiednie materiały. Należy skończyć z konserwatyzmem pojęć i nieufnym podchodzeniem do nowych tworzyw. Aby wykonać nasze ogromne zamierzenia planu 6-letniego, musimy stosować nową technikę i nowe zdobycze.

Metoda inż. Kowalowa w Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil” w Poznaniu

658.542:331.876.3:678

W. Leonhard

W konkursie, organizowanym przez Centralną Radę Związków Zawodowych przy współudziale Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu oraz Naczelnej Organizacji Technicznej, na osiągnięcie najlepszych wyników szkolenia metodą inż. Kowalowa, Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil” w Poznaniu zdobyły II miejsce.

Biorąc pod uwagę fakt nieprzynależenia żadnemu zakładowi pierwszej lokaty, wynik ten należy uznać za bardzo poważny sukces młodego aktywu inżynieryjno-techniczne-

go „Stomilu”, wysuwający Zakład zdecydowanie na czoło w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego. Zaznaczyć należy, że wyniki osiągnięte w „Stomilu” w toku szkolenia metodą inż. Kowalowa mają poważny ciężar gatunkowy z punktu widzenia zabezpieczenia wykonawstwa planów produkcyjnych. Wynika to stąd, że komisje metodyczne pracami swoimi objęły dwa integralne działy produkcji a mianowicie Konfekcję Opon Samochodowych i Walcownię. Z punktu widzenia technologii produkcji oddziały te róż-

nią się znacznie od siebie. O ile charakter procesu technologicznego walcowania mieszanek zdaje się w pełni uzasadniać przynależność zakładu do przemysłu chemicznego, to już konfekcja opon samochodowych nosi wszelkie cechy mechanicznej obróbki. Na Oddziale Walcowni praca ma charakter maszynowo-ręczny, zaś na konfekcji ręczno-maszynowy z przewagą prac ręcznych. Przy walcowaniu mieszanek przepis technologiczny ogranicza górny pułap wydajności limitowany takimi parametrami jak temperatura, czas itp. Przy konfekcji opon wydajność jest niemal nieograniczona i znajduje się w ścisłej zależności od kwalifikacji, zdolności a nawet kondycji robotnika. Z tego też względu obydwie komisje metodyczne tylko w ograniczonym zakresie mogły dzielić się doświadczeniami i zmuszone były do pójścia odmiennymi zupełnie drogami.

Prace komisji metodycznej na oddziale konfekcji opon samochodowych zapoczątkowane zostały już we wrześniu 1951 r. O wyborze tego oddziału za teren prac zdecydowały następujące czynniki:

- Oddział stanowił od szeregu lat wąskie gardło produkcji.
- Ręczno-maszynowy charakter pracy wskazywał na możliwość osiągnięcia poważnych efektów na drodze uogólnienia doświadczeń przodowników pracy tym bardziej, że w przekroczeniu norm istniały poważne różnice między poszczególnymi robotnikami.
- Obsługa maszyn konfekcyjnych wymagała od mniej zdolnych względnie niższej kwalifikowanych robotników dużego wysiłku fizycznego, a niezależnie od tego pociągała za sobą nadmierną wypadkowość.

W harmonogramie prac komisja metodyczna obok czynności typowych jak chronometraż przewidziała sporządzenie fotografii dnia pracy, usprawnienie organizacji miejsca pracy, a również takie przedsięwzięcia jak uzupełnienie i normalizacja narzędzi, realizacja projektów racjonalizatorskich oraz szeroka akcja propagandowo-uświadamiająca. Prace komisji trwały faktycznie trzy kwartały, a szkolenie wg wzorcowej metody pracy doszło do skutku dopiero w październiku 1952 r., a więc w 12 miesięcy po rozpoczęciu prac.

W ten sposób pierwotnie opracowany harmonogram prac nie został w terminach zrealizowany. Złożyły się na to następujące czynniki:

- Inicjatorzy prac nad wprowadzeniem metody inż. Kowalowa z zawodu mechanicy słabo stosunkowo zorientowani byli w szczegółach produkcyjnych i technologii gumy co przy typowo konserwatywnym ustosunkowaniu się fachowców z produkcji znacznie utrudniało pracę Komisji.
- Literatura jaką dysponowała komisja metodyczna była w tym okresie bardzo szczupła co przy braku jakiegokolwiek doświadczenia sprzyjało popełnianiu błędów hamujących tok pracy.
- Referat Szkolenia Zawodowego znajdujący się w trakcie organizacji nie był zdolny do pokierowania szkoleniem tak, aby zabezpieczyć jego właściwy poziom.

Do charakterystycznych błędów, popełnionych w pierwszym okresie należało zbudne zupełnie rozciągnięcie szczegółowej analizy na wszystkie 83 czynności składające się na konfekcję opony samochodowej. Gdy weźmie się pod uwagę fakt, że szczegółowy chronometraż sporządzony został dla 10 konfektionerów w tym 3 przodujących, 4 pracujących z przeciętną wydajnością i 3 nisko kwalifikowanych, przy czym średnio na każdego wypadało około 20 pełnych pomiarów czynności w ramach operacji, to komisja postawiła przed sobą gigantyczne zadanie analizowania około 16.000 pozycji. Dopiero w okresie późniejszym, po zreorganizowaniu komisji i sprowadzeniu jej składu osobowego z 11 do praktycznie 4 członków, komisja weszła na właściwą drogę analizując szczegółowo tylko te czynności, które były najbardziej pracochłonne, wskazywały na największe różnice czasów, a równocześnie miały najbardziej „niebezpieczny” charakter. W ten sposób na ogólną liczbę 83 czynności rozpatrywano trzy, a mianowicie: nakładanie warstw

ności te powtarzały się w trakcie jednej operacji kilkakrotnie. Analiza dała rewelacyjne wyniki. Mianowicie konfektioner Zbiński na powyższe trzy czynności zużywał o wiele mniej czasu od kilkudziesięciu swoich kolegów, a różnice były wprost rażące. Ilustruje to podana tabela.

Obserwacja na miejscu pracy wykazała, że konfektioner Zbiński pracuje własną odrębną metodą. Tak np. nakłada warstwy kordu na bęben z boku przez zarzucenie ich jednym ruchem, podczas gdy pozostali konfektionerzy nakładają warstwy kordu z czoła bębna wykonując szereg dodatkowych ruchów. Nałożone metodą Zbińskiego warstwy kordu dają się stosunkowo łatwo i szybko wciągnąć na bęben przy pomocy drąga stalowego z rolkami. Warstwy kordu nałożone metodą stosowaną przez większość konfektionerów ze względu na liczne fałdy utrudniają wciąganie na bęben. Odnosnie trzeciej, wykazanej w tabeli czynności, metoda Zbińskiego polega na tym, że z regału bierze on od razu dwa paski zarzucając jeden na ramię przez co redukuje czas pracy. Pozostali konfektionerzy dwukrotnie podchodzili do regału celem pobrania paska. Niezależnie od tego, jak stwierdzono, wysokie kwalifikacje Zbińskiego umożliwiały mu zabezpieczenie się przed wypadkiem. Większość wypadków miała swoje źródło w wyrwaniu drąga stalowego z rolkami w czasie wykonywania czynności wciągania półcien na bęben znajdujący się na dużych obrotach.

W wypadku wyrwania kija z rąk konfektionerowi groziło uderzenie powodujące z reguły pęknięcie kości względnie ciężką ranę szarpaną. Doskonałe wyczucie i wprawa pozwalały Zbińskiemu nawet w wypadku powstania sił przekraczających siłę ręki ludzkiej utrzymać drąg jedną ręką, aż do zatrzymania maszyny. Metoda pracy konfektionera Zbińskiego uznana została przez komisję za wzorcową. Wg tej metody prowadzone było szkolenie wszystkich konfektionerów. Przed przystąpieniem do szkolenia, komisja zrealizowała szereg innych zamierzeń przewidzianych harmonogramem. Tak np. zrealizowano normalizację narzędzi, nowy sposób ustawienia urządzeń pomocniczych oraz szereg wniosków racjonalizatorskich członków komisji. Szczególnie dwa wnioski członka komisji nadmistrza Walcowni dały Państwu około 800.000 zł oszczędności w skali rocznej na podstawowym surowcu. Wyniki szkolenia były następujące:

Rozmiar opon	średnie przekroczenie norm			
	III kw. 1952	październ.	listopad	grudzień
8.25 — 20	135	152,9	161,6	161,8
7.50 — 20H	136	151,4	148,6	150,2
7.50 — 20 AN	140	152,4	181,0	173,9

Szkolenie miało miejsce w ostatniej dekadzie września i w październiku. W maju 1953 r. szkolenie zostało powtórzone, ponieważ w części starszych konfektionerów zaobserwowano nawrót do starych nawyków pracy. Tak pierwsze jak i drugie szkolenie przeprowadzone zostało w sposób następujący.

Instruktorem szkolenia był konfektioner Zbiński pracujący pod kierownictwem oddelegowanego specjalnie technika technologa. Instruktor Zbiński zgodnie z planem specjalną uwagę poświęcał co dnia wytypowanym dwóm względnie trzem konfektionerom demonstrując właściwy sposób wykonywania czynności. Technik rejestrował przy pomocy chronometru postępy szkolonych.

Od maja 1952 r. powstała na szczeblu zakładu Zakładowa Komisja dla wprowadzenia metody inż. Kowalowa. Komisja zakładowa z naczelnym inżynierem jako przewodniczącym opracowała harmonogram prac dla całego zakładu. Zgodnie z harmonogramem, w lipcu 1952 r. powołano podkomisję metodyczną, której terenem prac został oddział walcowni. Walcownia wysunięta została w harmonogramie na plan pierwszy z następujących względów:

- Oddział Walcowni był podobnie jak Konfekcja Opon Samochodowych wąskim gardłem produkcji. Istniejący w owym czasie park maszynowy oddziału z trudnością umożliwiał pokrycie zapotrzebowania produkcji w ilościach nie mówiąc już o produkcji przeznaczanej dla bratnich zakładów.
- Krytycznie przedstawiała się jakość produkowanych mieszanek. Przyczyną niedostatecznej jakości była konieczność prac na górnym pułapie wydajności powodująca tworzenie warunków dla samowolnych odstępstw od reżimów technologicznych przede wszystkim drogą skracania czasu walcowania.

C z y n n o ś ć	C z a s		
	Zbiński	Tomaszewski	Peta
Nałożenie warstw kordu	0,09	0,17	0,34
Wciągnięcie warstw kordu	0,08	0,16	0,28
Nałożenie pasków gumowych	0,18	0,32	0,40

kordu na bęben konfekcyjny, wciąganie warstw kordu na bęben konfekcyjny, zakładanie pasków gumowych. Czyn-

Członkowie podkomisji metodycznej tym razem składającej się z dobrych fachowców znali dokładnie sytuację na oddziale. Dla członków komisji nie było tajemnicą, że szereg walcowników znanych z wysokiego przekroczenia norm, narusza przepisy technologiczne. W większości wypadków naruszenie przepisu technologicznego prowadziło do zabrakowania mieszanki, obniżenia jej fizykochemicznych właściwości i zwrotu do ponownego przerobu.

Kilku jednak przodujących robotników jak wykazały wstępne obserwacje potrafiło zachowywać mimo wyraźnego skrócenia czasu walcowania wysoką jakością mieszanek. Członkowie komisji przeprowadzając szczegółowy chronometraż i sporządzając fotografię dnia pracy bazowali na tych walcownikach, jak również na całym szeregu innych.

Szczegółowa analiza danych pochodzących z chronometrażu skoncentrowała uwagę komisji na obowiązujących przepisach technologicznych. W wyniku prac naukowo-badawczych prowadzonych głównie przez członków komisji technika technologa Andrzejewskiego Lechosława i technika normowania Węclawiaka Antoniego zrewidowano cały szereg przepisów technologicznych. Rewizja poszła w kierunku bardzo wszechstronnym, niektóre zabiegi komasowano, niektóre eliminowano w ogóle, a część znów zróżnicowano. W ten sposób opracowano, wykorzystując doświadczenia przodujących walcowników Garczyka i Kubasiaka 15 nowych przepisów technologicznych o poważnie skróconym czasie walcowania. Efekty osiągnięte ilustruje przytoczony przykład.

Obliczenia wykazały, że w wyniku zastosowania nowych przepisów technologicznych zdolność produkcyjna oddziału wzrosła o 23%. Równocześnie znacznej poprawie, po przeprowadzeniu szkolenia, uległa jakość produkcji, co najlepiej ilustruje fakt, że o ile przed wprowadzeniem nowych przepisów i szkoleniem zwrot mieszanek do ponownej przeróbki wynosił 0,735% ogólnego tonażu, to po szkoleniu zwrot mieszanek spadł do 0,174% ogólnego tonażu. Powtórne szkolenie przeprowadzone w miesiącu maju dało dodatkowe efekty w postaci dalszego poprawienia jakości mieszanek. Ilość mieszanek zwracanych do ponownego przerobu po ostatnim szkoleniu, spadła do 0,09 ogólnego tonażu pro-

dukcji. Zarobek walcowników wzrósł z 4,12 zł za rob/godz w miesiącu sierpniu do 5,44 zł w miesiącu październiku.

W wyniku szkolenia metodą inż. Kowalowa oddział walcowni i oddział konfekcji opon samochodowych przestały być wąskimi gardłami produkcji. Potężny wzrost wydajności pracy umożliwił przejście z trzech zmian do pracy na dwie zmiany przy konfekcji opon samochodowych. Fakt ten ilustruje najlepiej wspaniały efekt ekonomiczny osiągnięty na drodze rozpowszechniania metody inż. Kowalowa.

Do dodatkowych korzyści należy zaliczyć poważne skrócenie okresu szkolenia w zawodzie. Jeszcze dwa lata temu dopiero po trzech miesiącach szkolenia konfektor osiągał normę produkcyjną. Obecnie, szkolony na bazie wzorcowej metody pracy konfektor już po 6 tygodniach szkolenia wykonuje swoją normę. Metoda inż. Kowalowa zdobyła sobie licznych zwolenników na terenie zakładu, a kierownictwo poszczególnych oddziałów nader często monituje komisję zakładową o przystąpienie do prac. Aktyw zakładu przychodził niejednokrotnie z pomocą bratnim zakładom przemysłu chemicznego. Aktualny harmonogram prac przewiduje w bieżącym roku przeszkolenie wszystkich robotników zasadniczych oddziałów produkcyjnych zakładu wg wzorcowych metod pracy.

Stary przepis mieszania

1. Załadować ..X i Y przez górny otwór maszyny, uplastyczniać	4 min.
2. Dodać ..AB	2 min.
3. Dodać ..C i Z	3 min.
4. Dodać przez górny otwór maszyny ..D i E	5 min.
5. Wypaść do kosza w górnej części maszyny ..F i dodać G	5 min.
6. Załadować mieszankę na wózek	2 min.
Razem czas mieszania	21 min.

Nowy przepis mieszania

1. Załadować przez górny otwór maszyny X i Y oraz Z	1 min.
2. Uplastyczniać	5 min.
3. Dodać F i G oraz C, wlać połowę E, całość wymieszać	4 min.
4. Dodać D oraz wlać drugą połowę E, całość wymieszać	5 min.
5. Wyładować przedmieszanie na wózek	1 min.
Razem czas mieszania	16 min.

Uwagi: Duże litery oznaczają symbolicznie poszczególne składniki mieszanek

ZE ŚWIATA

WŁAŚCIWOŚCI I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PLASTIKATORA 32 JAKO SPOIWA

H. Luttrop, Chem. Techn. 5, 229 (1953).

Plastikator — 32 jest otrzymywany przez polimeryzację butadienu przy zastosowaniu metalicznego sodu pod ciśnieniem 85 at. Jest to masa ciągnąca się i lepka, jednak bez wystarczającej mocy adhezyjnej. Plastikatory — 32 znajdowały dotąd zastosowanie w pierwszym rzędzie w przemysle gumowym. W kauczukach syntetycznych wywołuje zastosowanie Plastikatora — 32 zmiękczenie, uplastycznienie i podniesienie zdolności natryskowych i do kalandrowania.

Jako polimer butadienu posiada poza tym Plastikator 32 tę wyróżniającą go wśród innych zmiękczaczy właściwość, że poddaje się wulkanizacji i po wulkanizacji staje się częścią składową kauczuku.

W latach ostatnich znalazł prócz tego Plastikator — 32 również zastosowanie w takich dziedzinach jak kleje i spoiwa (tam gdzie dotychczas stosowane były do połączeń różnych urządzeń nity, śruby, lutowanie i szwajcowanie) i ochrona przed korozją.

Przepisy otrzymywania spoiwa z Plastikatora — 32 odpowiadają zasadniczo z różnymi modyfikacjami ogólnym przepisom otrzymywania mieszanek ebonitowych. Spoiwa te posiadają konsystencję miękkiego kitu do szkła i ulegają wulkanizacji w temperaturze 110°C na ebonit.

Na podstawie oznaczeń twardości Brinella, które to dane charakteryzują stopień zwulkanizowania tych spoiw, wnioskujemy, iż zwiększający się czas trwania i temperatura wulkanizacji zwiększają również stopień ich twardości. Spoiwa powyższe dobrze przylegają do różnych materiałów. Powierzchnie sklepane nie wymagają specjalnej obróbki przygotowawczej, przy tym nawet wskazany jest pewien stopień chropowatości.

Spoiwa te można stosować przy naprawie odłamanych części odlewów, części z mas plastycznych (wobec odporności

spoiw na wysokie temperatury), części grafitowych (gdzie nie nadaje się lutowanie i szwajcowanie i niepotrzebne staje się stosowanie bardzo kosztownych połączeń mechanicznych), w gospodarstwie domowym do sklepania porcelany i naczyń ze szkła i mas ceramicznych.

Na miejsce skomplikowanych aparatów szklanych lub porcelanowych można budować poszczególne ich części i następnie je sklejać spoiwem z Plastikatora — 32. Stosowanie tych spoiw nie ogranicza się więc tylko do napraw i można je stosować również do produkcji nowych obiektów. Oto kilka przykładów zastosowania tych spoiw. W kompresorze powietrznym została naprawiona część odlewu przy pomocy powyższego spoiwa i kompresor po naprawie jest w użyciu już 2 lata. Z powodzeniem zostały również naprawione części kompresorów gazowych. W elektrotechnice zostały powyższe spoiwa zastosowane do wklejania izolatorów porcelanowych w armatury żelazne, osiągnięto przy tym bardzo dobrą przyczepność.

Do rozdzielania części dużych izolatorów ceramicznych, które sklejało spoiwem powyższym, trzeba było zastosować siłę od 900 do 3400 kg, przy czym często pękała porcelana z nim miejsca sklepane się rozdzielały.

W laboratorium służą powyższe masy do łączenia części aparatury chemicznej szkła i metalu, w elektrotechnice do sklepania części izolacyjnych. Roztwory Plastikatora — 32 w różnych rozpuszczalnikach nadają się poza tym do celów antykorozyjnych i izolacyjnych. Ze względu na odporność na działanie kwasów i alkali oraz szybkie twardnienie znalazły takie roztwory zastosowanie jako warstwy antykorozyjne w rurach, aparatach, zbiornikach, częściach z blachy, częściach konstrukcyjnych ze stali, zbiornikach do gorącej wody, opakowaniach i w wielu innych wypadkach, gdzie dotychczas były stosowane lakiery do wypalania.

W pompach np. do gorącej wody osiągnięta została przez zastosowanie powyższych środków duża odporność na występującą w nich poprzednio korozję i erozję. Części z blachy

należy przed naniesieniem warstwy ochronnej odpowiednio odłuszczyć przez wymycie odpowiednimi rozpuszczalnikami (jak np. trójchloroetylenem) albo zastosowanie alkalicznych kapieli zmydlających, rdzę należy przy tym usunąć.

W zależności od lepkości rozтворu należy dla powierzchni stosować 2 albo więcej smarowań lub natrysków, każdorazowo należy przy tym warstwę suszyć w suszarce, stosując temperaturę o 10° wyższą od punktu wrzenia rozpuszczalnika, lub na powietrzu najmniej w ciągu 24 godzin. Zbiorniki dotychczas gumowane i następnie wymurowane dla ochrony przed korozją, zostały pokryte warstwą antykorozyjną Plastikatora — 32 i następnie wymurowane, w ten sposób są one w użyciu już 1,5 roku. Są robione próby stosowania tego środka antykorozyjnego do stalowych śrub okrętowych. Należy zaznaczyć, że te środki antykorozyjne mogą być stosowane nie tylko w stanie płynnym lecz również bezpośrednio nakładane.

Tak zwane rury torpedowe i inne urządzenia do produkcji, siarczanu amonu znajdują się po pokryciu ich taką ochronną warstwą antykorozyjną w ruchu 12 miesięcy. Stosowane uprzednio w tym wypadku gruntowanie bituminami pozwalało użytkować rury powyższe zaledwie w ciągu 6 miesięcy. Skład stosowanych środków antykorozyjnych z Plastikatora — 32 ulega modyfikacjom w zależności od celu, do którego te środki zostają stosowane. Przy zetknięciu się np. z artykułami spożywczymi zgodnie z obowiązującymi w tym wypadku przepisami należy stosować następujący skład takiego środka: 2,9 mg Zn, 0,1 mg Pb i 0,0 mg Cu w 1000 cm³ 4% roztworu kwasu octowego przy ogrzaniu w temperaturze 95°C w ciągu 30 minut.

Przy nakładaniu paromilimetrycznych warstw ochronnych z Plastikatora — 32 zachodzi niebezpieczeństwo odpadania tych warstw podczas wulkanizacji z powierzchni prostopadłe umieszczonych. Zapobiega temu następujący skład nakładanej warstwy ochronnej:

Plastikator — 32	100 części wagowych
Pył ebonitowy	75
Kaolin	20
Tlenek cynku	70
Siarka	40
Vulkazit-Thiuram	5
Vulkazit P extra N	1
Vulkazit D	0,5
Tlenek ołowiu	5

Plastikator — 32 może również znaleźć zastosowanie do otrzymywania ebonitowych części formowanych. Poniżej podajemy skład takiej mieszanki.

Plastikator — 32	100 części wagowych
Pył ebonitowy	160
Tlenek cynku	66
Kaolin	25
Siarka	35
Sadza aktywna	5
Vulkazit Thiuram	5

Podane powyżej przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowania Plastikatora — 32, zainteresowani fachowcy na pewno potrafią je jednak przystosować do wielu innych dziedzin w przemyśle.

B. O.

OTRZYMYWANIE SIARKI I KWASU SIARKOWEGO Z MIESZANINY PIRYTU, WĘGLA I GIPSU

S. N. Ganz, *Ż. prikl. Chimii*, 24, 464 (1953).

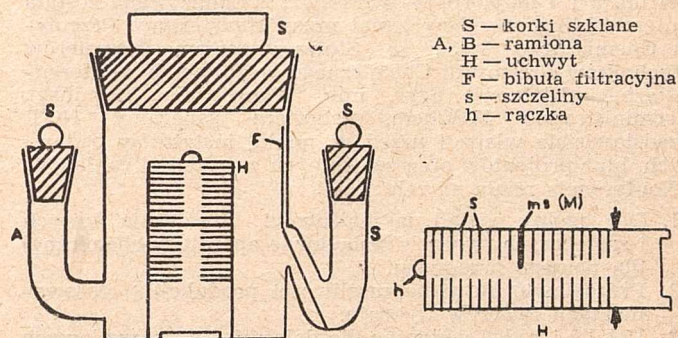
Autor stwierdza, że w piecach obecnej konstrukcji nie uzyskano dotychczas optymalnych warunków wyprężania piritów w mieszaninie z węglem, a produkcja kwasu siarkowego z anhydrytu w dalszym ciągu napotyka na trudności. Z tego też względu, jak również dla umożliwienia republikom związkowym otrzymywania siarki z miejscowych surowców, podjęte zostały badania opisane w artykule niniejszym. W próbach stosowano piryty o zawartości 36,33% S, gips (anhydryt) zawierający, po przesuszeniu przy 160°C, 21,35% siarki siarczanowej i węgiel (ilość popiołu 17,1%, wilgoci — 8,7%). Doświadczenia wykazały, że najszybszy i najkompletniejszy rozpad siarczanu wapnia osiąga się gdy jest on spalany w stanie możliwie ścisłego kontaktu z węglem i pirytem, a więc w postaci brykietów. Dla dodania brykietom trwałości i umożliwienia wykorzystania pozostałości z pieca jako surowca na klinkier cementowy, dodawano do nich boksyt. Można uniknąć pęknięcia i rozpryskiwania brykietów w temperaturze powyżej 600°, jeśli zwraca się uwagę, aby dalsze podnoszenie temperatury nie zachodziło szybciej niż 20–25° na godzinę. Najwyższą wydajność siarki elementarnej (83–

84%) i najwyższą zawartość H₂S w gazie uzyskuje się prowadząc proces w atmosferze wilgotnej (8–12% wilgoci) w powietrzu lub mieszaninie powietrza z tlenem. Jeśli zachodzi potrzeba obniżenia temperatury pieca, zawartość wilgoci w gazie opuszczającym piec może być podwyższona bez szkody dla procesu. Zasadniczo rozkład CaSO₄ zachodzi głównie już w temperaturze 900–950° (80–88%). Jednakże prowadzenie procesu w temperaturze 1100–1150° pozwala na osiągnięcie wyższego stopnia rozpadu (96–97%) i na przyspieszenie reakcji. Wdmuchiwanie powietrza wzbogaconego w tlen powoduje intensyfikację procesu i daje gazy bardziej stężone. Pracując w tych warunkach należy jednak pamiętać, że nadmiar tlenu obniża stopień rozkładu CaSO₄, wobec czego gazy wyjściowe nie powinny wcale zawierać tlenu, lub nie więcej niż 1–1,5%. Otrzymany gaz może być użyty w produkcji siarki elementarnej lub kwasu siarkowego. Dla otrzymania siarki spalamy H₂S na katalizatorze boksytowym. Obecne również w gazie SO₂, COS i CS₂ reagują z siarkowodorem dając siarkę elementarną. Chcąc otrzymać kwas siarkowy, spalamy siarkowodór do dwutlenku siarki, który dalej przerabiany jest w normalny sposób. Pozostałość z pieca po wzbogaceniu wapnem i boksytem może być przerabiana na klinkier.

APARAT DO CHROMATOGRAFII NA BIBULE

V. Schwarz, *Chemistry and Industry*, (1953), 102.

Skonstruowano niewielki aparat do chromatografii na bibule nadający się do umieszczenia w termostacie dla umożliwienia otrzymania chromatogramów przy dowolnej temperaturze. Aparat składa się z naczynia szklanego (średnicy 5 cm) o dwóch bocznych ramionach, z których jedno (A) jest rurką zgiętą pod kątem prostym, a drugie (B) tworzy niewielki lej.



SKALA 4:2

Zarówno naczynie główne jak i boczne naczynia mogą być szczelnie zamknięte szklanymi korkami. W aparacie można umieścić 2 paski bibuły na chromatogramy długości do 70 cm. Uchwyt (H), na który są one nawijane jak na szpulę, składa się z dwóch kawałków taśmy duraluminiowej (lub z innego materiału w zależności od użytego solwentu) 6,5 × 2,2 cm. zaopatrzonych w dwa podwójne rzędy po 9 szczelin (głębokości ok. 9 mm) z każdej strony szczeliny środkowej (M). Szerokość tej ostatniej odpowiada grubości taśmy duraluminiowej. Pozwala to na dopasowanie obu taśm pod kątem prostym dla utworzenia uchwytu w formie krzyżaka, na który dwa paski chromatogramów mogą być nawinięte jak na szpulę. W miejscach oznaczonych na rysunku strzałkami zginamy oba paski taśmy pod kątem 135°, dzięki czemu krzyżak uzyskuje prostopadłe nóżki. Niewielki występ (h) służy jako rączka. Paski chromatogramów szerokości około 1 cm i długości do 70 cm nawija się na krzyżak, nawilżane zaś ich końce pozostają w odległości 2–3 mm od dna naczynia utrzymywane w tej pozycji przez mały kawałek bibuły filtracyjnej wsunięty do pierwszej szczeliny. Linia początkowa znajduje się w odległości co najmniej 4–5 cm od nawilżonego końca. Do ramienia (B) wprowadza się dostateczną ilość rozpuszczalnika nieruchomego dla nasycenia kawałka bibuły (F) o powierzchni 4 cm² zakończonemu paskiem szerokości 1 cm i długości 2 cm, który zanurza się do leja. Bibuła ta służy do nasycenia atmosfery naczynia nieruchomym rozpuszczalnikiem i utrzymywana jest w tej pozycji przez siły kapilarne lub przez sprężynę zegarową. Po umieszczeniu szpuli w aparacie, przez ramię (A) wprowadza się dostateczną ilość ruchomego rozpuszczalnika dla pokrycia dna naczynia. Następnie zamyka się aparat korkami i pozwala na ustalenie się równowagi

w pożądanej temperaturze. Po odpowiednim czasie, zależnym od użytego solwentu, wprowadza się w dalszym ciągu ruchomy rozpuszczalnik przez ramię (A) aż dopóki wolne końce chromatogramów nie zostaną zanurzone. W ten sposób rozpoczyna się rozwinięcie chromatogramu. Doświadczalnie stwierdzono, że stosowanie powyższego aparatu nie wpływa ujemnie na wartość R_f i że wartość ta jest w tych warunkach powtarzalna. Zalety aparatu: 1. niewielkie wymiary, 2. krótki czas do chwili osiągnięcia równowagi, 3. oszczędność solwentu, 4. łatwość czyszczenia i ponownego napełniania aparatu, 5. prosta konstrukcja pozwalająca na budowę aparatu własnymi środkami w laboratorium. Stosując kilka takich aparatów można jednocześnie prowadzić badanie kilku układów rozpuszczalników.

OTRZYMYWANIE NAWOZÓW PRZEZ STAPIANIE FOSFORYTÓW Z SIARCZANAMI POTASU I MAGNEZU

G. L. Bridger, D. R. Boylan, *Ind. Engng. Chem.* 45, 646 (1953)

Dążąc do wyeliminowania deficytowego kwasu siarkowego z produkcji nawozów fosforowych i opierając się na stosowanym w produkcji potrójnego superfosfatu sposobie stapiania fosforytów z siarczanem magnezu, przeprowadzono szereg prób stapiania fosforytów z langbajnitom ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), polihalitem ($MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oraz z mieszaniną czystych

siarczanów magnezu i potasu w różnych stosunkach. Stopioną masę poddawano gwałtownemu ochłodzeniu w odpowiednim środowisku (woda nasycona langbajnitom dla zapobieżenia rozpuszczaniu się zawartego w masie magnezu i potasu). Fluor z fosforytów nie usuwano. Otrzymywano nawóz w formie przyswajalnej przez rośliny zawierający trzy składniki pokarmowe: P_2O_5 , potas i magnez. Stosując langbajnit zamiast mieszaniny czystych siarczanów (w stosunku 70% langbajnit i 30% fosforytu) otrzymano produkt zawierający 13% węglanu potasu, 13% P_2O_5 , 11% magnezu i 1,6% fluoru. Przyswajalność fosforu i magnezu dochodziła do 97%, a potasu — do 95%. Na zasadzie badań na skalę półtechniczną zdecydowano, że proces może być wprowadzony do produkcji przemysłowej w pionowych piecach szybowych (temperatura pieca 1315–1425°C). Z punktu widzenia ekonomicznego nie będzie on mniej opłacalny od innych produkcji nawozów sztucznych. Otrzymany produkt odznacza się doskonałymi własnościami fizycznymi. Jest granulowany, barwy kremowo-białej i nie ulega zbrzyleniu przy przechowywaniu w otwartych zbiornikach. Ze względu na zawartość magnezu nawóz ten będzie się nadawał specjalnie dla gleb ubogich w ten pierwiastek, wyjąłowych przez obfite opady atmosferyczne. Poza tym wiele roślin, jak tytoń, soja, bawełna, koniczyzna, wymaga w takim samym stopniu dodatku do gleby magnezu, jak potasu i fosforu.

H. S.

KRONIKA

KONFERENCJA „NOWE TWORZYWA W BUDOWIE APARATURY CHEMICZNEJ”

W dn. 3 i 4 maja rb. w Warszawie zorganizowana została konferencja na powyższy temat przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego wraz ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce. W konferencji wzięli udział: min. Szyr, min. Wang, min. Rumiński, wiceministrowie MPChem, sekretarz generalny NOT, przedstawiciele władz i urzędów, nauki, instytutów badawczych, biur projektów oraz centralnych zarządów i zakładów.

Konferencja miała na celu:

1. Dać ogólny pogląd na możliwości stosowania nowych i zastępczych tworzyw w budowie aparatury chemicznej dla naszego przemysłu.
2. Przedstawić aktualne możliwości produkcji i stosowania tych tworzyw w kraju.
3. Ustalić i podać wytyczne dla dalszych linii rozwojowych produkcji i stosowania tych tworzyw w naszej gospodarce narodowej a w szczególności w budowie aparatury chemicznej.

Prace konferencji obejmowały 4 zasadnicze tematy:

1. Oszczędnościowa gospodarka tworzywami metalicznymi w budowie aparatury chemicznej.
2. Stosowanie tworzyw sztucznych w budowie aparatury i urządzeń przemysłu chemicznego.
3. Naturalne tworzywa zastępcze w przemyśle chemicznym.
4. Materiały konstrukcyjno-budowlane w przemyśle chemicznym i racjonalna ochrona przed korozją.

Słowo wstępne konferencji wygłosił min. E. Szyr. Scharakteryzował on ośmioletni dorobek przemysłowy Polski w oparciu o pomoc ZSRR oraz współpracę z innymi państwami demokracji ludowej, przede wszystkim z NRD. W związku z rozwojem przemysłu chemicznego zmienia się również oblicze tego przemysłu. Budowa nowych i rozbudowa istniejących kombinatów chemicznych świadczy o wielkiej chemii. Nie byłoby możliwości tej rozbudowy, gdyby nie wyprzedzał jej rozwój przemysłu maszynowego. Wraz z rozwojem poziomu i techniki produkcji rosną zadania stojące przed chemikiem, stają się one coraz bardziej skomplikowane. Rewolucja techniczna przynosi ze sobą potrzeby materiałowe, konieczność intensywnej rozbudowy bazy surowcowej i jednocześnie planowanej potężnej walki o zmniejszenie jednostkowego zużycia materiałów, energii i paliw. Znaczne zmniejszenie zużycia stali, wyrobów hutniczych, metali nieżelaznych, cementu, cegły, narzędzi jest w pełni możliwe i realne. Min. Szyr powiedział: „Konferencja dzisiejsza ma służyć szerokiemu upowszechnieniu wiedzy o nowych tworzywach zastępujących stale szlachetne i metale nieżelazne, o materiałach, które rozpoczynają nowy okres rewolucyjnych zmian polegających na zastosowaniu materiałów nowych często nie-

zwykle tanich i posiadających niezwykle cenne właściwości fizykochemiczne”. Nowa technika przynosi tworzywa sztuczne, którym można nadawać z góry pewne pożądane właściwości techniczne, trwalsze niekiedy niż stal, łatwiejsze w obróbkę, pewniejsze w zastosowaniu niż metale nieżelazne, lekkie i nie ulegające procesom zmęczeniu. Z asortymentu tych tworzyw można wybrać to co najodpowiedniejsze. Pośrednim rozwiązaniem jest zastępowanie deficytowych metali nieżelaznych przez odpowiednie uszlachetnianie powierzchni drogą właściwego oddziaływania chemicznego lub elektrochemicznego. W styczniu rb. odbyła się w ZSRR konferencja WSNITO (odpowiednik NOT) o analogicznej tematyce. Na udostępnianych nam chętnie wynikach tej konferencji możemy się oprzeć przy opracowywaniu naszych zadań, ustalaniu potrzeb aparaturowych przemysłu chemicznego w ostatnich latach planu 6-letniego i w planach na lata następne. Przemysł chemiczny musi również przygotować odpowiednie wytyczne dla przemysłów z nim współpracujących — przede wszystkim dla przemysłu maszynowego. Cele konferencji min. Szyr formułuje w ten sposób: „Celem konferencji jest więc torowanie drogi wielkim nowym zadaniom, popularyzacja dotychczasowych osiągnięć, próby badania w tej dziedzinie, wymiana doświadczeń i przygotowywanie szerokiej akcji wśród techników i inżynierów przemysłu chemicznego, pracowników biur konstrukcyjnych, pracowników przemysłu ceramicznego, szklarskiego i materiałów budowlanych, wśród wszystkich zainteresowanych w stosowaniu nowych tworzyw i nowych metod ochrony antykorozyjnej — akcji prowadzonej w świadomości, że ta kampania stanowi niezwykle ważny odcinek formy produkcji i techniki, bojowe zadanie polskiej myśli technicznej”.

Kol. dr inż. J. Hawliczek wygłasza referat podstawowy pt. **Korozja i jej znaczenie w przemyśle chemicznym**. W referacie podkreślono wyniki osiągnięte w ostatnich dziesięciok latach w dziedzinie pogłębiania podstaw teoretycznych procesów korozyjnych. Krótko scharakteryzowano znaczenie osiągnięć nauki o korozji dla przemysłu chemicznego. Walka z korozją w przemyśle chemicznym powinna być prowadzona przez: 1) dobór właściwego tworzywa metalicznego i odpowiednią jego obróbkę cieplną i powierzchniową, 2) zachowanie odpowiednich zasad konstrukcji aparatury dla zapobiegania korozji miejscowej, 3) stosowanie ochrony anodowej, 4) stosowanie inhibitorów, 4) wprowadzenie powłok ochronnych. W zakończeniu prelegent definiuje potrzeby przemysłu chemicznego w zakresie walki z korozją metali i podaje plan systematycznej akcji w tym kierunku.

Sekcja naturalnych tworzyw zastępczych i sztucznych niemetalicznych w budowie aparatury chemicznej

Kol. inż. S. Raczyński wygłasza referat pt. **Naturalne tworzywa zastępcze w przemyśle chemicznym**. W referacie scharakteryzowano poszczególne gatunki tworzyw niemetalicz-

nych pochodzenia mineralnego (materiały skalne i wyroby ceramiczne) i organicznego (drewno i węgiel). Zasadnicze wymagania stawiane tym tworzywom to: odporność na oddziaływanie chemiczne, nieprzenikliwość dla gazów i par i nieznaczne ich pochłanianie, mały ciężar właściwy, odporność termiczna, zachowanie twardości w wyższych temperaturach, wytrzymałość mechaniczna, taniść, łatwość obróbki oraz łatwa przyczepność do innych tworzyw. Z materiałów skalnych granit nie nadaje się do stosowania w temperaturach powyżej 200—250°C, płyty granitowe stosowane są szeroko w wieżach absorpcyjnych i aparatach do stężania kwasów mineralnych, na komory do elektrofiltrów, wypełnienia i wykładziny wież reakcyjnych. Specjalną uwagę referent zwrócił na wysoką kwasoodporność andezytu, materiału skalnego pochodzenia wulkanicznego, który występuje w Polsce w dość znacznych ilościach. Odnosnie również pospolitego u nas kwarcytu brak badań stosowności. Azbest, besztait i diabaz nie mogą mieć u nas znaczenia, jakie mają w ZSRR, gdyż nie posiadamy złóż tych minerałów. Omówiono w dalszym ciągu: leizny kamienne, szkło, szkło kwarcowe, porcelanę, kamionkę, terakotę, klinkier, cegłę szamotową, ceramiczne materiały filtrujące, tworzywa krzemianowe i krzemianowe lepiszcza kwasoodporne, kity i zaprawy glejto-glicerynowe „cementy” siarkowe i wreszcie tworzywa grafitowe. Na zakończenie podkreślono konieczność lepszej propagandy, zapoznania szerszego ogółu z tymi tworzywami zastępczymi w celu szybszego i powszechnego wprowadzenia ich do biur projektowych i budowy z nich aparatury i urządzeń chemicznych.

Koreferat kol. dr L. Winogradowa pt. **Tworzywa pochodzenia mineralnego, które mogą zastąpić w budowie aparatury chemicznej stale szlachetne i metale kolorowe**. Omówiono krótko możliwości produkowania w naszych warunkach wyrobów z naturalnych skał oraz sztucznych tworzyw mineralnych. Z krajowych granitów poza płytami wykładzinowymi można by produkować elementy konstrukcyjne dla aparatury chemicznej nie posiadającej metalowych płaszczy ochronnych. Opracowania wymaga zagadnienie zwiększenia stosowania piaskowców kwarcytowych jako ogniotrwałych i kwasoodpornych wykładzin piecowych. Andezyt jest dla budowy aparatury chemicznej materiałem najodpowiedniejszym ze skał magmowych występujących dość obficie w Polsce. Wskazano na konieczność przystąpienia do produkcji kształtek andezytowych z wytypowanych najodpowiedniejszych odmian tego minerału. Odpadki produkcji można będzie przerabiać na mączkę do zapraw i kitów kwasoodpornych oraz na kruszywo do kwasoodpornych betonów. Specjalne znaczenie posiada uruchomienie w kraju produkcji leizny kamiennej, której fabryka eksperymentalna ruszy jeszcze prawdopodobnie w roku bieżącym. Kwasoodporność tego tworzywa w stosunku do rozcieńczonych i stężonych kwasów solnego, azotowego i siarkowego w niskiej temperaturze jest prawie kompletna, dla kwasu fosforowego wynosi 98—99%. Baza surowcowa w Polsce dla produkcji leizny jest prawie nieograniczona. Szkło o wysokiej odporności typu „Duran” ma być produkowane w „Hucie Szkła Technicznego”, która wypuszczać będzie aparaturę seryjną oraz aparaty specjalne wg rysunków odbiorców. Dla celów laboratoryjnych będzie również produkowane szkło typu „G—20”. Rozszerzanie krajowej produkcji porcelany poza sprzęt laboratoryjny w kierunku wyrobów ciężkich i wielkowymiarowych referent uważa za niewskazane. Wszelkie dane dla pełnego rozwoju, zarówno bazy surowcowej, jak wyszkolone kadry fachowców, posiada u nas produkcja krzemionki kwasoodpornej. Dla powszechniejszego stosowania tworzyw mineralnych w zastępstwie metali, należy przede wszystkim dla każdego z tych tworzyw wytypować właściwy surowiec, znormalizować typ produkcji, ustalić asortyment oraz zakres stosowania, a przede wszystkim przyspieszyć uruchomienie produkcji.

Treści następnie wygłoszonego referatu kol. inż. J. Kawy pt. **O produkcji i własnościach węgla uszlachetnionych** nie podajemy, gdyż będzie on drukowany w całości w jednym z najbliższych zeszytów naszego czasopisma.

W otworzonej następnie dyskusji kol. inż. Twardzicki z ZPA Tarnów podkreślił konieczność ustalenia na konferencji sprawy normalizacji materiałów zastępczych i stworzenia odpowiedniej instytucji, która by kontaktowała biura projektowe i zakłady z odpowiednimi wytwórniami materiałów zastępczych.

Przemówienie kol. dr Dobrowolskiego z Kędzierzyna, ze względu na ujęcie nadające się do wymiany doświadczeń, drukujemy w całości w bieżącym zeszycie.

Kol. dr Sunderland przypomina z własnej praktyki nieufność z jaką odnoszono się do stosowania kamieni do budowy aparatury chemicznej w Polsce przed wojną i podkreśla ważność zagadnienia intensyfikacji badań w kierunku użytkowania tworzyw skalnych w kraju w chwili obecnej. Kamieniołomy andezytu i piaskowca powinny być eksploatowane przez przemysł chemiczny, a przy biurach projektów należy utworzyć specjalne komórki kamieniarskie. Następnie kol. prof. A. Zmaczyński pokreśla rolę Stowarzyszenia w pracach nad stosowaniem tworzyw zastępczych, głos zabierają kolejno kol. inż. Kowalski ze spółdzielni Ksenon i kol. inż. J. Obłój z Kędzierzyna.

Podsumowanie dyskusji dokonał kol. dr L. Winogradow.

Wyłoniono 5 komisji do opracowania wniosków dla tematyki: tworzyw naturalnych, tworzyw sztucznych, tworzyw metalicznych, materiałów konstrukcyjno-budowlanych i dla wniosków o charakterze ogólnym.

Sekcja organicznych tworzyw syntecznych i mas plastycznych

Referat zasadniczy kol. dr Pochwalskiego pt. **Tworzywa syntetyczne i masy plastyczne w aparaturze chemicznej** podkreśla pewne trudności konstrukcyjne i inne w stosowaniu tworzyw sztucznych do budowy aparatury chemicznej. Następuje przegląd spoiw kwasoodpornych, powłok z tworzyw sztucznych, wykładzin oraz aparatury wykonanej całkowicie z tworzyw sztucznych. Zanalizowano również własności mechaniczne i termiczne omawianych tworzyw oraz podano charakterystyczne cechy tworzyw elastycznych w porównaniu z gumą. Referat daje zwięzły przegląd istniejących możliwości w tej dziedzinie jako tło do dalszej dyskusji.

W koreferacie pt. **Aktualne możliwości gumowania aparatury chemicznej** kol. inż. J. Hryniewiczki podaje uzgodnione z Instytutem Przemysłu Gumowego, Biurem Projektów Przemysłu Gumowego i CZPGum. oraz oparte na zwiedzaniu warsztatów gumowania możliwości przeprowadzania w kraju tej operacji. Charakteryzuje on naszą technikę gumowania, stosowane w kraju mieszanki gumowe i kleje powszechne u nas stosowane. Podkreślono konieczność scentralizowania zagadnienia gumowania aparatury w odpowiedniej komórce podległej CZPGum. Jednostka taka miałaby nadzór techniczny nad warsztatami gumowania, czuwałaby nad dokumentacją, modernizacją metod, normalizacją i wymianą doświadczeń poszczególnych warsztatów. Pokreślono konieczność opracowania w Instytucie Przemysłu Gumowego mieszanek gumowych i ebonitowych do napraw bieżących oraz lepszych klejów dla gum i żelaza.

Kol. inż. E. Schneider wygłasza koreferat pt. **Tworzywa sztuczne w budowie aparatury chemicznej**. Podkreślono tu, że Polska posiada odpowiednią bazę surowcową dla pełnego rozwoju przemysłów, z którymi związane jest wprowadzenie na szeroką skalę tworzyw sztucznych do budowy aparatury chemicznej. Z tworzyw, które produkuje nasz przemysł, omówiono tekstolit — tworzywo warstwowe otrzymywane przez sprasowanie tkaniny impregnowanej żywicą fenolową, faolit (który będzie u nas produkowany w latach następnych) oraz tworzywa węglowe oparte na graficie i żywicy syntetycznej (fenolowej lub furfurylowej), jak iguryt, karbat i krajowe płytki grafitowe. W dalszym ciągu zanalizowano twardą postać polichlorku winylu (winidur) z punktu widzenia, w jakich przemysłach i do jakich aparatów się on nadaje. Podkreślono konieczność szkolenia kadr obeznanych ze stosowaniem, obróbką i postępowaniem z tworzywami sztucznymi. Referat wzywa do zorganizowania specjalnych warsztatów, których zadaniem byłaby ochrona aparatury przed korozją, konserwacja i naprawa instalacji z tworzyw sztucznych i wykonywanie drobnych detali z tych tworzyw.

W dyskusji kol. inż. W. Zieliński z ITS daje pewne uzupełnienia do ostatniego koreferatu o winidurze. Podkreśla jego wielkie zalety i różnorodne możliwości stosowania, przy stosunkowo niewielkiej jednak odporności na wysokie temperatury. Przytacza również szereg cennych uwag odnośnie technologii produkcji z polichlorku winylu. We wnioskach kol. Zieliński sugeruje, aby MPCChem. postawiło sprawę uruchomienia produkcji polichlorku winylu w rzędzie spraw najpilniejszych i aby w założeniach do budowy fabryki sprecyzować dokładnie wymagania co do jakości i typów, jakie mają być produkowane i określić możliwie w tonach produkcję poszczególnych typów.

Kol. inż. Mączewski z ITS daje wytyczne w celu pogłębienia i rozpowszechnienia doświadczeń zdobytych w dziedzinie

stosowania tworzyw sztucznych w budowie aparatury chemicznej.

Kol. inż. Gletkier uzupełnia dyskusję w sprawie polichloru winylu omówieniem tworzyw opartych również na chloru winylu — tzw. winionów. Proponuje on również zalecenie rozważenia możliwości produkcji włókien syntetycznych i szklanych na tkaniny techniczne.

Kol. inż. Musioł (C. Z. Budowy Zakł. Chem.) jako pierwsze i zasadnicze zadanie podkreśla konieczność szkolenia fachowców (wybierając do tego celu absolwentów ze szkół i techników zawodowych) na podstawach eksperymentalno-produkcyjnych. Należałoby również zorganizować konferencję z biurami projektów dla omówienia projektowania urządzeń i aparatury z winiduru.

Kol. inż. A. Olaszek zgłasza wniosek, aby MPChem spowodowało opracowanie przez przemysł gumowy informacji o stosowaniu gumy i ebonitu jako tworzyw antykorozyjnych. W Instytucie Przemysłu Gumowego powinna powstać komórka rozpracowująca techniczno-chemiczne problemy związane z ich stosowaniem i również odpowiednia komórka w Instytucie Tworzyw Sztucznych. Konieczne jest także kontynuowanie i intensyfikacja badań produkcji klejów w Instytucie Tworzyw Sztucznych i uruchomienie produkcji tych klejów w kraju.

W dalszej dyskusji głos zabierali: kol. inż. Iskra z ITS, kol. inż. Irzyk z Biura Zbytu Tworzyw Sztucznych i kol. inż. Macek z Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu (wystąpienie to podajemy w całości w bieżącym zeszycie). Kol. inż. Płaczek z ITS pokreśla sprawę norm i warunków technicznych w tworzywach sztucznych, przemawia kol. inż. Jędrzejowski (Biuro Projektów Przemysłu Włókien Sztucznych), kol. inż. Sznajder z C.Z. Przem. Tworzyw Szt. podkreśla konieczność, aby Instytut Metalurgii łącznie z ITS przeprowadził badania nad wytrzymałością na zmęczenie winiduru i innych tworzyw sztucznych. W dalszym ciągu zabierali głos kol. inż. Medwecki z Zakł. Koksochem., Wałbrzych, dr Pochwalski, kol. inż. Cybulski z Instytutu Przemysłu Gumowego, kol. inż. Szuszkiewicz z Biprochemu, kol. inż. Sobolewski z Biprochemu i kol. inż. Wrocławski z Centr. Biura Technicznego w Łodzi.

Podsumowanie dyskusji przeprowadził kol. dr Bursztyn podając wniosek, aby MPChem w porozumieniu z PKPG opublikowało album krajowych i importowanych tworzyw sztucznych i wyrobów z nich oraz zmodyfikowanych tworzyw naturalnych dla potrzeb projektantów, konstruktorów i użytkowników. Album ten powinien zawierać dane dotyczące wytrzymałości mechanicznej, termicznej, odporności chemicznej, sposobów łączenia, kształtowania, obróbki, własności elektryczne i inne.

Kol. inż. Brzeziński z ITS proponuje, aby zlecono Departamentowi Techniki MPChem w porozumieniu z ITS, C. I. Dokum. Techn., NOT i PWT wydawanie czasopisma technicznego „Tworzywa sztuczne, guma, lakiery”.

Zasadniczy referat sekcji następnej wygłoszony przez kol. inż. W. Plaskurę pt. **Oszczędnościowa gospodarka tworzywami metalicznymi w budowie aparatury chemicznej** drukowany był w naszym czasopiśmie w zeszycie kwietniowym. W dyskusji kol. inż. Kochanowski z Biprochemu przemawiał w sprawie normatywów dla tworzyw sztucznych i materiałów zastępczych i norm typowych aparatów, a także w sprawie laboratoriów doświadczalnych i wytrzymałościowych oraz szkolenia nowych kadr. Kol. inż. Marzec z Biura Budowy Zakładów Chemicznych referuje możliwości i ograniczenia w stosowaniu żeliwa wysokokrzemowego. W dalszym ciągu przemawiali kol. inż. Jaworek z Oświęcimia (wypowiedź będzie drukowana w naszym czasopiśmie), kol. inż. Barwiński z Biprochemu o żelazie modyfikowanym i kol. inż. Froński z Biprochemu o obliczeniach aparatury chemicznej.

Ze względu na brak miejsca wymieniamy tylko następnych mówców: kol. inż. Szatańskiego (Proerg), kol. inż. Jędrzejowskiego (Biprochem), kol. inż. Wrocławskiego (Centralne Biuro Techniczne — Łódź) oraz kol. inż. Czerwińskiego (I.Ch.O.), który postawił wniosek, aby ustalić stopień deficytowości tworzyw metalowych dla budowy aparatury chemicznej i utworzyć placówkę mającą za zadanie wykonywanie na zlecenia projektantów analiz metali żelaznych. Po przemówieniu kol. inż. Kuszewskiego z ZPA Tarnów, kol. inż. Barwiński przeprowadził podsumowanie dyskusji.

Sekcja materiałów konstrukcyjno-budowlanych w przemyśle chemicznym

Kol. inż. B. Adamski wygłosił referat podstawowy pt. **Materiały konstrukcyjno-budowlane w przemyśle chemicznym**

nym i racjonalna ochrona przed korozją. Z punktu widzenia stosowności w przemyśle chemicznym omówiono zasadnicze materiały budowlane konstrukcyjne i ich odporność na działanie wpływów chemicznych oraz środki chroniące materiały budowlano-konstrukcyjne przed działaniem chemicznym. Podkreślono rozległe dziedziny, w których powinna istnieć współpraca między architektem a chemikiem przy projektowaniu i budowie obiektów dla krajowego przemysłu chemicznego. W zakończeniu prelegent zgłasza kilka wniosków związanych z racjonalną ochroną materiałów.

W dyskusji kol. inż. Wierzbicki z Biura Projektów Przemysłu Papierniczego omawia metody produkcji płyt pilśniowych (referat podajemy w dosłownym brzmieniu w bieżącym zeszycie). Następnie kol. inż. Gajda z Biura Projektów Przem. Włókien Sztucznych mówi o wykładzinach kwasoodpornych.

Kol. inż. Korytkowski podsumowuje dyskusję czwartej i ostatniej sekcji konferencji.

Do podsumowania obrad całej konferencji kol. inż. Plaskura zaprasza min. B. Tabana. Jak wynika z obrad stwierdzono stosowanie przez nasz przemysł chemiczny (głównie w produkcji barwników) aparatury porcelanowej, a zamiast stali szlachetnych — tworzyw sztucznych, zwłaszcza winiduru. Stosuje się również cały szereg części aparatów z węgla produkowanych w Raciborzu. Zastępujemy zwykłą stal przez elementy z betonu, cementu i innych tworzyw naturalnych. W oparciu o dokumentację radziecką w szeregu nowych obiektów stosujemy andezyt krajowy. Mamy śmiało projekty biur projektacyjno-konstrukcyjnych w walce o oszczędnościowe stosowanie stali szlachetnych. Naturalnie jesteśmy jeszcze daleko za przodującą techniką, co zresztą potwierdziła dyskusja. Dyskusja dała bogate wyniki, które pozwolą PKPG i przemysłowi chemicznemu na zaplanowanie odpowiednich środków prowadzących do rozwoju przemysłu tworzyw zastępczych i uporządkowania i upowszechnienia istniejących doświadczeń. MPChem powoła odpowiednią komórkę, która zabezpieczy szybką popularyzację, informację techniczną i przenoszenie doświadczeń na cały przemysł chemiczny i przemysły pokrewne. Konferencja pobudzi te przemysły do produkcji aparatury z nowych tworzyw, zainteresuje bliżej techników i inżynierów zagadnieniem tworzyw zastępczych. W zakończeniu min. Taban powiedział: „...realizując wnioski z naszej konferencji realizować je będziemy z tym przeświadczeniem, że rozpoczęliśmy poważną pracę nad wprowadzeniem nowych tworzyw w przemyśle chemicznym, a tym samym pracę nad pomyślną realizacją rozwoju nowej wielkiej socjalistycznej chemii w naszym kraju”.

Konferencja uchwaliła następującą rezolucję:

Poważny deficyt metali kolorowych i tworzyw szlachetnych hamujący realizację zadań inwestycyjnych przemysłu chemicznego oraz konieczność wprowadzenia zdobyczy w zakresie nowych tworzyw, jak również troska o przyspieszenie i wykonanie planu 6-letniego skłoniły MPChem i SITPChem do zwołania ogólnokrajowej Rady Roboczej. Wzięli w niej udział przedstawiciele komórek inwestycyjnych przy centralnych zarządkach, zakładach w budowie i rozbudowie, instytutów badawczych, biur projektowych zarówno przemysłu chemicznego jak i innych zainteresowanych, a w szczególności Ministerstwa Przemysłu Materiałów Budowlanych.

Konferencja w dwudniowych obradach opartych na wytycznych zastępcy Przewodniczącego PKPG min. E. Szyra oraz bogatym materiale referatowym i dyskusyjnym stwierdziła duże osiągnięcia w dziedzinach produkcji tworzyw. Mogą one zastąpić metale deficytowe, stanowią bowiem materiały konstrukcyjne o wysokiej wartości. Dotyczy to w szczególności węgla uszlachetnionych, tworzyw mineralnych i sztucznych.

Jednocześnie Konferencja stwierdziła, że nie było dotychczas w naszym kraju świadomej scentralizowanej polityki stosowania nowych tworzyw w różnych procesach przemysłu chemicznego. Stosowanie powszechnie znanych tworzyw kwaso- i ługoodpornych, jak kamionka, porcelana, szkło itp., nie było w dostatecznym stopniu rozwinięte. Pomimo rozwoju niektórych tworzyw sztucznych, jak węgiel uszlachetniony, polichlorek winylu (winidur) itp., konstruktorzy i projektanci przemysłu chemicznego oraz inni konsumenci w niedostatecznym tylko stopniu wykorzystywali te nowe materiały.

Dla prawidłowego ustawienia zagadnienia nowych tworzyw sztucznych, które wymaga natychmiastowej planowej i energicznej akcji na szczeblu PKPG i MPChem konferencja postanowiła:

1. Wystąpić do Przewodniczącego PKPG z prośbą o powołanie do życia Komitetu Koordynacyjnego, którego zadaniem winny być:

- Koordynacja prac między resortami odnośnie stosowania nowych tworzyw.
- Ustalenie wytycznych dla rozbudowy bazy wyrabianych tworzyw zastępczych oraz dla planowego rozwoju produkcji tworzyw nowych.
- Opiniowanie wniosków importowych z dziedziny tworzyw.
- Opracowanie zagadnień normatywnych odnośnie stosowania tworzyw nowych i zastępczych.

2. Wystąpić do MPChem o powołanie w ramach resortu komórki, której zadaniem winno być realizowanie wniosków wynikających z prac konferencji.

Celem należytego wykorzystania obfitych materiałów, których dostarczyły obrady, Konferencja powołuje Komisję pod przewodnictwem dyrektora St. Miernika, prezesa SITPChem, w składzie:

inż. Korngut	— Min. Przem. Materiałów Budowlanych
dr Winogradow	— Instytut Technologii Krzemianów
dr Bursztyn	— Instytut Tworzyw Sztucznych
inż. Barwiński	— Biprochem
inż. Jodko	— Instytut Chemii Ogólnej
inż. Holtorp	— MPChem
inż. Gawecka	— SITPChem.

Zadaniem tej Komisji będzie:

1. Opracowanie materiałów Konferencji celem oddania do druku.

2. Przeanalizowanie i usystematyzowanie zgłoszonych wniosków celem przekazania ich do właściwych władz i instytucji.

Realizacja uchwał Konferencji wymaga czynnego włączenia się do niej całego personelu inżynierjno-technicznego zakładów pracy nie tylko po linii administracyjnej lecz również w drodze zorganizowanego udziału aktywnie techniczno-społecznego SITPChem klubów techniki i racjonalizacji. Winny one we własnym zakresie poprowadzić energiczną działalność propagandową i popularyzacyjną dla szerokiego i stałego stosowania tworzyw zastępczych i nowych.

Konferencja stwierdza, że realizacja podjętych uchwał przyczyni się do zlikwidowania wąskiego gardła na odcinku dostarczenia właściwych tworzyw dla aparatury chemicznej. Osiągnięcie to będzie stanowiło poważny wkład w walkę o wykonanie i przekroczenie zadań planu 6-letniego, wkład w dzieło budowy fundamentów socjalizmu Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej.

*

W związku z Konferencją wydany został staraniem Nacionalnej Organizacji Technicznej i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce album pt. *Nowe tworzywa w budowie aparatury chemicznej* opracowany przez pracowników „Biprochemu”: Pruszyńskiego Stanisława, Zemłę Antoniego i Suchodolskiego Rudolfa oraz pracownika BPP. Wł. Szt. Ziolo Mariana.

Wydawnictwo to powielone dla szybkiego zapełnienia luki w wydawnictwach popularyzujących wiedzę o nowoczesnych tworzywach i lepszym wykorzystaniu tworzyw normalnie stosowanych obejmuje zasadniczo trzy części.

W pierwszej części tworzywa metaliczne (dla których istnieją odnośne normy i dla których wszelkie dane można znaleźć w licznych podręcznikach i kalendarzach technicznych) omówiono raczej pobieżnie, dłużej zatrzymując się nad powłokami metalicznymi, jak powłoki metaliczne, metalizowanie powierzchni, powlekanie galwaniczne, powłoki dyfuzyjne, zanurzeniowe i platerowane.

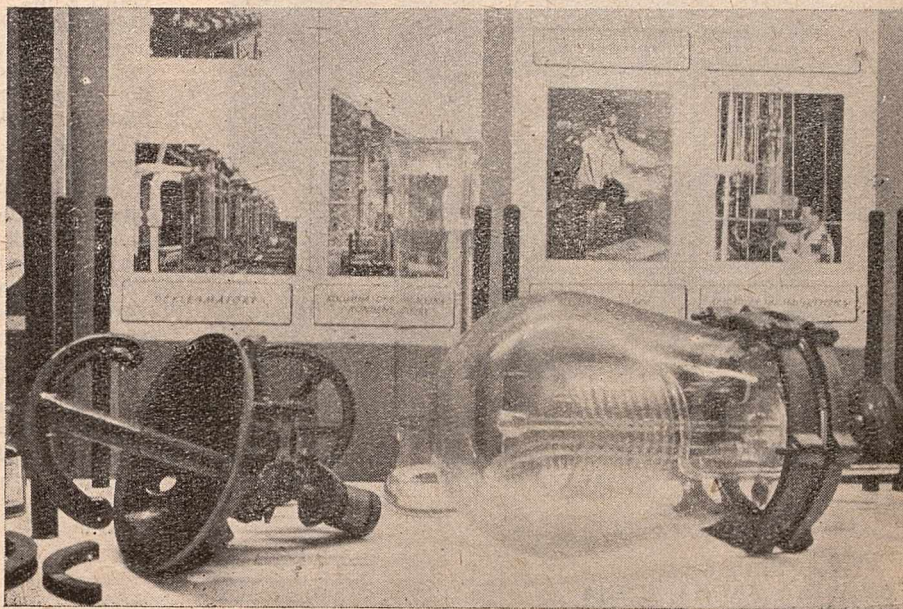
Część druga omawia niemetaliczne tworzywa nieorganiczne z podziałem na tworzywa naturalne, naturalne topione, betony, spoiwa i wyroby ceramiczne. Ze względu na znaczenie, jakie wśród tworzyw naturalnych posiada dla nas występujący w kraju w znacznych ilościach andezyt, omówiono dokładnie jego występowanie, skład chemiczny,

poszczególne jego odmiany, zachowanie w stosunku do kwasów oraz wielorakie zastosowania, zwłaszcza w aparaturze do produkcji HCl , H_2SO_4 i HNO_3 . Poza podkreśleniem licznych zalet andezytu, zwrócono uwagę na jego wady: trudność obróbki i niewielką spoiwość materiału.

Część trzecia wydawnictwa poświęcona jest tworzywom niemetalicznym organicznym z podziałem na naturalne i sztuczne. Własności decydujące o doborze danego tworzywa do określonego celu przedstawione są przejrzysto w postaci tabel. Podano również obszerny materiał rysunkowy dotyczący rozwiązań konstrukcyjnych.

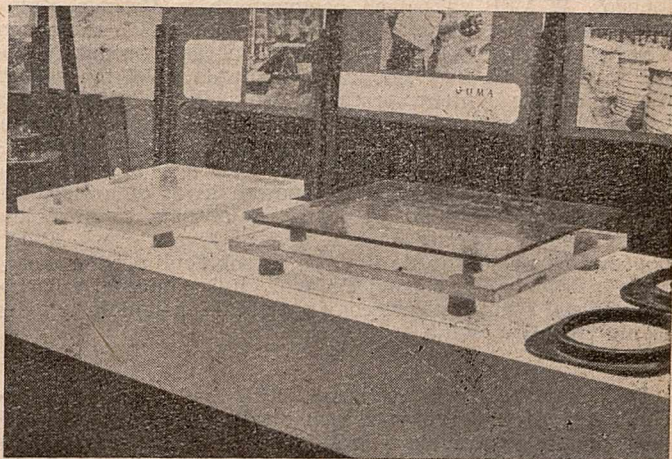
WYSTAWA „NOWE TWORZYWA W BUDOWIE APARATURY CHEMICZNEJ”

Zorganizowana przy wyżej omówionej Konferencji wystawa miała na celu odtworzenie omawianych w referatach możliwości szerokiego stosowania tworzyw naturalnych i sztucznych w budowie aparatury i urządzeń chemicznych. Dziedzina ta dotychczas nie była właściwie doceniana, bądź to na skutek braku danych w biurach konstrukcyjnych i dostępnych dla pracowników przemysłu nowych katalogów tworzyw, bądź też z braku dostatecznej ich popularyzacji, a co za tym idzie i znajomości przez konstruktorów i technologów. Na wystawie zobrazowano również korozję metali i jej skutki często wynikające z nieumiejętnego stoso-

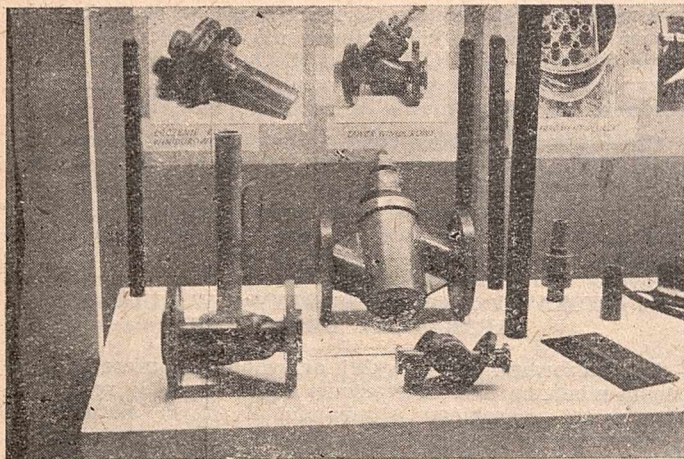


Fot. 1 — Z. lewej — reaktor z polewą szklaną, z prawej — reaktor szklany.

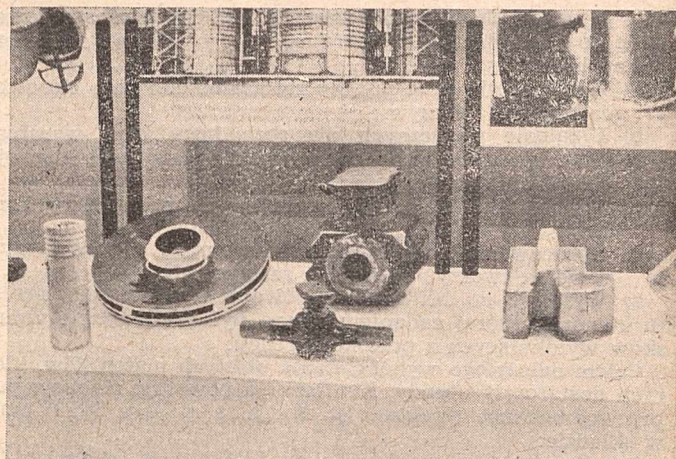
wania tworzyw metalicznych. Wystawa w mocny sposób podkreśliła wielką wagę zagadnienia stosowania nowych tworzyw w zastępstwie deficytowych metali kolorowych i



Fot. 2 — Płyty z polimetakrylanu metylowego — wyrób krajowy.



Fot. 3 — Zawory winidurowe.



Fot. 5 — Armatura kamionkowa.



Fot. 4. — Fragment stoiska korozji.

stali stopowych oraz wyższość techniczną tych nowych materiałów, szczególnie w walce z korozją w przemyśle chemicznym.

Zasadnicze elementy wystawy to:

1. zestawienie literatury w postaci książek i czasopism, instrukcji itp. dotyczących bezpośrednio lub pośrednio zagadnień nowych tworzyw, korozji i jej skutków oraz walki z nią,
2. eksponaty obrazujące korozję (elementy skorodowane), tworzywa naturalne i sztuczne, możliwości ich stosowania (uszeregowane w grupach jako stoiska) oraz w miarę możliwości przyrządy konieczne przy ich stosowaniu,
3. plansze z fotosami przedstawiające urządzenia, elementy aparatów, konstrukcje, wykładziny, powłoki przekonujące widza o wyższości nowych tworzyw i możliwości ich stosowania.

Dalszym zadaniem wystawy jest pokazanie możliwie wszystkich rodzajów nowych tworzyw pod względem formy w jakiej dają się je stosować i gdzie w aparaturze i urządzeniach mogą być użyte oraz dla jakich produkcji w przemyśle chemicznym nadają się.

Pokazano poza tym właściwości tworzywa, jaki metal względnie tworzywo dotąd stosowane można i należy przez nie zastąpić, gdzie obecnie i w jakim stopniu jest ono stosowane, sposób obróbki, łączenia, powlekania itp., co można z tworzywa tego budować: jakie urządzenia, elementy konstrukcyjne, powłoki, wykładziny i dla jakich produkcji.

Po zamknięciu w Warszawie, wystawa będzie kolejno demonstrowana w innych miastach Polski.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Wspaniałe źródło wartościowych wysokotopliwych wosków w NRD stanowią bituminy wyekstrahowane z środkowoniemieckiego węgla brunatnego. Destylacja tych bituminów i ich rafinacja prowadzona jest w fabryce wosku montanowego VEB Völpe dla otrzymania znanego na rynkach zagranicznych wosku montanowego „podwójnie białego”. W VEB zakładach chemicznych w Dreźnie otrzymuje się różne błyszczące woski twarde. W zakładach Völpe otrzymano po raz pierwszy, a obecnie produkuje się już w większych ilościach kwas montanowy. W ten sposób nie na drodze syntezy, przez zwykłą izolację bituminów z węgla brunatnego udało się zastąpić importowane surowce. Techniczny kwas montanowy, związek kompleksowy alifatycznych kwasów karbonowych z przewagą kwasu o C_{28} może w wielu wypadkach zastępować kwas stearynowy, ma duże zastosowanie w kosmetyce i przy otrzymywaniu olejów emarowych. Dalsze uszlachetnianie tego kwasu o p. t. 81–82° doprowadzi na pewno do nowych wysokotopliwych wosków. Przy Instytucie Chemicznej Technologii Organicznej w Dreźnie powstał oddział poświęcony specjalnie badaniom w dziedzinie chemii wosków.

*

Dr Elmar Profft z Magdeburga (NRD) bada stosowanie pochodnych nitrozowych wyższych alkilowanych p-oksyacetofenonów dla zwalczania chorób grzybkowych zbóż (w zastępstwie związków rtęciowych). Dobre działanie wykazuje nitrozo-p-butoksyacetofenon lub jego sól sodowa, nitrozo-p-izoomylooksyacetofenon jest jeszcze skuteczniejszy. Moż-

na je stosować jako mokre lub suche zaprawy do nasion, przy czym jako mokre zaprawy stosuje się łatwo rozpuszczalne sole sodowe. Opatentowano (patent DDR nr 168) sposób otrzymywania tych związków przez działanie estrami kwasu azotowego na wyższe p-alkoksyacetofenony lub ich pochodne w roztworach alkalicznych lub kwaśnych, jak np. w kwasie octowym.

*

Tegoroczne nagrody im. Kossutha otrzymali na Węgrzech następujący naukowcy-chemicy: inż. Vilmos Keilwert — za kierownictwo planowania fabryki penicyliny w Debrecen oraz prof. János Proszk — za badania i syntezę organicznych silikonów.

*

Czechosłowacka produkcja penicyliny pokrywa już całkowicie krajowe potrzeby. Również insulina i streptomycyna produkowane są w ilościach wystarczających na pokrycie miejscowego zapotrzebowania.

*

Wobec coraz szerszego stosowania SO_2 w różnych przemysłach, prasa fachowa niemiecka zwraca uwagę na zagrożenie pracowników skutkiem wdychania powietrza zawierającego dwutlenek siarki przenikający przez szczelności w zbiornikach i przewodach. Stężenie 0,02–0,03 mg SO_2 w litrze powietrza nie jest jeszcze szkodliwe. Stężenie 0,06 mg/l można znosić w ciągu 30 minut. U osób przyzwyczajonych nawet stężenia 0,1–0,12 mg/l mogą jeszcze nie wywoływać podrażnień. Wyższe stężenia powodują uczucie duszności,

kaszle, skurcz strun głosowych i podrażnienie błon śluzowych. Zaburzenia w oddychaniu mogą nawet utrzymywać się przez szereg miesięcy. Cięższe wypadki zatrucia SO_2 są śmiertelne, zwłaszcza u osób uczulonych. Przy ratowaniu zatrutych konieczne jest przeniesienie na świeże powietrze i zastosowanie tlenu. Ponieważ filtry masek ochronnych są przepuszczalne dla SO_2 , drużyny ratownicze winny być wyposażone w aparaty tlenowe.

Wybuchowość substancji polega na tym, że zainicjowane rozerwanie cząsteczki prowadzi do przekształcenia układu atomów w niej i następuje raptowna zmiana stanu skupienia stałego lub ciekłego w stan gazowy z gwałtownym wydzielaniem energii w postaci ciepła. Dlaczego jednak uderzenie o bardzo niewielkiej sile może spowodować tak potężny skutek, np. w wypadku nitrogliceryny? Dr. Bowden z Cambridge wyraził pogląd, że zasadniczą rolę odgrywają tu bardzo drobne pęcherzyki powietrza, w obecności których najdelikatniejsze uderzenie może spowodować eksplozję. Ciepłota 40 g spadający z wysokości zaledwie kilku cm spowoduje wybuch nitrogliceryny, o ile będzie ona zawierała choćby jeden pęcherzyk powietrza o średnicy kilku tysięcznych cm. Siła uderzenia konieczna dla wywołania wybuchu nitrogliceryny kompletnie pozbawionej powietrza będzie 100 do 200 tysięcy razy większa. Jako wynik zupełnie słabego uderzenia w przestrzeni okładowanych pęcherzyków może nastąpić chwilowy wzrost temperatury o 1000°C i więcej. Dla zainicjowania zaś eksplozji wystarczy podniesienie temperatury o 450 – 500°C . Temperatura wytworzona w pęcherzykach zależy od pojemności cieplnej danego gazu. Gdy zastąpić pęcherzyki powietrza przez pęcherzyki metanu — dla zainicjowania eksplozji potrzebna będzie dużo większa siła uderzenia. Teoria pęcherzyków nie tłumaczy jednak wybuchu substancji pod wpływem tarcia. Tutaj postawiono hipotezę, że pocierające się wzajemnie substancje kontaktują jedynie w nielicznych punktach, tzw. „wierzchołkach cząsteczkowych” (molecular summit) i całkowite działanie siły tarcia skupia się na krótki moment tylko w tych izolowanych punktach. Powstają tam bardzo wysokie momentalne temperatury. Wykazano eksperymentalnie, że przy przesuwaniu stali po szkło temperatura w tych gorących punktach przy najwolniejszym przesuwaniu osiąga 580°C . Eksplozję wywołane przez tarcie lub uderzenie nie konieczne muszą być katastrofalne w skutkach, gdyż okresy trwania wzrostu temperatur są rzędu tysięcznych części sekundy, większość z nich zamiera przy powstaniu, a rozmiar zarodka poważnej eksplozji może być dokładnie wyliczony. Poważna reakcja łańcuchowa może powstać wtedy, gdy szybkość wywiązywania ciepła przewyższa szybkość odprowadzania tego ciepła przez otoczenie i gdy efekt mikro może przejść w makro.

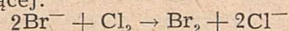
Dodatek emulsji polioctanu winylu do zapraw z cementu portlandzkiego powoduje maksymalną poprawę własności tych zapraw i umożliwia ich wiązanie na powietrzu w normalnych warunkach temperatury i wilgotności. Zaprawy z cementu portlandzkiego bez dodatku wymagają dla uzyskania optymalnych własności wiązania mokrego lub przy zastosowaniu pary wodnej, poza tym wykazują niewielką wytrzymałość na rozerwanie. Zarówno to samorzutne wiązanie, jak poprawa wytrzymałości na rozerwanie oraz lepsza rozciągłość i odporność na uderzenie i korozję sprawiają, że produkt otrzymany przez dodatek polioctanu winylu przewyższa w znacznym stopniu zaprawę z cementu portlandzkiego. Nadaje się on do budowy dróg, podłóg, ścian i sufity, a także na zbiorniki i rurociągi wszędzie tam, gdzie wytrzymałość na rozerwanie posiada specjalne znaczenie. Przy zachowaniu stosunku polioctanu winylu do cementu 0,2 otrzymuje się materiał o optymalnych własnościach fizycznych i nadający się najlepiej do obróbki.

Otrzymano w ilościach eksperymentalnych w czystej postaci trzy nowe izomery: 1, 2, 3-, 1, 2, 4- i 1, 3, 5-trójklorobenzen. Każdy z tych izomerów posiada indywidualną charakterystykę. Badania nad działaniem tych związków na komórki rakotwórcze oraz w charakterze insektycydów wykazały, że rozkład atomów chloru w cząsteczce wpływa na sposób i intensywność działania związku na inne substancje. Spodziewane jest, że te czyste izomery znajdą zastosowanie w agrotechnice i przemyśle tam, gdzie nie można stosować mieszanin izomerów, np. w różnych herbicydach i hormonach roślinnych, gdzie pozycja atomu chloru w czą-

steczce ma zdecydowany wpływ na własności toksyczne. Będą się one również nadawały w charakterze rozpuszczalników przy syntezie barwników, produkcji mydeł bakterio-bójczych, chemikaliów fotograficznych i garbarskich.

Wyprodukowane pierwotnie dla przemysłu akumulatorów porowate tworzywo „Porvic” może być z powodzeniem stosowane w przemyśle chemicznym do sączenia. Jest to porowate polichlorek winylu. Otrzymuje się przez zmieszanie około 6 cz. dokładnie sproszkowanego krochmalu ryżowego z 1 cz. polichloroku winylu i z rozpuszczalnikami, jak izoforon czy dwumetylocykloheksanem. Po ca dwugodzinnym mieszanin w specjalnym aparacie, wytłacza się w prasie arkusze plastiku. Rozpuszczalnik jest regenerowany, a krochmal — usuwany za pomocą rozcieńczonego gorącego H_2SO_4 — pozostawia regularne pory. Zhydrolizowany krochmal może znaleźć zastosowanie przy produkcji glukozy. Zwykle stopień porowatości materiału wynosi 85%, wielkość porów może być regulowana przez stopień sproszkowania krochmalu. Normalnie są to pory okrągłe o średnicy ca $0,015$ mm, w odstępach $0,001$ mm. Arkusze grubości $0,75$ mm odznaczają się bardzo równomierną porowatością i nadają się do odsączania cząstek większych od 1 mikrona. Dzięki równomierności materiału unika się normalnych trudności sączenia powodowanych przez nierówny rozdział strumienia cieczy i zatykanie sączka przez cząstki przenikające do większych porów. Taki porowaty materiał można oczywiście otrzymywać i z innych tworzyw, jednak polichlorek winylu nadaje się najlepiej ze względu na swą wytrzymałość i odporność chemiczną. Na ogół stosuje się go w tym wypadku bez plastyfikatorów.

W wodzie morskiej udało się dotychczas stwierdzić i mniej więcej dokładnie oznaczyć ilościowo obecność 49 pierwiastków. Jeśli występują w niej jeszcze inne to w ilościach niedostępnych dla znanych obecnie metod analitycznych. Wydobywanie z wody morskiej chlorku sodu (występującego w ilości 3% wagowych) jest powszechnie znane i stosowane w wielu krajach na drodze odparowania za pomocą promieni słonecznych w płytkich zbiornikach. Obserwacje w różnych miejscach kuli ziemskiej wykazały, że można podwyższyć wydajność otrzymywanej przez odparowanie soli o 20 – 40% przez dodatek do wody określonych barwników, które wmagają absorpcję padających promieni słonecznych w postaci użytecznego ciepła, a obniżają ilość promieni odbijanych od dna. Niektóre rośliny i zwierzęta morskie posiadają zdolność kumulowania w swym organizmie występujących w wodzie morskiej pierwiastków, jak węgiel, azot, potas, fosfor i inne. Szereg np. wodorostów stosowano w postaci nawozów, lub jako źródło potasu do produkcji mydeł. Z wodorostów również ostatnio otrzymuje się jod. W okolicach Zatoki Meksykańskiej wapno otrzymywane jest przez spalanie muszeł ostrzyg występujących masowo przy brzegach. Oprócz chlorku sodu na skalę techniczną eksploatuje się występujący w wodzie morskiej magnez i brom. Brom występuje w ilości 1 jonu bromkowego na 600 jonów chlorkowych. Otrzymywany jest przez zakwaszanie wody morskiej i dodatek chloru w reakcji następującej:



Wytrącony w ten sposób brom usuwany jest z wody w wieżach desorpcyjnych, przez które przedmuchuje się powietrze. Z powietrza brom absorbowany jest przez roztwór węglanu sodu, z którego można go łatwo regenerować. Magnez występuje w morzach przeciętnie w ilości 1 jonu magnezowego na 9 jonów sodowych. Dzięki temu, że wodorotlenek magnezu jest znacznie mniej rozpuszczalny niż wodorotlenek wapnia, można otrzymać magnez z wody morskiej przez dodatek wapna: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}^{++} \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{Mg}(\text{OH})_2$

Strącony wodorotlenek magnezu jest po odstaniu zagęszczany i sączony. Bardzo pomysłowa metoda polega na stosowaniu dolomitu składającego się z węglanów magnezu i wapnia w prawie równym stosunku cząsteczkowym. Wyprążony dolomit (mieszanina wapnia i magnezu) dodaje się we właściwym stosunku do wody morskiej. Wapno zostaje zużyte na strącenie jonów magnezowych, a produkt ostateczny będzie zawierał magnez z wody morskiej i z dolomitu w przybliżeniu w stosunku 1:1. Przy zastosowaniu dolomitu zamiast wapnia wydajność magnezu jest prawie dwukrotna. Wg ostatnich analiz woda morska zawiera złoto w ilości 1 cz. wagowej na 109 cz. wody. Jakkolwiek istnieje wodorosty stężające je tysiącokrotnie, nie wydaje się, aby możliwa była ekonomiczna eksploatacja tego pierwiastka z mórz.

Nadesłane książki

J. Obrąpalski — *Gospodarka energetyczna*. PWT Warszawa 1953, str. 339. Cena zł 31.—

Książka obejmuje całość gospodarki energetycznej, zarówno w energetyce zawodowej (elektrownie ciepłowne i wodne oraz ciepłownie), jak i w energetyce przemysłowej. Szerzej została potraktowana gospodarka elektryczna w oparciu o jej współczesne tendencje rozwojowe. Książka przeznaczona jest dla inżynierów energetyków oraz dla studentów ostatniego roku oddziałów energetycznych na wyższych uczelniach technicznych.

W. Olczakowski — *Zmiękczenie wody w wymiennikach sodowych*. PWT Warszawa 1953, str. 50. Cena zł 2.80

W broszurze podano wskazówki dotyczące obsługi instalacji służących do zmiękczenia wody metodą permutytową. Praca jest przeznaczona dla personelu laboratoryjnego oraz techników zatrudnionych w zakładach stosujących wymioną metodę zmiękczenia wody.

I. B. Rapaport (tłum. z rosyjskiego W. Kaczerowski) — *Syntetyczne paliwa ciekłe*. PWT Warszawa 1953, str. 285. Cena zł 19.50

W książce podano podstawy chemii i technologii syntezy paliw ciekłych z tlenku węgla i wodoru. Omówiono wpływ kontaktów, temperatury, ciśnienia, składu gazu i stopnia czystości gazu na przebieg syntezy. Podano również charakterystykę otrzymywanych produktów i metody dalszego przerobu. Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników zatrudnionych w przemyśle naftowym oraz dla studentów specjalizujących się w dziedzinie paliw ciekłych.

R. Houwink (tłum. zbiorowe z angielskiego) — *Elastomer i Plastomer*. Tom I PWT Warszawa 1953, str. 476. Cena zł 47.—

Książka stanowi tom I trzytomowej pracy i zawiera zbiór wiadomości teoretycznych dotyczących związków wielkocząsteczkowych z uwzględnieniem termodynamiki, kinetyki i mechanizmu polimeracji. Poza tym omówiono w niej budowę polimerów w powiązaniu z ich własnościami mechanicznymi i elektrycznymi jak również podstawowe metody przerobu tworzyw sztucznych i sposobu ich plastyfikacji. Książka przeznaczona jest dla magistrów i inżynierów chemików zatrudnionych przy produkcji tworzyw sztucznych oraz studentów specjalizujących się w dziedzinie związków wielkocząsteczkowych.

A. Chwała — *Pomocnicze środki chemiczne w przemyśle włókienniczym*. PWT Warszawa 1953, str. 329. Cena zł 41.—

W książce omówiono budowę chemiczną i własności środków pomocniczych używanych w procesach obróbki i uszlachetniania wyrobów włókienniczych. Równocześnie wyjaśniono mechanizm współdziałania tych środków z włóknami. Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników oraz dla osób specjalizujących się w przemyśle włókienniczym.

Z. Jardel i P. Szarski — *Racjonalne stosowanie i znakowanie opakowań*. PWT Warszawa 1953, str. 366. Cena zł 30.—

W pracy omówiono racjonalne konstrukcje najczęściej stosowanych opakowań, opisy użytkowania i znakowania opakowań oraz sposoby transportu i składowania towarów opakowanych. Praca przeznaczona jest dla pracowników społeczniego handlu, transportu i przemysłu.

W. Drozd i E. Gąsior — *Fosforanowanie ochronne*. PWT Warszawa 1953, str. 35. Cena zł 2.50

W książce omówiono czynności przygotowawcze, metody fosforanowania, skład i przebieg analizy stosowanych kapieli oraz własności i sposoby badania otrzymywanych powłok. Książka przeznaczona jest do użytku wykwalifikowanych robotników, mistrzów i techników.

Z. Klonowski i M. Knopf — *Malowanie rdzochronne*. PWT Warszawa 1953, str. 95. Cena zł 6.20

W książce podano teoretyczne podstawy procesu rdzewienia, znaczenie malarskiej ochrony tworzyw pod względem gospodarczym oraz recepturę rdzochronnych farb olejnych i ich ocenę, omówiono metody dotyczące przygotowania powierzchni pod wymalowanie rdzochronne i wykonywanie robót malarskich, podano również opis kontroli wykonywanych zabiegów. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników, mistrzów malarskich i techników zatrudnionych we wszystkich gałęziach przemysłu.

A. Dobrowolski — *Chemia i technologia laków i pigmentów*. PWT Warszawa 1953, str. 328. Cena zł 31.—

W książce omówiono teoretyczne podstawy i technologię wytwarzania laków i pigmentów oraz własności i praktyczne ich zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Podano również recepturę fabryczną wytwarzania niektórych laków i pigmentów. Praca przeznaczona jest dla inżynierów i techników zatrudnionych w przemyśle barwników oraz dla studentów. Mogą z niej również korzystać fachowcy zatrudnieni w przemysłach pokrewnych.

W. G. Chomiakow, W. P. Maszowiec i Ł. Ł. Kuzmin (tłum. z rosyjskiego J. Wojtowicz i M. Wojtowicz) — *Technologia przemysłu elektrochemicznego*. PWT Warszawa 1953, str. 580. Cena zł 54.—

Książka jest ogólnym wykładem technologii przemysłu elektrochemicznego. W pierwszej części książki podana jest technologia chemicznych źródeł energii elektrycznej — ogniw galwanicznych, akumulatorów kwasowych i zasadowych. Druga część książki poświęcona jest procesom elektrochemicznym technologii elektrochemicznego otrzymywania wodoru i tlenu, chloru i ługów a także produktów utleniania i redukcji. W części trzeciej książki rozpatrzono zagadnienia elektrometalurgii i galwanotechniki. Książka przeznaczona jest dla inżynierów zatrudnionych w zakładach elektrochemicznych, mogą z niej także korzystać studenci uczelni chemiczno-technologicznych jak również studenci wyższych szkół metalurgicznych.

KOMUNIKAT

Wydział III Polskiej Akademii Nauk organizuje w dniach od 23 — 25 września 1953 r. w Gliwicach Zjazd poświęcony problemom chemicznej przeróbki węgla, na którym zostaną wygłoszone następujące referaty:

1. Referat wstępny — przedstawiciela Rządu.
2. „Podstawy surowcowe przemysłu chemicznej przeróbki węgla” — Prof. Mgr inż. B. Krupiński
3. „Warunki i perspektywy rozwoju przemysłu koksowniczego” — Prof. Dr J. Salcewicz.
4. „Węglpochodne z koksovania i półkoksovania węgla jako baza surowcowa kluczowych dziedzin przemysłu chemicznego” — Mgr inż. M. Wnęk.
5. „Wytłewanie węgla kamiennego i brunatnego” — Prof. Dr B. Roga.
6. „Wytwarzanie gazu i kierunki jego racjonalnego zużycia jako surowca chemicznego” — Mgr inż. J. Kłosiński.
7. „Zagadnienie wielkiej syntezy węglowodorów na tle potrzeb gospodarki narodowej” — Prof. Dr Z. Tomasiak.
8. „Kierunki i zadania w zakresie projektowania i konstruowania urządzeń chemicznej przeróbki węgla” — Mgr inż. A. Szpilewicz.

III. CHEMIA ORGANICZNA

157 W 547.512:547.26:546.183.121 25 — 5,53

Słobodin JA. M., Szochor I. N.: **Działanie PCl_3 i PBr_3 na metylocyklopropylokarbinol.** „Diejstwie PCl_3 i PBr_3 na metylocyklopropylokarbinol”. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 208; B 5, 7 str., 1 tab., 18 poz. bibl. — Zbadano produkty reakcji między PBr_3 i PCl_3 a metylocyklopropylokarbinolem. Zsyntetyzowano winylocyklopropan i cję odszczepienia HCl od -chloroetylocyklopropanu. cję odszczepienia HCl od -chloroetylocyklopropanu.

158 W 547.787.3:547.299:547.789 25 — 5,53

Eurje S. I., Gacienko L. G. (Wsiesojuznyj nauczno-issledowat. inst. picnicillina i drugih antibiotikow i Inst. biologicz. i medicinsk. chim. AN SSSR): **Reakcja azlaktonów (oksazononów) z kwasem tiooctowym.** „Reakcja azlaktonów (oksazononów) s tiuksusnoj kisłotoj”. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 262; B5, 3 str., 8 poz. bibl. — Kwas tiooctowy reaguje z 2-fenyl-4-benzyliden-5-oksazononem nie w miejscu wiązania podwójnego C = C, lecz w pierścieniu azlaktonowym, przy czym otrzymuje się odpowiednie pochodne tiazolonowe. Kwas tiooctowy reaguje z 2-fenyl-4-izopropyliden-5-oksazononem w miejscu podwójnego wiązania C = C.

159 W 547.253.4:547.672.2 25 — 5,53

Michajłow B. M., Bronowickaja W. P. (Inst. obszczej i eksperyment. patologii Akad. medyczn. nauk. SSSR). **Syntezy związków policyklicznych. XVI. Otrzymywanie mezo-pochodnych antracenu za pomocą związków litowo-organicznych.** „Sintezy policykliczeskich sojedinenij. XVI. Poluczenie mezo-proizwodnych antraciena s pomoszczju litijorganicznych sojedinenij”. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 1, stycz. 52, s. 157; B5, 5 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Zbadano reakcje między mezo-chlorowcopochodnymi antracenu a n-butylikiem i fenylkiem litu, prowadzące do utworzenia się organicznych związków litu szeregu antracenu. Organiczne pochodne litu szeregu antracenu są względnie trwałe w środowisku eterowym.

160 W 547.314.2:547.824 25 — 5,53

Nazarow I. N., Wartanian S. A. (Inst. organiczeskoj chemii AN SSSR): **Pochodne acetyleny. 125. Syntezy w oparciu o dwuwinyloacetylen. Przemiany 2-metylo-4-winyloetynylo piranolu.** „Proizwodnyje acetilena. 125. Sintezy na osnovia diwinił acetilena”. *Priewraszczenija 2-metil-4-winiłetilnił-4-piranolu*. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 21, Nr 2, luty 51, s. 374; B5, 8 str., 19 poz. bibl. — Otrzymano 2-metylo-4-winyloetynylo-4-piranol działając magnezobromo-winyloacetylenem na 2-metylotetrahydro-4-piron. Otrzymany związek poddany odwodnieniu przy pomocy 60% kwasu siarkowego tworzy odpowiedni dien-in. Ten związek z kolei uwadnia się w wodnych roztworach metanolu, dając odpowiedni dienon. Pod działaniem metylaminy lub amoniaku otrzymuje się z dobrą wydajnością dwupierścieniowe γ -piperydony. Poddane kondensacji z acetylenem lub winyloacetylenem, tworzą odpowiednie piperydole. Działając fenylolitem na piperydon otrzymuje się odpowiedni fenylpiperydol. Otrzymane związki nienasycone poddano uwodornieniu i otrzymano odpowiednie związki nasycone.

161 W 542.941:547.564.4.07:669.71.24 25 — 5,53

Evdokimoff V. (Roma, Instituto Superiore di Sanità): **Redukcje przy pomocy stopu Al-Ni. Zastosowanie do syntezy norefedryny i innych amin farmakologicznie czynnych.** „Riduzioni con lega Ni-Al. Applicazioni alla sintesi della norefedrina e di altre ammine farmacologicamente attive”. *Gazz. chim. ital.* t. 81, Nr 8—9, sierpn. wrzes. 51, s. 725; B5, 10 str., 1 tabl., 23 poz. bibl. — Za-

stosowano redukcję stopem Ni-Al do całego szeregu kwasów oksazonodwusulfonowych, monofenylohydrazonów, α -dwuketorów, α -izonitrozoketonów i monofenilo-hydrazonów trójketonów. W większości przypadków otrzymano oczekiwane aminy, względnie hydroksyaminy. Stwierdzono, że wszystkie otrzymane hydroksyaminy posiadają konfigurację cis. M. innymi otrzymano z izonitrozopropiofenonu d,l-norefedrynę. Otrzymane związki zidentyfikowano.

162 W 542.952.1:547.458.2 25 — 5,53

Gachokidze A. M., Gwielkuaszwilli I. A. (Tbilisskij pedagogicz. inst. im. A. Puszkina): **Izomeryzacja dwucukrów. I. Izomeryzacja glukozydo-3-glukozy.** „Izomierizacija disacharidow. I. Izomierizacija glukozydo-3-glukozy”. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 1, stycz. 52, s. 143; B5, 3,5 str., 4 poz. bibl. — Przy wytrząsaniu roztworu acetylenowej glukozydo-3-glukozy w chloroformie z askanitem otrzymuje się glukozydo-3-mannozę. Utlenienie soli wapniowej kwasu glukozydo-3-mannowego nadtlaniem wodoru powoduje tworzenie się glukozydo-2-d-arabinozy.

163 W 547.458.2:542.952.1 25 — 5,53

Gachokidze A. M., Kabiaszwili Je. G. (Laborat. Chimi. Tbilisskowskoj pedagogicz. inst. im. A. Puszkina): **Izomeryzacja dwucukrów. II. Izomeryzacja galaktozydo-3-glukozy.** „Izomierizacija disacharidow. II. Izomierizacija galaktozydo-3-glukozy”. *Ż. obszcz. Chim.*, M. Moskwa-Leningrad, mies., t. 22, Nr 2, luty 52, s. 244; B5, 3,5 str., 3 poz. bibl. — Przez wytrząsanie chloroformowego roztworu acetylenowej galaktozydo-3-glukozy z askanitem tworzy się galaktozydo-3-mannozę. Utlenienie soli wapniowej kwasu galaktozydo-3-mannowego daje galaktozydo-2-d-arabinozę.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

164 W 545.15:546.86.04 25 — 5,53

Flaschka H. i Jakobljewich H. (Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz): **Zastosowanie tioacetamidu w analizie ilościowej. I. Oznaczanie antymonu.** „Die Verwendung von Thioacetamid in der quantitativen Analyse. I. Die Bestimmung des Antimons”. *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), Amsterdam, t. 4, Nr 3, czerw. 50, s. 247; B 5, 8,5 str., 7 tab., 13 poz. bibl. — Podano sposób ilościowego oznaczania antymonu przez strącanie siarczku antymonowego tioacetamidem.

165 W 545.13:546.77.04 25 — 5,53

Flaschka H. i Jakobljewich H. (Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz): **Zastosowanie tioacetamidu w analizie ilościowej. III. Oznaczanie molibdenu.** „Die Verwendung von Thioacetamid in der quantitativen Analyse. III. Die Bestimmung von Molybdän”. *Anal. Chim. Acta* (Amsterdam) t. 4, Nr 4, sierpn. 50, s. 316; B 5, 4 str., 2 tab. — Podano sposób ilościowego oznaczania molibdenu tioacetamidem.

166 W 545.24:546.491.04 25 — 5,53

Burriel-Marti F., Lucena-Conde F. (Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science, Madrid, Spain): **Nowa objętościowa, strącaniowa metoda oznaczania soli rtęciowych.** „New determination of mercurous salts by volumetric precipitation”. *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), Amsterdam, t. 4, Nr 4, sierpn. 50, s. 344; B 5, 6,5 str., 2 tab., 4 poz. bibl. — Opracowano metodę oznaczania soli rtęciowych przez miareczkowanie roztworem rtęcio-rodanku potasowego ($K_2H_4(SCN)_2$) wobec soli żelazowych jako wskaźnika.

Chemia Analityczna

167 G 545.37:546.268.5 25 — 5,53

Parida R. N., Aditya S., Prasad B. (Ravenshaw College, Cuttack): **Potencjometryczne oznaczanie rodanków w roztworze**. „Potentiometric estimation of thioacyanates in solution“. J. Indian chem. Soc., Calcutta, mies., t. 29, Nr 5, maj 52, s. 377; B 5, 2,5 str., 2 wykr., 5 poz. bibl. — Opis sposobu sporządzania elektrody Ag/AgCNS umożliwiającej potencjometryczne miareczkowanie rodanków srebrem także w obecności chlorków i innych soli.

168 W 545.13:546.621.04:546.72.04:661.183.38 25 — 5,53

Teicher H., Gordon L. (Syracuse University, Syracuse, N. Y.): **Oddzielanie żelaza (III) od glinu**. „Separation of iron (III) from aluminum“. Anal. Chem., t. 23, Nr 6, czerw. 51, s. 930; A 4, 1,5 str., 3 tabl., 8 poz. bibl. — Zastosowanie kolumny z odpowiednią żywicą jonitową (Amberlit IRA-400A) umożliwia całkowite oddzielenie żelaza (w ilościach do 2 mg) od glinu (w ilościach do 80 g) w objętości 25 ml. Glin oznaczano następnie wagowo.

169 G 545.223:547.722 25 — 5,53

Viswanthan A., Suryaraman M. G. (Madras Christian College, Tamburam): **O jodometrycznym oznaczaniu dwuwartościowego żelaza**. „On the iodometric estimation of bivalent iron“. J. Indian chem. Soc., Calcutta, mies., t. 29, Nr 6, czerw. 52, s. 463; B 5, 2 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Sole żelaza dwu- i trójwartościowego tworzą kompleksy z kwasem wersenowym (etylenodwumianoczerooctowym) oraz z polifosforanem sodu (handlowy preparat „Sodium polyphos“ $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$). Kompleks soli żelazawych daje się miareczkować jodometrycznie.

170 G 547.491.8:547.461.2 25 — 5,53

Steele J. R., Glover J. H., Hodgson H. W.: **Objętościowe oznaczenie melaminy jako szczawianu**. „The volumetric determination of melamine as oxalate“. J. appl. Chem. London, mies., t. 2, Nr 6, czerw. 52, s. 296; A 4, 2 str., 2 tab., 5 poz. bibl. — Dodatek wodnego roztworu melaminy do 20% roztworu kwasu szczawiowego w etanolu daje krystaliczny osad szczawianu melaminy. Odsączony i osuszony osad rozpuszcza się w kwasie i miareczkuje nadmanganianem. Małe ilości związków cyjanowych, zbliżonych do melaminy mają tylko nieznaczny wpływ na oznaczenie.

171 545.81:547.823.04 25 — 5,53

Wollish E. G., Kuhn G. P., Price R. T. (Products Control Laboratory, Hoffmann - La Roche, Inc., Nutley N. Y.): **Kolorymetryczne oznaczenie betapirydylokarbinolu**. „Colorimetric determination of beta-pyridylcarbinol“. Anal. Chem., t. 21, Nr 11, list. 49, s. 1412; A 4, 3 str., 1 rys., 5 wykr., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Szybka kolorymetryczna metoda oznaczania β -pirydylokarbinolu, opracowana dla celów badania klinicznego. Betapirydylokarbinol reaguje w kwaśnym środowisku z bromocyjanem i p-aminoacetofenonem dając purpurowe zabarwienie, którego absorpcja światła jest największa dla fali o długości 560 milimikronów. Umożliwia to pomiar fotometryczny.

VIII. INŻYNIERIA

172 W 662.747:661.961.11:662.667 25 — 5,53

Wright C. C., Barclay K. M. (The Pennsylvania State College, State College, Pa., Mitchell R. F. The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada, Ltd., Trail, B. C.): **Otrzymywanie wodoru i gazu do syntezy przez zgazowanie paliwa stałego przy użyciu tlenu**. „Production of hydrogen and synthesis gas by the oxygen gasification of solid fuel.“ Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 40, Nr 4, kw. 48, s. 592; A 4, 8,5 str., 5 rys., 1 fot., 9 tab., 19 poz. bibl. — Porównano w skali fabrycznej procesy zgazowania antracytu i koksów przy użyciu pary wodnej i powietrza oraz pary wodnej i tlenu. Zaletą ostatniej metody jest parokrotnie większa wydajność z generatora oraz możliwość otrzymywania z antracytu gazu o składzie zbliżonym do stosowanego do syntezy. Zgazowanie przy użyciu tlenu można po dokonaniu małych przeróbek prowadzić w generatorach stosowanych do zgazowania przy użyciu powietrza.

IX. APARATURA

IX. A Aparatura laboratoryjna

173 W 535.322.4:545.82 25 — 5,53

Miller E. C., Crawford F. W., Simmons B. J. (Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla.): **Refraktometr różnicowy dla kontroli procesu**. „A differential refractometer for process control.“ Anal. Chem., t. 24, Nr 7, lip. 52, s. 1087; A 4, 3 str., 3 fot., 3 rys., 5 poz. bibl. Schemat i opis refraktometru umożliwiającego pomiar różnicy między współczynnikami załamania dwu strumieni cieczy lub gazu. Aparat posiada wyrównywacz temperatury i ciśnienia dla obu strumieni płynu. Pomiar przeprowadzany jest w sposób ciągły z dokładnością dochodzącą do 0,000001 jednostki współczynnika załamania, jeżeli cała rozpiętość skali obejmuje 0,01 jednostki.

174 W 536.421/422.08 25 — 5,53

Hippenmeyer F. (Die Kantonsapothek, Zürich): **Nowy aparat do oznaczania punktu topnienia i sublimacji w skali mikro**. „Ein neuer Mikroschmelzpunktbestimmungs und Sublimationsapparat.“ Mikrochemie, t. 39, Nr 4, sierp. 52, s. 401; 5,5 str., 3 rys., 1 poz. bibl. — Opisano aparat do mikro-oznaczania punktu topnienia i sublimacji, składający się z płytki metalowej odpowiednio izolowanej i ogrzewanej elektrycznie. Substancję obserwuje się za pomocą mikroskopu, dającego się obracać na podstawie półkulistej; ciepło jest przenoszone do zbiornika termometru przez stop Wooda. Szybkość ogrzewania można regulować w szerokim zakresie temperatur; po osiągnięciu żądanej temperatury dźwięczy sygnał akustyczny. Przyrząd nadaje się do wykonywania analiz kontrolnych.

175 W 542.67:545.83 25 — 5,53

Tieodorowicz I. L. (Taszkientskij medicinskij institut): **Samoodczywiająca kapilara w półmikroanalizie**. „Samootsawajuszczij kapillar dla polumikroanaliza“. Zawod Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 9, sierp. 50, s. 1132; B5, 0,5 str., 1 rys. — Sączenie przeprowadza się za pomocą gilzy, przygotowanej z bibuły filtracyjnej, którą umieszcza się na rozszerzeniu kapilary. Kapilara przesącza 10 ml płynu w ciągu 2 minut.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci **kart dokumentacyjnych** wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G“ — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.



KONWERSATORIUM ANALIZY SPEKTRALNEJ

W Zakładzie Chemii Nieograniczonej Uniwersytetu Warszawskiego w I semestrze roku akademickiego 1953/54 czynne będzie konwersatorium analizy spektralnej, na którym omawiane będą zagadnienia związane z analizą emisyjną.

Zebrania odbywać się będą raz na cztery tygodnie we wtorki o godz. 10 w Sali nr 141, Gmach Chemii U. W., Pasteura 1.

Przewidziane są następujące referaty:

- 1) 20.X.1953 r. a) mgr inż. I. Majchrowa „Typy urządzeń do wzbudzania emisji ze szczególnym uwzględnieniem łuku przerywanego prądu stałego i łuku wzbudzonego prądu zmiennego“.
b) mgr inż. J. Pijałkowski „Zastosowanie łuku prądu zmiennego do analizy ilościowej stopów lekkich“.
- 2) 17.XI.1953 r. a) dr J. Głogoczewski „Obecny stan analizy technicznej spektrograficznej“.
b) S. Skalska „Metoda mikrofotometrowania szerokości linii“.
- 3) 15.XII.1953 r. a) mgr Z. Walenczak „Spektralna analiza w badaniach biogeochemicznych“.
b) mgr F. Szumlas „Niektóre problemy spektralnej analizy proszków skalnych“.
- 4) 12.I.1954 r. a) mgr J. Świętosławska „Statystyczna ocena błędów i jej zastosowanie w technice analizy spektralnej“ (I)
b) mgr inż. J. Czakow „Produkcja elektrod węglowych spektralnie czystych“.
- 5) 9.II.1954 r. a) mgr J. Świętosławska „Statystyczna ocena błędów i jej zastosowanie w technice analizy spektralnej“ (II).
b) H. Pawłowska „Oznaczanie alkali w szkłe metodą fotometrii płomieniowej“.

SPIS TREŚCI PRZECŁĄDU TECHNICZNEGO Nr 7/53

Przegląd Techniczny — organ główny Naczelnej Organizacji Technicznej Nr 7/53 — poświęcony instytutom naukowo-badawczym — zawiera następujące artykuły:

- Wzmoczoną walką o planowy postęp techniczny uczymy się święto lipcowe.
- Postęp techniczny a instytuty naukowo-badawcze w ZSRR — inż. L. Taniewski.
- Radzieckie instytuty przemysłu maszynowego — Prof. inż. W. Biernawski.
- Z doświadczeń organizacji instytutów naukowo-badawczych w Polsce i planowanie ich pracy — J. Halwic.
- Rozwój i współpraca Instytutu Elektrotechniki z przemysłem — prof. inż. J. Lando.

- Współpraca Instytutu Włókiennictwa z przemysłem — inż. B. Czekaluk.
- Uwagi o działalności instytutów z ZM „Ursus“ — inż. J. Tymowski.

Bibliografia

Instytuty naukowo-badawcze resortów gospodarczych.
Wolna Trybuna — O ściślejsze powiązanie treści czasopism technicznych z biuletynami instytutów (t).

Sprawy organizacyjne NOT i stowarzyszeń (pełny tekst uchwały Prezydium Rządu z dnia 30 maja br. w sprawie pogłębienia współpracy organów administracji gospodarczej ze stowarzyszeniami naukowo-technicznymi zrzeszonymi w NOT).

Wśród książek i wydawnictw. Kronika.

Biuletyn CINDT. Przegląd Dokumentacyjny CINDT.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BŁESZYŃSKI T.: Spawanie szyn termitem. 1953, s. 44, zł 3.—
- CHOMIAKOW W. G., MASZOWIEC W. P., KUŹMIN Ł. Ł.: **Technologia przemysłu elektrotechnicznego.** Tłum. z ros. J. Wojtowiec. 1953, s. 580, zł 54.— (w oprawie)
- CHUDYCH M.: Remont części krosien. Tłum. z ros. O. Nowicz. 1953, s. 188, zł 11.60
- DIEJEW W. M.: **Moje doświadczenia przy wykonywaniu robót ciesielskich.** Tłum. z ros. A. Zboiński. 1953, s. 34, zł 2.—
- DOBROWOLSKI A.: **Chemia i technologia laków i pigmentów.** 1953, s. 323, zł 31.—
- DOBROWOLSKI Z.: **Spawalnictwo.** Wyd. 2. 1953, s. 404, zł 22.— (w oprawie)
- DRINBERG A. J.: **Technologia substancji błonotwórczych. Żywiec naturalne i syntetyczne. Pokosty, lakiery i farby.** Tłum. z ros. W. Gajewski i E. Górecki. 1953, s. 604, zł 64.20 (w oprawie)
- DROZD W., GASIOR E.: **Fosforowanie ochronne.** 1953, s. 36, zł 2.50
- DURRER R.: **Przeróbka hutnicza rud żelaza oprócz przeróbki w wielkim piecu na koksie.** 1953, s. 148, zł 10.50
- GILEWICZ A.: **Technika ochrony pracy przy robotach drogowych.** 1953, s. 80, zł 5.40
- GÓRKA H.: **Pluczka wiertnicza.** 1953, s. 44, zł 3.—
- HOLTORP J.: **Bezpieczeństwo pracy zalewaczy i wybijaczy w odlewniach żeliwa.** 1953, s. 40, zł 2.50
- JASTRZEBSKI R.: **Przesiewanie węgla i przesiewacze.** 1953, s. 79, zł 5.—
- KĘPA J., ŁOŚKIEWICZ W.: **Urządzenie i obsługa walcowni-zgniatacza.** 1953, s. 159, zł 9.50
- KŁONOWSKI Z., KNOPF M.: **Malowanie rdzochronne.** 1953, s. 96, zł 6.20
- KORECKI Z., NIEĆ W., REGULSKI W.: **Kombajny węglowe typu Donbass.** 1953, s. 120, zł 8.40
- KOZACZENKO W. S., SZAPIRO I. S.: **Wykonywanie robót murowych sposobem I. S. Kowalowa.** Tłum. z ros. A. Zboiński. 1953, s. 44, zł 2.50
- ŁUKASZEK J.: **Poradnik tokarza-metalowca.** 1953, s. 316, zł 25.20 (w oprawie)
- SAWICKI T.: **Organizacja kontroli technicznej w zakładach przemysłu metalowego.** 1953, s. 204, zł 17.20
- SIECH R., ANTONIAK M., BOCZKOWSKI D.: **Błędy tkackie w tkaninach wełnianych.** 1953, s. 63, zł 4.50
- SKIBNIEWSKI J.: **Zarys technologii gorzelnictwa melasowego.** 1953, s. 103, zł 7.30
- SKIENDZIELEWSKI J.: **Suszenie tytoniu.** 1953, s. 95, zł 5.10
- SKONIECZNY M.: **Elektryczne przyrządy pomiarowe.** Wskazówki właściwego użytkowania. 1953, s. 100, zł 5.50
- SKOWRON L.: **Przenośniki zgrzeblowe.** 1953, s. 76, zł 4.50
- SIWCOW A. N.: **Wstępna obróbka włókien lękowych.** Tłum. z ros. zespół. 1953, s. 510, zł 43.— (w oprawie)
- SMARZYŃSKI E.: **Stolarka młyńska.** 1953, s. 84, zł 5.30
- STANKIEWICZ M., CHROMIK J.: **Wytapianie stali w piecach martenowskich** 1953, s. 196, zł 12.—
- Technika nagrywania i odtwarzania dźwięków.** Praca zbiorowa pod red. I. Maleckiego, 1953, s. 427, zł 38.50 (w oprawie)
- WITKOWSKI J.: **Szkicowanie techniczne.** 1953, s. 67, zł 3.50
- WOLK R.: **Planowanie zużycia narzędzi.** 1953, s. 200, zł 21.30 (w oprawie)
- ZASADA M.: **Bardo nicielnicowe.** 1953, s. 35, zł 2.50
- ZASADA M.: **Dwuskokowe maszyny nicielnicowe.** 1953, s. 72, zł 4.50

Książki wydane poprzednio

- BORMAN H., MAJCHERT-PLANETA N., PEREC M.: **Pokrycia galwaniczne.** 1953, s. 171 zł 11.70
- CIBOROWSKI J.: **Inżynieria chemiczna.** Część I, 1952, s. 252, zł 38.50. Część 2, 1953, s. 233, zł 27.— Część 3, 1953, s. 368 zł 45.— (w oprawie)
- CHWALA A.: **Pomocnicze środki chemiczne w przemyśle włókienniczym.** Tłum. z ros. J. Gosiewski, L. Żółtowski. 1953, s. 320, zł 41.— (w oprawie)
- DOŁGOW B. N.: **Kataliza w chemii organicznej.** Tłum. z ros. zespół. 1953, s. 532, zł 43.70 (w oprawie)
- FORYST J.: **Wytrawianie stali.** 1953, s. 48, zł 2.60
- FUGLEWICZ R.: **Chemia analityczna jakościowa.** 1952, s. 336, zł 13.50

Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ.

- HOBLER T.: **Ruch ciepła i wymienniki.** 1953, s. 536, zł 57.— (w oprawie)
- Karrer P.: **Chemia organiczna.** Tom I. Część 2 — 6. Tłum. z niem. zespół. 1953, s. 299, zł 24.50
- MYRONOWICZ M.: **Anodowe wytwarzanie powłok na aluminium.** 1953, s. 56 zł 3.50
- OLCZAKOWSKI W.: **Zmiękczenie wody w wymiennikach sodowych.** 1953, s. 51 zł 2.80
- POZIN M. E.: **Technologia soli mineralnych.** Tłum. z ros. zespół. 1953, s. 548, zł 46.—
- RAPAPORT L. B.: **Syntetyczne paliwa ciekłe.** Tłum. z ros. W. Kaczerowski. 1953, s. 285, zł 19.50
- STAPF H.: **Podstawy chemii i technologii dla zatrudnionych w przemyśle.** Tłum. z niem. Z. Bańkowski. 1953, s. 376, zł 28.50 (w oprawie)
- ŚWIĘTOŚŁAWSKI W.: **Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania.** 1953, s. 231, zł 27.— (w oprawie)

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

