

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 9

WRZESIEŃ 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
J. Grzędzielski — Wnioski z konferencji technicznej w Inowrocławskich Zakładach Sodowych . . .	439	S. Jasieńko — Oczyszczanie surowego antracenu . .	465
J. Ciborowski i B. Młodziński — O wypalaniu różnych siarczków metodą fluidyzacji	443	K. Barański — Produkty chemiczne z niskotemperaturowej smoły węgla brunatnego	473
M. Struszyński, J. Minczewski, S. Waszak, J. Wacławik — Oznaczanie małych zawartości tlenu w etylenie metodą ciągła kolorymetryczną	449	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
W. Tomassi — Obliczanie wydajności reakcji zachodzących w fazie gazowej	458	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonaftaleny V	478
M. Taniewski — Zagęszczanie oleju lnianego drogą wdmuchiwania powietrza	461	DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ	
Z. Bańkowska, J. Deles i J. Woliński — Otrzymywanie chlorowodoru i azotanu 2-(1-naftylometylo)-imidazolin	463	J. Schroeder — Zagadnienie amonizacji superfosfatu .	485
		H. Wołk-Laniewska — Korozja w przemyśle koksochemicznym	486
		ZE ŚWIATA	491
		KRONIKA	492



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
Я. Гжэндзельский — Выводы партийно-технической конференции на Заводе Содовой Промышленности в Иновроцлаве	439	Conclusions of the Party Technical Conference in Inowrocław Soda Works — by J. Grzędzielski	439
Я. Циборовский и Б. Млодзинский — Обжиг разных сульфидов в кипящем слое	443	Burning Different Sulphides Using Fluidizing Technique — by J. Ciborowski and B. Młodziński	443
М. Струшинский, Г. Минчевский, С. Вашак и Я. Вацлавик — Определение небольших количеств кислорода в этилене непрерывным колориметрическим методом	449	Determining Small Quantities of Oxygen in Ethylene by a Continuous Colorimetric Method — by M. Struszyński, J. Minczewski, S. Waszak and J. Wacławik	449
В. Томасси — Исчисление выхода реакции в газовой фазе	458	Calculation of the Yield of Reactions in Gas Phase — by W. Tomassi	458
М. Таневский — Ступение льняного масла вдуванием воздуха в повышенной температуре	461	Thickening of Flax Oil by Blasting Air in Heightener Temperature — by M. Taniewski	461
С. Баньковская, Я. Дэлес и Г. Волинский — Получение хлорида и нитрата 2-(1-нафтилметил)имидазолина	463	Obtaining Chloride and Nitrate of 2-(Naphthylmethyl)imidazoline — by Z. Bańkowska, J. Deles and J. Woliński	463
С. Ясенко — Очищение сырого антрацена	465	Purification of Crude Anthracene — by S. Jasieńko	465
К. Баранский — Химические продукты из низкотемпературной смолы бурого угля	473	Chemical Products from Low-Temperature Brown Coal Tar — by K. Barański	473
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталины V	478	Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part V — by R. Szczepanik	478
ОБМЕН ОПЫТОМ		EXCHANGE OF EXPERIENCES	
Г. Шредер — Проблема аммонизации суперфосфата	485	The Problem of Ammonization of Superphosphate — by J. Schroeder	485
Е. Волк-Ланевская — Коррозия в коксохимической промышленности	486	Corrosion in Coke By-Products Industry — by H. Wolk — Łaniewska	486
ЗА РУБЕЖОМ	491	FROM THE WORLD	491
ХРОНИКА	492	CHRONICLE	492

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 7.IX.53 r. Druk ukończ. 10.IX.53 r. Obj. 3 1/2 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. 1559. 4-B-19903

Wnioski z konferencji partyjno-technicznej w Inowrocławskich Zakładach Sodowych

658.5 : 061.3

J. Grzędzielski

Organizacje partyjne naszych zakładów przemysłowych coraz szerzej korzystają z radzieckich doświadczeń w organizowaniu konferencji partyjno-technicznych.

Konferencja partyjno-techniczna, która odbyła się w Inowrocławskich Zakładach Sodowych w Mątwach, była drugą w przemyśle chemicznym. Doświadczenia z okresu przygotowań do tej konferencji są niezwykle cenne, pouczające dla całego przemysłu chemicznego, jak to podkreślił w swym przemówieniu na niej minister przemysłu chemicznego tow. Bolesław Rumiński.

Omówię niektóre z tych doświadczeń, przede wszystkim w dziedzinie pracy organizacji partyjnej z pionem inżynierjno-technicznym, w świetle zadań, jakie stawia przed sobą konferencja partyjno-techniczna.

Jaka była sytuacja w Inowrocławskich Zakładach Sodowych w przededniu rozpoczęcia przygotowań do konferencji partyjno - technicznej?

Wskutek poważnych zaniedbań administracyjnego i politycznego kierownictwa zakładu oraz słabej pracy poważnej części pionu inżynierjno-technicznego w okresie do marca br. zakład nie wykonywał w pełni planowych zadań i zaciągnął poważny dług wobec kraju.

Głównymi przyczynami zaniedbań były przede wszystkim: łamanie dyscypliny technologicznej, nadmierne zużycie surowców, chaotyczna i źle zorganizowana gospodarka remontowa i wynikające z tego awarie, niedostateczne kwalifikacje zawodowe części obsługi aparatów i niski poziom szkolenia zawodowego, zły stan bezpieczeństwa i higieny pracy, opóźnianie robót inwestycyjnych.

Słaby poziom pracy masowo-politycznej i partyjno-organizacyjnej utrudniał organizacji partyjnej przeprowadzenie skutecznej mobilizacji załogi dla przełamania tych trudności i zabezpieczenia rytmicznej realizacji zadań. Organizacja partyjna nie potrafiła w ub. roku przełamać niewłaściwej postawy dyrekcji zakładu, która nie wierzyła w możliwości wykonania zupełnie realnych zadań, a załamanie planu tłumaczyła obiektywnymi rzekomo przyczynami. Nawet pewna część partyjnej załogi uległa tej sugestii co poważnie utrudniało zadanie.

Po czteromiesięcznym okresie przygotowań do konferencji partyjno - technicznej, sytuacja w Inowrocławskich Zakładach Sodowych uległa zasadniczej zmianie. Świadczą o tym chociażby wyniki produkcyjne uzyskane od marca br. Tak np. produkcja sody surowej wykonana została w marcu w 100,1%, w kwietniu w 100,6% i w maju 102,6%, a produkcja sody kaustycznej w tych samych miesiącach w 102,4%, 102,7% i 104,1%.

W czerwcu pomimo trudności atmosferycznych produkcja biegła w zasadzie rytmicznie i wszystko wskazuje na to, że zaległości ze stycznia i lutego zostaną odrobione, a cały plan zwycięsko wykonany. Podjęte w tym kierunku zobowiązania stanowią część długofalowych zobowiązań załogi, która postanowiła do końca br. wyprodukować ponad plan 3.000 ton sody surowej.

Załoga IZS, zakładu, który przez niewykonanie planu obniżał wskaźniki realizacji zadań przez cały przemysł chemiczny, po czteromiesięcznej poważnej robocie politycznej

kierowanej przez organizację partyjną, stała się załogą - przodownikiem, której metody pracy mogą służyć przykładem innym zakładom przemysłu chemicznego w walce o rytmiczną realizację zadań i przełamywanie trudności.

Zanalizujmy drogę przebytą w ciągu tych czterech miesięcy przez organizację partyjną, dyrekcję i załogę IZS w świetle zadań, jakie ma rozwiązać konferencja partyjno - techniczna.

Aby przygotować konferencję partyjno - techniczną, trzeba przede wszystkim wykonać bardzo poważną robotę organizacyjną. Zadanie polega na tym, aby zaktywizować całą organizację partyjną, wszystkie organizacje masowe i pion inżynierjno - techniczny, dosłownie całą załogę.

Trzeba więc zrobić plany pracy Komitetu Fabrycznego, oddziałowych organizacji partyjnych, grup partyjnych, wszystkich organizacji masowych. Należy również powołać zakładową i oddziałową komisję przygotowań. (W IZS powstało 16 oddziałowych komisji).

Najpilniejsze zadanie komisji zakładowej i komisji oddziałowych to opracowanie podstawowej problematyki konferencji. W IZS problematyka taka została opracowana w formie biuletynu obejmującego 200 tematów. Każdy z tematów dotyczył wąskich przekrojów produkcji, najważniejszych trudności zakładów, zagadnień z dziedziny postępu technicznego.

Np. w dziale kaustyku - zmniejszenie strat sody surowej, w dziale hali maszyn i kotłowni — zwiększenie wydajności turbosprażarek i zabezpieczenie rytmicznej pracy kotłów itd.

Z tą problematyką trzeba było dotrzeć do całej załogi, aby zaktywizować ją w rozwijaniu inicjatywy produkcyjnej, która znajduje najbardziej zorganizowany wyraz w zgłaszaniu pomysłów racjonalizatorskich.

Cel ten organizacyjnej pracy jest oczywiście jeden — dopomóc załodze i dyrekcji w wykonywaniu planu.

Poważnym zadaniem była ogromna robota propagandowo - agitacyjna z zastosowaniem wszelkich jej bogatych form właściwych dla działalności organizacji partyjnej i organizacji masowych.

W IZS takimi formami stały się m. in. zebrania organizacji partyjnej i wszystkich organizacji masowych poświęcone omówieniu sytuacji i konkretnych zadań w danym dziale produkcyjnym, w powiązaniu z ogólnymi zadaniami politycznymi i gospodarczymi. Stosowano szeroko liczne rodzaje agitacji pogładowej, wywieszki, błyskawice, transparenty. Poza tym, zwłaszcza w końcowym etapie przygotowań, charakterystyczną cechą tej agitacji pogładowej było imienne operowanie przykładami przodowników, krytykowanie opieszałych z nazwiska i wskazywanie konkretnych zadań.

W dziale hali maszyn wywieszono hasło, które zwracało uwagę maszynistów kompresorów, aby utrzymywali należyty poziom wody w separatorach, od czego w dużym stopniu zależy wydajność kompresorów.

Z ciekawszych form pracy propagandowej wymienić trzeba również wspólne seminaria partyjnych i bezpartyjnych agitatorów, a także liczny udział bezpartyjnych w szkoleniu partyjnym.

W okresie przygotowań do konferencji partyjno - technicznej nie może być członka partii, który by nie dawał przykładu ofiarności i bojowości w walce o plan. W IZS w czasie przygotowań do konferencji partyjno - technicznej 80% członków partii otrzymało i realizowało konkretne różnorodne zadania partyjne związane z konferencją.

O przodującym przykładzie członków partii świadczy również fakt, że co 5 członek partii stał się racjonalizatorem, podczas gdy w odniesieniu do całej załogi stał się nim co 9 robotnik.

Pewne zaniedbanie stanowił fakt, że po tym, gdy załoga otrzymała zadania, nie zawsze Komitet Fabryczny czy egzekutywa Podstawowej Organizacji Partyjnej kontrolowali jego wykonanie. Były też takie wypadki, gdy towarzysze, którzy otrzymali zadania w pierwszym etapie przygotowań, nie otrzymali nowych zadań po wykonaniu poprzednich.

Zadania stojące przed załogą mogą być tylko wtedy wykonane, gdy w toku przygotowań do konferencji partyjno - technicznej zacieśniona zostaje więź z masami, więź z każdym poszczególnym robotnikiem.

Okres przygotowań do konferencji partyjno - technicznej musi stać się prawdziwą szkołą partyjną, w której zastosowane zostają nowe, najbardziej cenne metody pracy.

Takimi metodami pracy w IZS stały się zebrania grup partyjnych, na których omawiano np. sposób przeprowadzania remontów. Dalej — wspólne posiedzenia egzekutyw kilku oddziałowych organizacji partyjnych w sprawach żywo obchodzących te wszystkie działy.

Nową cenną formą pracy były też branżowe zebrania partyjne np. aparacistów z działu fabrykacji, maszynistów z hali maszyn, mechaników remontowych itd.

W toku przygotowań do konferencji partyjno - technicznej zreorganizowano grupy partyjne, które ustawiono zgodnie z cyklem produkcyjnym; odpowiednio do tego zwiększono i ustawiono też agitatorów. Ulepszenie pracy partyjno - organizacyjnej czyni organizację partyjną bardziej bojową i sprężystą.

Zwiększa ona swój autorytet w oparciu o przykład członków partii. Poprawa stylu pracy organizacji partyjnej pozwala jej ulepszyć kierownictwo organizacjami masowymi i wzmocnić pracę wychowawczą wśród załogi.

Zadanie to wypełnia należycie tylko taka organizacja partyjna, która wychowuje załogę w poczuciu wysokiej odpowiedzialności za zakład, za plan tego zakładu, za wzorowe wykonanie zadań przez każdego robotnika, mistrza, technika czy inżyniera. Podnieść poziom pracy wychowawczej wśród załogi, to przede wszystkim znaczy wychować ją w duchu świadomej i bojowej postawy w walce o wykonanie codziennych zadań.

Jak wynika ze sprawozdania z konferencji partyjno - technicznej, organizacja partyjna i załoga IZS i w tej dziedzinie uzyskały poważne osiągnięcia, potrafiły w szerokim stopniu rozwinąć krytykę i samokrytykę. Krytyką dotychczasowego stanu rzeczy było zorganizowanie na nowych zasadach współzawodnictwa pracy, opartego teraz na przestrzeganiu reżimów technologicznych i realizacji dobowych planów. O szerokim jego rozwoju zadecydowało doprowadzenie dziennych zadań do całej załogi, objęcie współzawodnictwem wszystkich pracowników zakładu wraz z całym niższym i średnim nadzorem.

Krytyką i samokrytyką załogi był szeroki rozwój ruchu racjonalizatorskiego wyrażający się cyfrą 502 wniosków ra-

cjonalizatorskich złożonych w okresie czterech miesięcy. W ciągu 12 miesięcy roku ub. złożono ich niemal 2 razy mniej.

Pod kierownictwem organizacji partyjnej IZS do prac przygotowawczych włączyły się organizacje związkowe, ZMP i Liga Kobiet. Ogromny wkład pracy dali inżynierowie i technicy, jak np. inż. Józef Winiarski, inż. Leon Krusza, technik Zygfryd Świątek i dziesiątki innych.

Organizacja partyjna pragnąc skutecznie realizować swe zadania w dziedzinie pracy z całą załogą, głównie z bezpartyjnymi, musi wyczuwać specyfikę swego zakładu, musi zrozumieć jaki odcinek pracy jest najważniejszy, który odcinek pracy stanowi to główne ogniwo, na którym należy się oprzeć, aby uzyskać przełom w całej pracy.

Tym głównym ogniwem w IZS jest niewątpliwie nadzór techniczny, liczna kadra inżynierów, techników, kierowników, mistrzów i brygadzystów, wśród których odsetek bezpartyjnych jest większy niż wśród pozostałej załogi. Należą do tej kadry starzy inżynierowie, doskonali fachowcy, doświadczeni mistrzowie pracujący nieraz po 30 lat w zakładach, są też młodzi inżynierowie, młodzi technicy wychowani i wyszkoleni w Polsce Ludowej.

W okresie przygotowań do konferencji partyjno - technicznej przeważająca część inżynierów i techników uaktywniła się politycznie i produkcyjnie w stopniu dotychczas w IZS nie znanym.

Dotyczy to zarówno starszych pracowników zakładów jak i młodych inżynierów i techników. Aby z pionem inżynierijno - technicznym uzyskać w pracy partyjnej w pełni zamierzone rezultaty, trzeba wypracować różnorodne atrakcyjne formy pracy. Spotykaliśmy tu np. pewne opory ze strony poszczególnych pracowników przekazywania doświadczeń młodym technikom i inżynierom. Z drugiej strony, niektórzy młodzi technicy bagatelizowali pracę nad sobą uważając, że w technikum nauczyli się już wszystkiego, nie wkładali do walki o wykonanie planu entuzjazmu i zapału, który przecież powinien cechować młodych bojowników o produkcję. Te zjawiska obniżały autorytet pionu inżynierijno - technicznego.

U niektórych inżynierów w IZS spotykaliśmy się jeszcze z niezrozumieniem zasadniczej różnicy pomiędzy rolą inteligencji technicznej w państwie kapitalistycznym, a jej rolą w państwie socjalistycznym lub budującym socjalizm.

W sanacyjnej Polsce inżynierowie i technicy, chcąc czy nie chcąc, świadomie lub nieświadomie służyli interesom kapitalistów sprzecznym z interesami narodu. Ileż to razy inżynier przekładając jakieś cenne ulepszenie pozwalające np. zmechanizować daną czynność produkcyjną i ograniczyć ilość obsługi, stawał się przyczyną, że wielu robotników szło na bruk, pogrążało się w nędzy. Nie było to winą inżyniera - wynalazcy lecz ustroju, w którym rządziły wliczne prawa walki o byt.

Czy wśród tych kilkuset wniosków racjonalizatorskich w IZS jest choć jeden taki, który by był spreczny z interesem osobistym robotnika czy całej załogi? Nie! Wszystkie one służą załodze, naszej gospodarce narodowej, Ojczyźnie.

W państwie socjalistycznym, w państwie budującym socjalizm inteligencja techniczna pracuje dla narodu, pomaga realizować postęp techniczny, poważnie przyczynia się do ulepszenia metod produkcji i coraz lepszego zaspokajania potrzeb naszego przemysłu, a więc i mas ludowych. Nie wszyscy inżynierowie starej szkoły tę prawdę rozumieją. I dlatego trzeba w pracy z pionem inżynierijno - technicznym dyskutować na te tematy, wyjaśniać i przekonywać, a nie ograniczać się do spraw produkcji, jak to ma



miejsce w wielu zakładach. Te ważne problemy nie zostały w pełni rozwiązane przez organizację partyjną w IZS.

Towarzysze z Komitetu Fabrycznego w IZS mieli wiele pretensji do zarządu koła zakładowego SITPChem, że nie wykonuje swego planu pracy, że nie stara się uaktywnić wszystkich inżynierów i techników w przygotowaniach do konferencji.

Nie zwrócili jednak w porę uwagi na to, że koło zakładowe zrzesza tylko niewielką część inżynierów i techników, głównie spośród pracowników zatrudnionych od kilku czy kilkunastu lat w zakładzie i w tej sytuacji nie ma organizacyjnej więzi z całym pionem techniczno - inżynierskim.

Nie wskazywali na specyfikę sytuacji w zakładzie i nie wysuwali przed zarządem koła zakładowego bieżących zadań. Zabrakło troski np. o organizowanie takich odczytów, czy prelekcji, których tematem byłyby przodujące doświadczenia techniki radzieckiej i naszej techniki. A praca kulturalno - oświatowa w tej dziedzinie pozwoliłaby pokonać występujące jeszcze u niektórych starszych pracowników objawy przeceniania techniki krajów kapitalistycznych, niedoceniania techniki obozu pokoju i demokracji.

W IZS istnieje szczególna możliwość nawiązywania do przykładów przodującej radzieckiej techniki. Przykład Janikowskich Zakładów Sodowych, które będą w znacznym stopniu zmechanizowane i całkowicie unowocześnione w oparciu o dokumentację i urzędzenia radzieckie, można łatwo porównać z pracującymi w jakże innych warunkach solwayowskimi zakładami w sanacyjnej Polsce. Wiele w tych zakładach zmieniliśmy na lepsze. Jednak wiele jeszcze pozostało do zrobienia.

W IZS w okresie przygotowań do konferencji partyjno - technicznej wszyscy inżynierowie i technicy przekonali się dobitnie, jak cenne są dla nas przykłady radzieckich stachanowców.

Metoda Żandarowej czy inż. Kowalowa stała się przecież codziennym doradcą dla każdego inżyniera, technika i mistrza produkcji w usprawnianiu pracy agregatów, w wykrywaniu zaniedbań, w zapobieganiu awariom.

Szkoda więc, że w pracy z pionem inżyniersko - technicznym organizacja partyjna nie wydobyła z powyższych faktów ich politycznej i mobilizującej treści. A jeśli to w przyszłości uczyni, to wszyscy inżynierowie i technicy Inowrocławskich Zakładów Sodowych staną się takimi płomiennymi agitatorami metod pracy radzieckich stachanowców jak inż. Winiarski, czy inż. Nagielówna.

Dla usunięcia zaniedbań bez reszty tak w IZS, jak i w innych zakładach pracy, trzeba aby organizacja partyjna stale pamiętała o wskazaniach Towarzysza Bolesława Bieruta dotyczących pracy z nadzorem, aby na ten temat organizowała dyskusje z inżynierami i technikami, wiążąc te zadania z sytuacją w zakładzie.

Dozór techniczny musi przejawiać troskę o człowieka, jego warunki pracy, lecz musi być wymagający w stosunku do załogi, przestrzegać dyscypliny pracy i dyscypliny technologicznej, posiadać wiedzę fachową i stale ją pogłębiać, mieć właściwą postawę w walce z trudnościami i przyswoić sobie zrozumienie praw rządzących rozwojem życia społeczeństwa. Dozór techniczny musi strzec swego autorytetu przestrzegając, aby jego dyrektywy były sumiennie wykonywane, a jednocześnie musi być prosty i skromny w obejściu, koleżeński i wymagający.

W IZS istnieją wszelkie warunki, aby te cechy przyswoili sobie wszyscy inżynierowie i technicy. Okres przygotowań do konferencji partyjno - technicznej w IZS był więc je-

szcze jednym potwierdzeniem słuszności uchwał Kongresu Inżynierów i Techników, w których podkreślono konieczność przyswojenia sobie przez techników i inżynierów znajomości praw rządzących rozwojem społeczeństwa, rozwojem naszego państwa. W okresie tych przygotowań zrodziła się atmosfera bratniej, twórczej współpracy pomiędzy załogą a pionem inżyniersko - technicznym w dążeniu do wspólnego celu przełamania trudności zakładu.

Nastroj, który stał się dominującym w Inowrocławskich Zakładach Sodowych tak wśród załogi produkcyjnej jak i wśród inżynierów i techników, nastrój wiary w realność planu, bojowa postawa w walce z trudnościami, jest gwarancją, że pozostałe jeszcze zaniedbania w pracy z inżynierami i technikami będą szybko usunięte.

Na szczególne podkreślenie z doświadczeń IZS zasługują osiągnięcia w rozwijaniu ruchu racjonalizatorskiego. Ich podstawą stał się wzrost świadomości politycznej załogi oraz zapoznanie załogi z problematyką racjonalizatorską, która skierowała twórczą inicjatywę przodujących robotników, mistrzów, techników i inżynierów załogi w kierunku likwidowania wąskich przekrojów produkcji, realizowania postępu technicznego. W ciągu czterech miesięcy przygotowań do konferencji partyjno - technicznej rozwój ruchu racjonalizatorskiego w IZS był sześć razy szybszy niż w ubiegłym roku. Załoga szczerzy się dziś liczbą 250 racjonalizatorów, którzy w okresie przygotowań do konferencji złożyli 502 wnioski.

Charakterystyczny jest fakt, że napływ wniosków był największy w tych działach (np. kotłownia, hala maszyn, dział kaustyku), gdzie sprawnie pracowała oddziałowa komisja przygotowań. A oddziałowe komisje pracowały dobrze w tych działach, gdzie oddziałowe organizacje partyjne wykazały się mogły systematyczną robotą partyjną.

W dziedzinie ruchu racjonalizatorskiego zaniedbania polegały na tym, że niektóre punkty przyjmowania wniosków ograniczały się do odbierania wniosków zamiast pomagać robotnikom w ich opracowaniu i sprecyzowaniu. Dyżury były zaniedbywane. Niektóre komisje nie doceniały wagi bardzo pożytecznych wniosków i niesłusznie je odrzucały. Dotyczy to np. niektórych usprawnień kotłów zaproponowanych przez tow. Niewiadomskiego. Racjonalizatorzy nie zawsze wiedzieli jaki los spotkał ich wnioski, co zniechęcało ich do składania nowych i doprowadziło do zmniejszenia napływu pomysłów racjonalizatorskich w ostatnim etapie przygotowań. Komisja usprawnień stała się „wąskim gardłem” i nie nadszała z rozpatrzeniem wniosków. Wprawdzie powołano 5 brygad inżyniersko - technicznych polecając im wprowadzenie w życie najważniejszych usprawnień, niesłusznie jednak zwięźiono zadania tych brygad do zajmowania się wnioskami już załatwionymi. Co najmniej 50 takich brygad powinno było podjąć się rozwiązania tych problemów, które nakreślone zostały przez tematykę racjonalizatorską, a nie zostały rozwiązane. Zaniedbanie to zostało już częściowo naprawione, o czym świadczy powstanie wielu nowych brygad inżyniersko - technicznych w czasie podejmowania zobowiązań Czynu Lipcowego. We wszystkich zakładach pracy należałoby wzorem IZS opracować tematykę racjonalizatorską i zorganizować punkty składania wniosków (ze stałymi dyżurami) oraz maksymalnie uaktywniać na tym odcinku komisje usprawnień i Kluby Techniki i Racjonalizacji.

Z doświadczeń konferencji partyjno - technicznej w IZS wypływa wniosek dla dalszych naszych organizacji partyjnych i dyskusji w przemyśle chemicznym oraz dla wszystkich organizacji masowych, że od ich własnej pracy, od poziomu pracy z inteligencją techniczną zależy jeszcze skuteczniejsza niż dotychczas mobilizacja załóg do zwycięskiej

realizacji zadań. Trzeba kroczyć szlakiem doświadczeń nabytych w Inowrocławskich Zakładach Sodowych aby skutecznie przełamywać występujące w zakładach pracy trudności i zabezpieczyć rytmikę produkcji.

* * *

W dniu 14 czerwca br. w Inowrocławskich Zakładach Sodowych w Mławach obradowała pierwsza w województwie bydgoskim konferencja partyjno - techniczna. Była to druga tego rodzaju konferencja w naszym przemyśle chemicznym.

Oprócz ponad 150 delegatów Zakładów Sodowych przodujących robotników i robotnic, techników i inżynierów na konferencję przybyły delegacje zakładów przemysłu chemicznego z całego kraju i delegacje większych fabryk z woj. bydgoskiego.

Czynny udział w konferencji wzięli: Minister Przemysłu Chemicznego tow. Bolesław Rumiński i zastępca kierownika Wydziału Przemysłu Ciężkiego KC tow. Józef Niedźwiecki, jak również przedstawiciele MPChem, C.Z.P. Nieorganicznego oraz Zarz. Głównego Zw. Zawodowych.

W prezydium konferencji obok przedstawicieli partii, rządu i związków zawodowych zasiedli przodownicy pracy z okresu przygotowań do konferencji: Józef Markiewicz z działu „silo“, sekretarz oddziałowej organizacji partyjnej działu hali maszyn i kotłowni — Czesław Sulski, czołowy racjonalizator, przewodniczący rady oddziałowej działu hali maszyn i kotłowni — Franciszek Niewiadomski, inż. Józef Winiarski i technik z działu chlorku wapnia — Zygfryd Świątek.

Referat sprawozdawczy z okresu przygotowań do konferencji partyjno - technicznej wygłosił naczelnny dyrektor IZS tow. Błażej Spalek.

Jako pierwszy w dyskusji głos zabrał przodujący racjonalizator, przewodniczący rady oddziałowej działu hali maszyn i kotłowni tow. Franciszek Niewiadomski, który zanalizował osiągnięcia i zaniedbania swego działu.

W dziedzinie osiągnięć podkreślał on usprawnienia tow. Musiałowskiego — mechanika działu i tow. Jańczaka z obsługi mch, które pozwoliły zmniejszyć zużycie węgla.

Następnie o pracy młodzieży, o jej doświadczeniach w czasie przygotowań do konferencji mówiła kierowniczka laboratorium Krystyna Leporowska.

Kierownik działu głównego energetyka inż. Józef Winiarski opowiedział, jak załoga i nadzór techniczny działu hali maszyn i kotłowni pod kierownictwem oddziałowej organizacji partyjnej wytoczyła walkę awariom, złej konserwacji maszyn i obniżaniu wydajności maszyn i kotłów w czasie przejmowania zmian.

Przewodniczący rady oddziałowej działu transportu, silo i placu tow. Świątek wskazał na wiele trudności, z którymi walczą jeszcze robotnicy transportu.

O swych doświadczeniach jako agitatora mówił następnie tow. Zygfryd Świątek, przodujący mistrz zmianowy z działu chlorku wapnia. Następny mówca, tow. Józef Szpilecki z brygady remontowej działu fabrykacji, ostro skrytykował dyrekcję za zaniedbywanie spraw związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy w zakładzie.

Dyr. Centr. Zarządu tow. Bronisław Chojnacki omówił w dyskusji niezwykle poważne zaniedbanie do jakich dopuściło całe kierownictwo polityczne i administracyjne IZS na odcinku bezpieczeństwa i higieny pracy oraz konserwacji i remontów aparatów i urządzeń.

Ciekawe wystąpienia w dyskusji przedstawiciele nauki wskazywały jak wiele korzyści odnieść może nasz przemysł sodowy dzięki współpracy naukowców z załogami fabrycznymi.

Kierownik Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach inż. Tadeusz Rogoziński mówił o współpracy instytutu z Zakładami Sodowymi w Krakowie. Rektor WSInż. i kierownik działu sodowego UMK prof. dr Ernest Pischinger wskazał w swym przemówieniu na kilka ważnych problemów technologicznych Zakładów Sodowych, które w świetle badań naukowych mogą być rozwiązane lepiej niż do tej pory. W zakończeniu swego przemówienia inż. Pischinger zaapelował do kierownictwa zakładów, aby z większą troskliwością myślało o przyszłych kadrach dla Janikowskich Zakładów Sodowych.

Pod koniec obrad konferencji przemówienia podsumowujące dorobek okresu przygotowań do konferencji partyjno -

technicznej IZS, jej najcenniejsze doświadczenia, a także braki, wygłosili: sekretarz ekonomiczny KW PZPR tow. Jan Rogowski, zastępca kierownika Wydziału Przemysłu Ciężkiego KC PZPR tow. Józef Niedźwiecki oraz Minister Przemysłu Chemicznego tow. Bolesław Rumiński.

Tow. Rogowski stwierdził na wstępie swego przemówienia, że doświadczenia organizacji partyjnej i załogi IZS z okresu minionych 4 miesięcy nie mogą ujść uwadze wszystkim organizacjom partyjnym, całej klasie robotniczej i inteligencji technicznej całego województwa.

Znaczną część swego wystąpienia tow. Rogowski poświęcił zadaniom organizacji partyjnych w pracy z pionem inżynieryjno - technicznym, kładąc szczególny nacisk na pracę ideologiczną w tej dziedzinie. Tow. Rogowski omówił również zaniedbania i braki, które występują jeszcze w Zakładach Sodowych, koncentrując uwagę organizacji partyjnej IZS na konieczności stałego pogłębiania czujności rewolucyjnej i walki z nastrojami samouspokojenia. Główną uwagę należy zwrócić na rozwój i pracę grup robotniczo - inżynieryjnych, na współpracę z naukowcami, na skonkretyzowanie agitacji pogładowej i mówionej. Podkreślił również konieczność wzmocnienia kontroli nad pracą komisji usprawnień przez Podstawową Organizację Partyjną, dyrekcję i radę zakładową i tępienia w zarodku jakichkolwiek prób biurokratycznego czy opieszałego załatwiania wniosków racjonalizatorskich.

Zastępca Kierownika Wydziału Przemysłu Ciężkiego KC tow. Józef Niedźwiecki m. in. sprecyzował w swym przemówieniu osiągnięcia konferencji partyjno - technicznej w IZS. W okresie przygotowań do konferencji przełamano długotrwały okres trudności w realizacji planów produkcyjnych. Nastąpiła szeroka aktywizacja załogi w dziedzinie ruchu racjonalizatorskiego.

Osiągnięciem jest również znaczny krok naprzód w dziedzinie walki z awariami i w konserwacji aparatów i uporzędkowaniu całego zakładu, w którym do niedawna panowało się wielkie niechłujstwo na każdym kroku. Jednak najważniejsze osiągnięcie konferencji partyjno - technicznej polega na tym, że w załogę, w jej kierownictwo wstąpił nowy nastrój, który przebiegał z całego biegu obrad konferencji, nastrój wiary w realność planów, w możliwość ich wykonania.

Minister Przemysłu Chemicznego tow. Bolesław Rumiński podkreślił na wstępie znaczenie konferencji partyjno - technicznej w IZS, drugiej tego rodzaju konferencji w chemii, dla całego przemysłu chemicznego. Naświetlając sytuację w wykonywaniu planów przez przemysł chemiczny w I kwartale br. tow. minister Rumiński stwierdził, iż doświadczenia załogi stały się wskazaniem dla wszystkich załóg przemysłu chemicznego, jak walczyć o rytmiczną realizację zadań planowych. Charakterystyczną cechą okresu przygotowań do konferencji partyjno - technicznej w IZS jest aktywizacja całej załogi w oparciu o aktywizację organizacji partyjnej i grup partyjnych. Pozwoliła ona na zorganizowanie współzawodnictwa pracy opartego o przestrzeganie reżimów technologicznych. Szeroki rozwój współzawodnictwa umożliwiony został w wyniku doprowadzenia zadań dobowych do całej załogi i dzięki włączeniu do współzawodnictwa międzymianowego całego nadzoru technicznego i całej produkcyjnej załogi.

Inicjatywa organizacji partyjnej IZS — hasło przejmowania zmian w takim stanie, w jakim chciałoby się je samemu zastąpić, może i powinna zostać przyjęta i utrwalona we wszystkich bez wyjątku zakładach pracy. Mobilizujący przykład dla wszystkich załóg przemysłu chemicznego stanowi również szeroki rozwój ruchu racjonalizatorskiego. Fakt, że co 9 robotnik zakładów i co 5 członek partii jest racjonalizatorem, pobudzi aktywność produkcyjną wszystkich załóg, gdyż wskazuje jak ogromnymi twórczymi siłami dysponuje nasza klasa robotnicza i inteligencja techniczna.

Ten poważny dorobek załogi IZS, zdobyty pod kierownictwem organizacji partyjnej, nie może pozostać bez echa w całym przemyśle chemicznym, gdyż wskazuje partyjną drogę zwycięskiej walki z trudnościami, walki o plan.

W dalszym ciągu przemówienia przechodząc do podsumowania konkretnych osiągnięć produkcyjno - organizacyjnych konferencji w IZS tow. Rumiński stwierdził: Na tle wyników przygotowań do konferencji partyjno - technicznej i samego jej przebiegu — Inowrocławskie Zakłady Sodowe wysuwają się w całej chemii na czoło, jako przodownik, którego doświadczenia mają mobilizować

zujące znaczenie dla całego przemysłu chemicznego.

Celem utrwalenia osiągnięć konieczna jest dalsza, stała mobilizacja kierownictwa zakładu i załogi pod kierownictwem organizacji partyjnej. Potrzebne jest to tym bardziej, że wielu zaniedbań jeszcze nie usunięto. Nadal nie jest wykonany plan obniżki kosztów własnych wskutek poważnych strat surowców i nadmiernego ich zużycia. W czasie konferencji za mało mówiono o zaniedbaniach, względnie mówiono o nich za mało konkretnie. Sprawa surowców i obniżenia ich zużycia jest dla IZS zagadnieniem centralnym i w dalszym ciągu „ciemną plamą” na tle niewątpliwych osiągnięć. Plan techniczny zakładu musi być rytmicznie realizowany, przy czym główne zadanie polega na zwiększeniu czujności i na walce z awariami, na zaostrożeniu i ulepszeniu pracy kontroli technicznej. Dyrekcja musi uporczywie realizować swoje obowiązki polegające na stałej i codziennej realizacji planu technicznego, wytyczając i przestrzegając wykonania konkretnych zadań stawianych przed pionem inżynierji - technicznym i całą załogą.

Na odcinku konserwacji maszyn i urządzeń, pomimo poprawy, daleko jeszcze do sukcesów.

Problem remontów nie został jeszcze należycie rozwiązany organizacyjnie. Warsztaty główne — baza własnej go-

spodarki remontowej nie posiadają jeszcze odpowiedniego potencjału gospodarczego, a organizacja pracy pozostawia jeszcze wiele do życzenia.

W centrum uwagi dyrekcji i Podstawowej Organizacji Partyjnej stanąć musi wreszcie sprawa bezpieczeństwa i higieny pracy, najwięcej zaniedbany odcinek pracy w IZS, jak również sprawa rozwoju szkolenia zawodowego, podnoszenia kwalifikacji własnych kadr i przygotowywania kadr dla Janikowskich Zakładów Sodowych.

Podstawowym warunkiem wykonania tych wszystkich zadań jest stałe podnoszenie poziomu pracy politycznej wśród całej załogi, przy szczególnym zwróceniu uwagi na pracę nadzoru technicznego.

Zakłady Sodowe w Mławach odgrywają ogromną rolę w całym przemyśle chemicznym. Stanowią one również ważny bastion pokoju i socjalizmu w naszym kraju. Winny więc promieniować na całe Kujawy, na całe województwo, tak na przemysł, jak i na wieś.

Dlatego trzeba wywalczyć zwycięstwo we współzawodnictwie pracy i zgodnie z zobowiązaniem wykonać w roku bieżącym 3.000 ton sody ponad plan, wywalczyć przodujące miejsce w całym przemyśle chemicznym na trwałe. Tow. Rumiński zakończył swe przemówienie słowami: „A więc naprzód kujawska brygada szturmowa, naprzód do nowych zwycięstw produkcyjnych, do stałego wzmagania swych wysiłków w walce o pokój i Plan 6-letni”.

○ wypalaniu różnych siarczków metodą fluidyzacji

661.242.021.97

J. Ciborowski i B. Młodziński

Podano wyniki spalania metodą fluidyzacji blendy flotowanej, blendy osadowej, dolomitu pirytonośnego, syderytu pirytonośnego, ilów zapirycznych. Badano systematycznie wpływ szeregu parametrów, jak szybkości powietrza, temperatury procesu, wysokości fazy fluidalnej. Odpowiedni dobór parametrów, a przede wszystkim stosunku ilości powietrza do materiału spalanego, pozwala otrzymać gazy prażalne (o stężeniu SO_2 odpowiednim do dalszego przerobu) nawet z materiałów bardzo ubogich w siarkę.

Представлены результаты обжига в кипящем слое флотационный цинковой обманки, осадочной цинковой обманки, доломита, сидерита и ила содержащих пирит. Проведены систематические исследования влияния ряда параметров, как скорость воздуха, температура процесса, высота кипящего слоя. При соответственном подборе параметров (в первом ряду соответственного количества воздуха по отношению к сжигаемому материалу) можно получить обжиговые газы с соответственной концентрацией SO_2 для дальнейшей переработки даже из материалов содержащих небольшое количество серы.

The results of burning flotation blende, sedimentary blende, pyritic dolomite, pyritic serpentine and pyrite containing mud by using fluidizing technic, have been outlined. The influence of several parameters, as air velocity, temperature, the height of the fluidized column, has been investigated. By keeping proper ratio of air to burned material, it was possible to obtain gases of sufficient SO_2 concentration, for industrial purposes even from materials of very low sulphur content.

Dobre wyniki wypalania uzyskane z pirytem zmieszonym z wypalkami w pierwszej części pracy (Przem. Chem. 31(8), 49. (1952) pozwalały przypuszczać, że również w przypadkach ubogich materiałów siarczkowych, często nie dających pożądaných rezultatów w obecnie stosowanych urządzeniach (to znaczy odpowiedniego do dalszego przerobu stężenia SO_2) uda się przy zastosowaniu metody fluidyzacji uzyskać wystarczające do produkcji H_2SO_4 stężenie SO_2 .

Aparatura i stosowana metoda pracy były identyczne, jak w przypadku piryków bogatszych (patrz wyżej wspomniana pierwsza część pracy). Badaniu poddano szereg materiałów siarkonośnych: blendę cynkową flotowaną, blendę cynkową osadową, dolomit pirytonośny, syderyt pirytonośny i ilły zapiryczne.

Jako pierwszą poddano próbie spalania blendę cynkową. Prowadząc proces w sposób ciągły zbadano wpływ szeregu parametrów (szybkości, temperatury procesu, wysokości fazy fluidalnej) na intensywność spalania. Do wszystkich prób użyto tę samą blendę flotacyjną (pospółkę) o za-

wartości siarki 24,61% i o uziarnieniu: 0,416 — 0,247 mm (4,5%); 0,247 — 0,178 mm (7,2%); 0,178 — 0,147 mm (9,1%); poniżej 0,147 mm (79,2%).

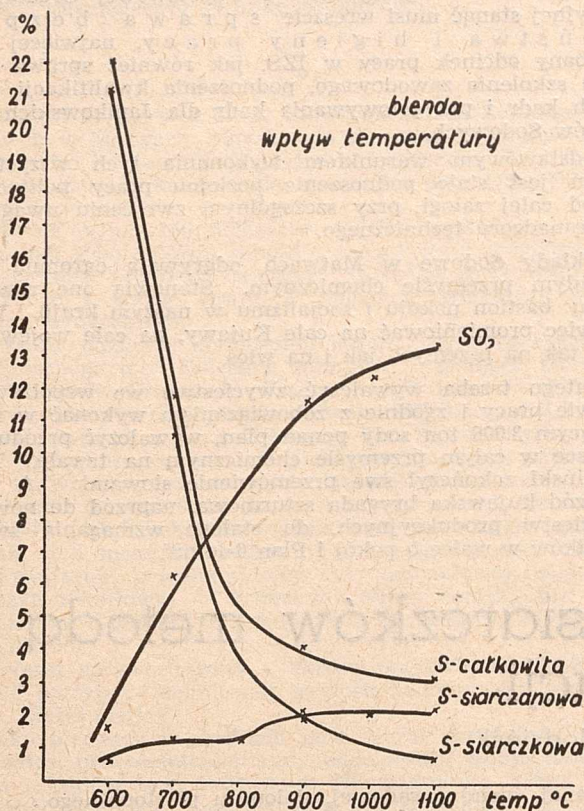
Przed wszystkim zbadano wpływ temperatury spalania, która była ustalana przez odpowiednią regulację prądu ogrzewającego kolumnę. Zasilanie pieca surowcem wynosiło 0,48 kg/h (co jest równoważne ~ 2,45 kg/dm²h), wysokość fazy fluidalnej — 35 cm. Pozorna szybkość liniowa powie-

Tablica 1

t°C	% SO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczkowej	% S w wyp. siarczanej	% wyzyskania siarki *)
600	1,7	21,96	21,23	0,73	15,25
700	6,33	11,76	10,52	1,24	58
800	8,1	5,2	3,85	1,35	81,2
900	11,8	4,13	2	2,13	85,1
1000	12,37	3,35	1,2	2,15	88
1100	13,54	3,13	0,89	2,24	89

*) bez uwzględnienia pyłu w cyklonie.

trza była 11,3 cm/sek. Temperaturę procesu zmieniano od 600°C — 1100°C. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 1 i na wykresie 1.



Wykres 1.

Jak widać zarówno z wykresu 1 jak i tablicy 1 intensywny proces spalania zaczyna się dopiero powyżej 800°C. Ze wzrostem temperatury zawartość SO_2 w gazach stale rośnie (do badanej granicy 1100°C), a ilość siarki siarczkowej w wypałkach stale maleje. Zmiany te w niższych temperaturach są znaczne, natomiast około 1000°C — niewielkie. Zawartość siarki siarczanowej ze wzrostem temperatury niewiele się podwyższa.

Powyżej 900°C praktycznie nie ulega zmianie.

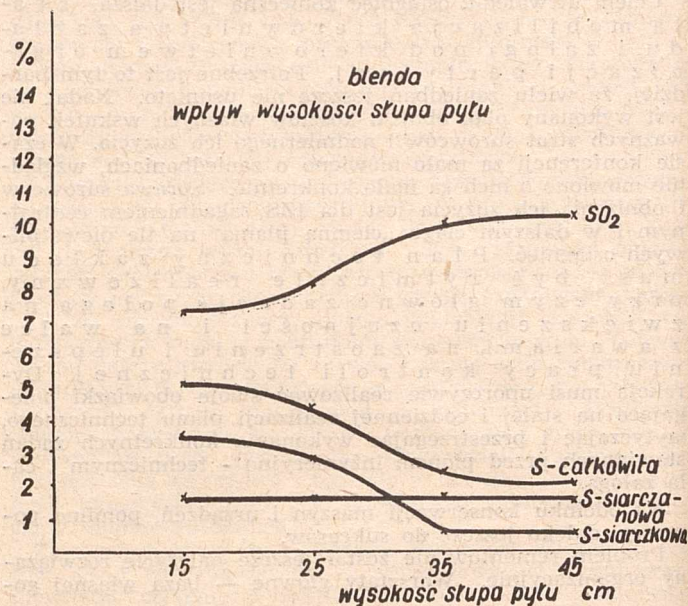
W toku dalszej pracy badany był wpływ wysokości słupa pyłu. W tej serii pomiarów zasilanie surowcem (blendą flotowaną, tą samą co w poprzednich pomiarach) pieca wynosiło 0,43 kg/h, co odpowiada 2,2 kg/dcm²h, zaś pozorna szybkość liniowa powietrza — 11,3 cm/sek. Proces był prowadzony w stałej temperaturze wynoszącej 900°C. Wysokość fazy fluidalnej zmieniano od 15 cm do 45 cm. Wyniki pomiarów zestawione są w tablicy 2 oraz na wykresie 2.

Tablica 2

Wysokość fazy cm	% SO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczkowej	% S w wyp. siarczan.	% wyzysk. siarki
15	7,29	5,09	3,47	1,62	81
25	8,15	4,35	2,78	1,57	84
35	9,85	2,20	0,59	1,61	92,3
45	10,22	1,99	0,51	1,48	93

Przeprowadzone pomiary wykazują, że ze wzrostem wysokości słupa pyłu wzrasta stężenie SO_2 w gazach, zaś zawartość siarki siarczkowej w wypałkach maleje. Należy zaznaczyć, że powyżej 35 cm wysokości słupa fazy fluidalnej zmiany te są już niewielkie. Zawartość siarki siarczanowej w wypałkach można przyjąć praktycznie za stałą, nie ulegającą zmianie ze zmianą wysokości fazy fluidalnej.

Następnym z kolei parametrem, którego wpływ na proces spalania badano, była szybkość powietrza. W tej serii



Wykres 2.

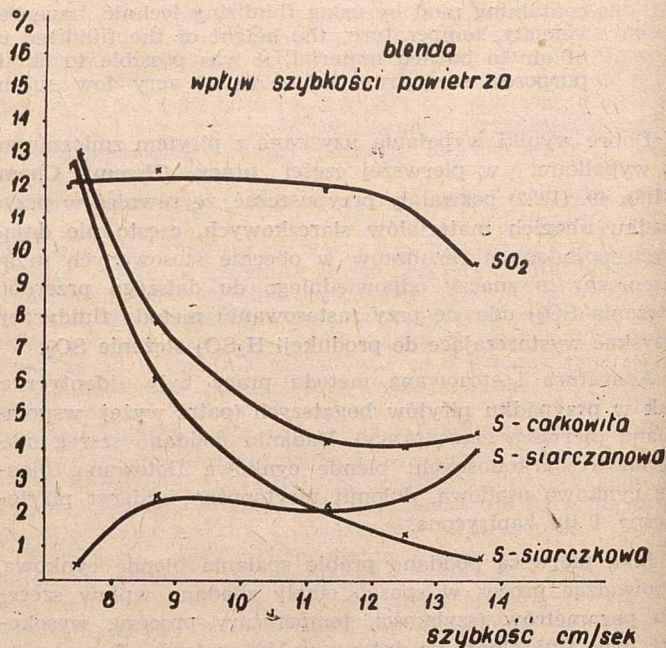
pomiarów zasilanie surowcem było stałe i wynosiło 0,480 kg/h, co odpowiada 2,45 kg/dcm²h.

Również utrzymywana była stała temperatura procesu 900°C i wysokość fazy fluidalnej — 35 cm. Pozorną szyb-

Tablica 3

Szybkość pow. cm/sek.	% SO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczkw.	% S w wyp. siarczan.	% wyzysk. siarki
7,5	12	12,84	12,4	0,44	51,5
8,7	12,5	7,85	5,37	2,48	71,3
11,3	11,8	4,13	2	2,13	85,3
12,5	11,5	4,06	1,03	3,03	85,4
13,6	9,6	4,4	0,57	3,88	85,1

kość powietrza zmieniano od 7,5 cm/sek do 13,6 cm/sek. Otrzymane wyniki pomiarów zestawione są w tablicy 3 i na wykresie 3.



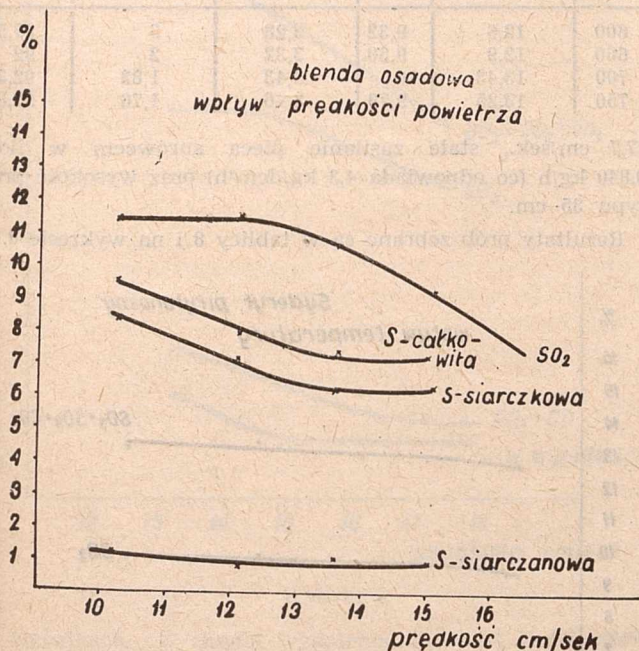
Wykres 3.

Po pewnym okresie stałości (praktycznie) SO_2 , w miarę wzrostu szybkości powietrza, następuje zmniejszenie się stężenia dwutlenku siarki w gazach prażalnych wskutek ich rozcieńczania powietrzem. Od chwili obniżenia się zawartości SO_2 w gazach, ilość siarki całkowitej w wypałkach praktycznie nie zmienia się. Wzrost szybkości powietrza, a tym samym zwiększanie jego ilości doprowadzonej w jednostkę czasu do pieca przy stałym zasilaniu, powoduje stałe obniżanie się zawartości siarki siarczkowej w wypałkach. Ilość siarki siarczanowej natomiast wzrasta.

Przeprowadzono również próby z blendą osadową o zawartości siarki 29,74% i granulacji: 0,834-0, 416 mm (3%), 0,416-0,247 mm (27,75%), 0,247-0,178 mm (15,35%), 0,178-0,147 mm (10,4%), poniżej 0,147 mm (43,5%) przy zasilaniu 0,510 kg/h (czyli 2,6 kg/dm²h wysokości słupa pyłu 35 cm) i temperaturze 900°C, zmieniając pozorną szybkość liniową powietrza w granicach od 10,2 cm/sek do 15,1 cm/sek (tablica 4, wykres 4).

Tablica 4

Szybkość pow. cm/sek.	% SO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczk.	% S w wyp. siarczan.	% wyzysk. siarki
10,2	11,45	9,64	8,43	1,21	71,4
12,1	11,5	7,93	7,25	0,68	76,7
13,6	10,8	7,42	6,36	1,06	78,2
15,1	9,27	7,46	6,47	0,99	78,1

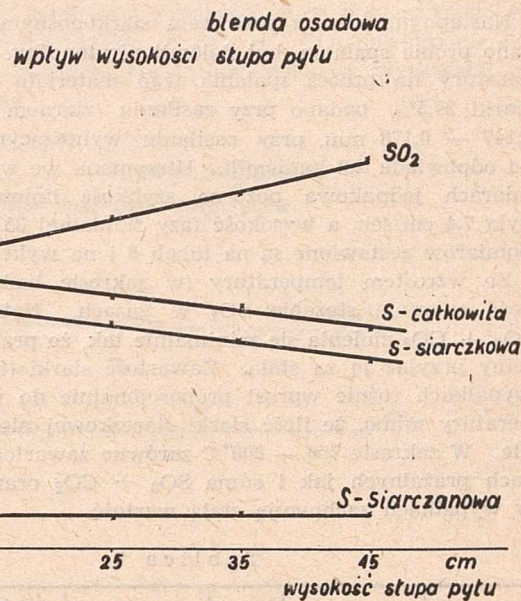


Wykres 4.

Wpływ wysokości słupa pyłu na proces prażenia blendy cynkowej osadowej podaje tablica 5 oraz wykres 5. Doświadczenia przeprowadzono przy stałej pozornej prędkości powietrza wynoszącej 13,6 cm/sek, temperaturze 900°C oraz zasilaniu 0,510 kg/h, czyli 2,6 kg/dm²h.

Tablica 5

Wysok. słupa pyłu cm	% SO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczk.	% S w wyp. siarczan.	% wyzysk. siarki
15	9,3	8,36	7,2	1,16	75,4
25	10	7,85	6,89	0,96	76,9
35	10,8	7,42	6,36	1,06	78,2
45	12	6,61	5,6	1,01	80,2



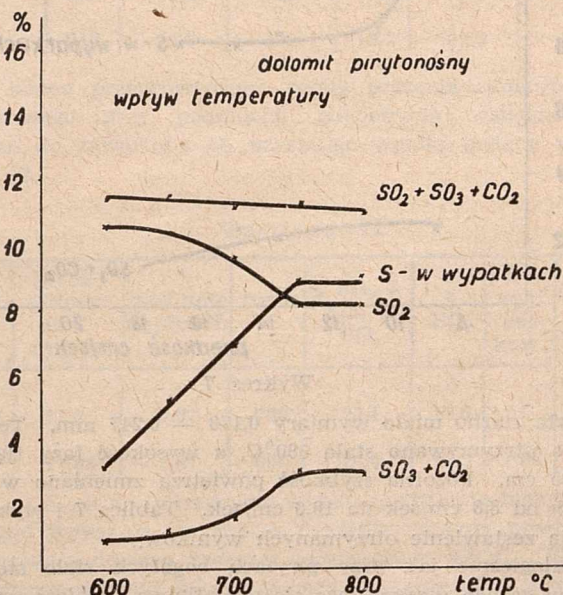
Wykres 5.

Ze wzrostem prędkości powietrza początkowo nie zmienia się stężenie w gazach. Przy dalszym wzroście ilości powietrza dostarczanego do pieca stężenie szybko maleje wskutek rozcieńczania gazów powietrzem. Zawartość siarki w wypałkach początkowo maleje. Z chwilą obniżenia się stężenia SO_2 w gazach, ilość siarki w wypałkach przestaje ulegać zmianie.

Tablica 6

t°C	% SO_2 + SO_3 + CO_2	% SO_2	% SO_3 + CO_2	% S w wyp. całkowitej	% S w wyp. siarczk.	% wyzysk. siarki
600	11,3	10,5	0,8	3,1	0,87	90,5
650	11,5	10,3	1,12	5,12	0,87	83,8
700	11	9,5	1,5	6,85	—	78
750	11,1	8,2	2,9	8,8	—	71
800	10,9	8,1	2,8	8,9	—	71

Wzrost wysokości słupa fazy fluidalnej powoduje stały wzrost stężenia SO_2 w gazach oraz stały spadek ilości siarki w wypałkach.



Wykres 6.

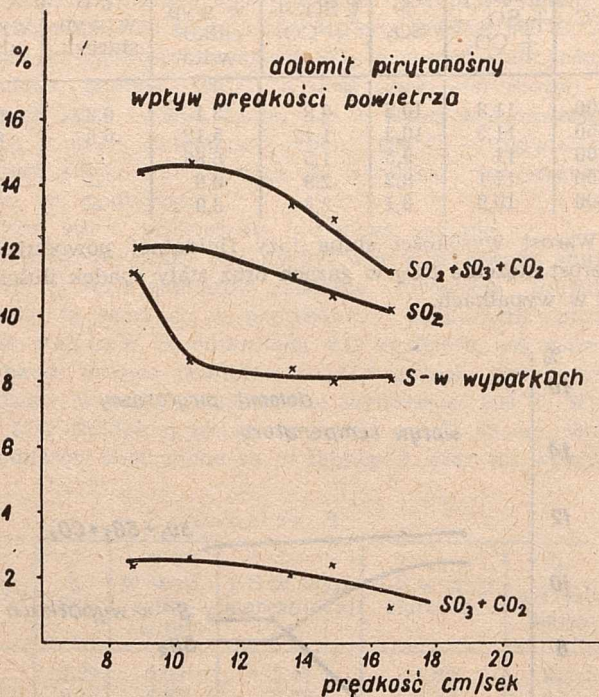
Następnym z kolei surowcem siarkonośnym, który poddano próbie spalania, był dolomit pirytonośny. Wpływ temperatury na proces spalania tego materiału o zawartości siarki 27,5% badano przy zasilaniu ziarnem o średnicy 0,147 — 0,178 mm, przy zasilaniu wynoszącym 0,430 kg/h, co odpowiada 2,2 kg/dcm²h. Utrzymana we wszystkich pomiarach jednakowa pozorna szybkość liniowa powietrza była 7,4 cm/sek, a wysokość fazy fluidalnej 35 cm. Wyniki pomiarów zestawione są na tabeli 6 i na wykresie 6.

Ze wzrostem temperatury (w zakresie badanym) spada dość znacznie stężenie SO₂ w gazach. Natomiast suma SO₂ + CO₂ zmienia się minimalnie tak, że praktycznie możemy przyjąć ją za stałą. Zawartość siarki (całkowitej) w wypałkach rośnie wprost proporcjonalnie do wzrostu temperatury mimo, że ilość siarki siarczkowej nie ulega zmianie. W zakresie 750 — 800°C zarówno zawartość SO₂ w gazach prażalnych jak i suma SO₃ + CO₂ oraz ilość siarki w wypałkach zachowują stałą wartość.

Tabela 7

Szybkość pow. cm/sek.	% SO ₂ +SO ₃ +CO ₂	% SO ₂	% SO ₃ +CO ₂	% S w wyp. całkowita	% wylazk. siarki
8,8	14,5	12,15	2,35	11,34	66
10,45	14,75	12,13	2,62	8,7	73
13,6	13,4	11,3	2,1	8,5	74
14,85	13,1	10,7	2,4	8,07	77
16,6	11,4	10,3	1,1	8,1	76

Badanie wpływu szybkości powietrza na przebieg procesu prażenia dolomitu pirytonośnego przeprowadzono z materiałem o zawartości 29% siarki przy zasilaniu wynoszącym 0,950 kg/h, co odpowiada 4,85 kg/dcm²h.



Wykres 7.

Użyte ziarno miało wymiary 0,178 — 0,247 mm. Temperaturę utrzymywano stałą 680°C, a wysokość fazy fluidalnej 35 cm. Pozorną szybkość powietrza zmieniano w granicach od 8,8 cm/sek do 16,6 cm/sek. Tabela 7 i wykres 7 podają zestawienie otrzymanych wyników.

Analogicznie jak przy piritach bogatych stałe stężenie SO₂ w gazach utrzymujące się początkowo, maleje szybko z chwilą użycia nadmiaru powietrza. Również suma

SO₂ + SO₃ + CO₂, po identycznym okresie stałości, zaczyna szybko maleć. Przy czym spadek sumarycznej zawartości SO₂ + SO₃ + CO₂ ze wzrostem szybkości powietrza jest intensywniejszy niż spadek stężenia SO₂.

Okresowi stałości stężenia SO₂ w gazach prażalnych odpowiada szybki spadek zawartości siarki w wypałkach. Dalszy wzrost szybkości powietrza powoduje niewielki lecz stały spadek siarki w wypałkach.

Następnym z kolei surowcem, który został poddany próbom spalania metodą fluidyzacji, był syderyt pirytonośny o zawartości 20,48% siarki całkowitej. Wszystkie próby przeprowadzano na pospółce zawierającej ziarna:

powyżej 0,834 mm	— 0,45%
0,834 — 0,416 mm	— 35,85%
0,416 — 0,247 mm	— 17,15%
0,247 — 0,178 mm	— 8,25%
0,178 — 0,147 mm	— 5,55%
0,147 — 0,074 mm	— 9,5 %
poniżej 0,074 mm	— 23,15%

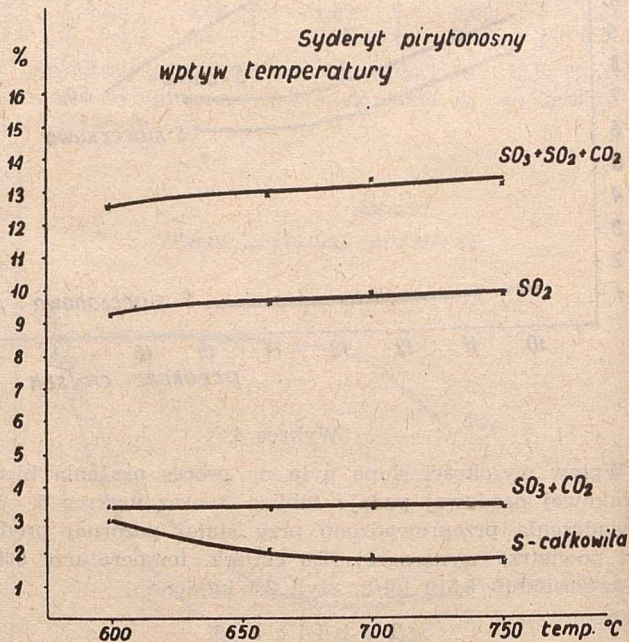
Przed wszystkim badano wpływ temperatury na proces prażenia zachowując stałą szybkość powietrza wynoszącą

Tabela 8

t°C	% SO ₂ +SO ₃ +CO ₂	% SO ₂	% SO ₃ +CO ₂	% S w wyp. całkowita	% wylazk. siarki
600	12,6	9,32	3,28	3	87,5
660	12,9	9,58	3,32	2	92
700	13,43	10	3,43	1,83	92,3
750	13,25	9,79	3,46	1,76	92,8

17,7 cm/sek., stałe zasilanie pieca surowcem w ilości 0,840 kg/h (co odpowiada 4,3 kg/dcm²h) oraz wysokość przepływu 35 cm.

Rezultaty prób zebrane są w tabelicy 8 i na wykresie 8.



Wykres 8.

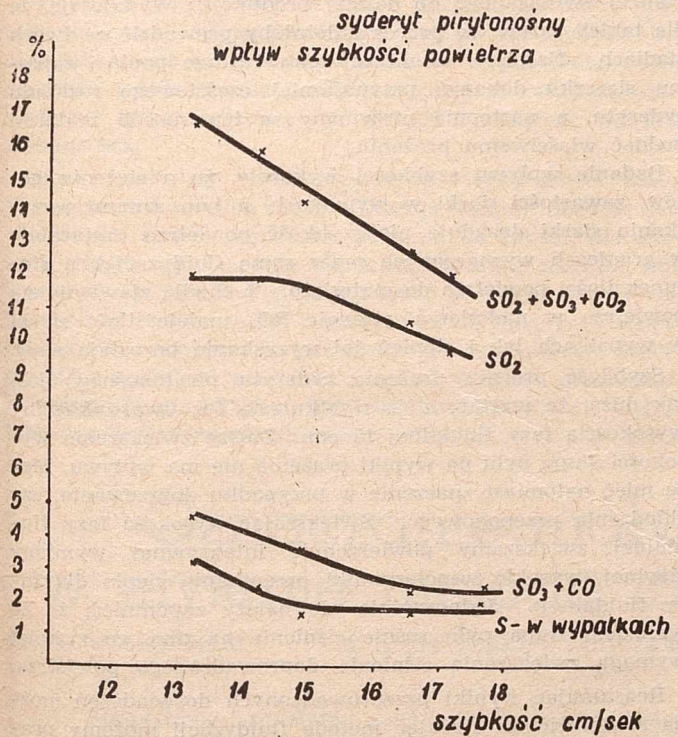
Jak widać wpływ temperatury (w badanym zakresie) jest niewielki. Ze wzrostem temperatury wzrasta nieco stężenie gazów i spada zawartość siarki w wypałkach. Można przyjąć, że praktycznie powyżej 660°C podwyższanie temperatury procesu (do badanej górnej granicy 750°C) nie ma wpływu na wynik procesu prażenia.

Drugim parametrem, którego wpływ badano, była szybkość powietrza. Utrzymując stałe zasilanie pieca w ilości 0,840 kg/h (co odpowiada 4,3 kg/dcm²h), temperaturę 660°C oraz wysokość złoża 35 cm przeprowadzono szereg pomiarów zmieniając pozorną szybkość liniową powietrza w granicach od 13,25 cm/sek. do 17,7 cm/sek. Tablica 9 i wykres 9 podają wyniki tej serii pomiarów.

Tablica 9

Szybkość pow. cm/sek.	% SO ₂ + SO ₃ + CO ₂	% SO ₂	% SO ₃ + CO ₂	% S w wyp. całkow.	% wyzysk. siarki
13,25	16,52	12	4,52	3,15	87,3
14,28	15,81	11,91	3,90	2,45	90,4
14,92	14,16	11,6	2,56	1,59	93,6
16,6	12,73	10,55	2,18	1,64	93,3
17,7	12,0	9,58	2,42	2	92

Przy wzroście pozornej szybkości powietrza można za- uważać identyczną jak dla piryków stałość stężenia SO₂ w gazach tak długo, dopóki zmniejsza się zawartość siarki



Wykres 9.

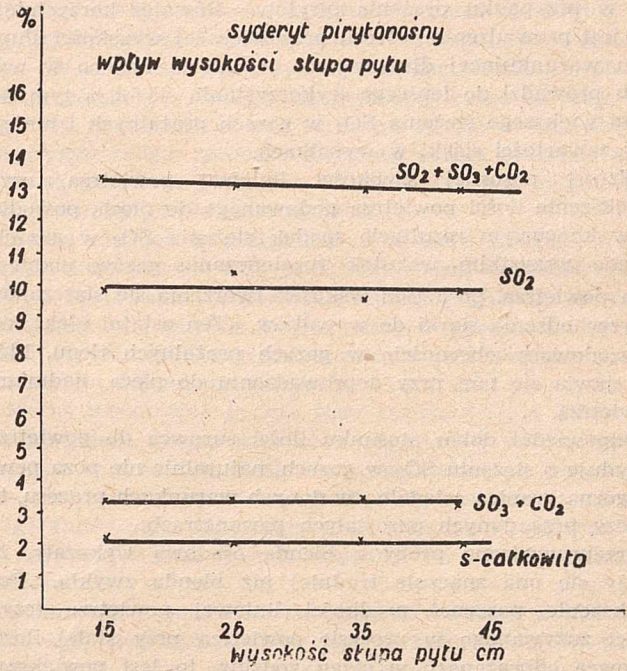
w wypadkach. Z chwilą wypalenia się całej ilości siarki wyzyskiwanej w tym procesie, stężenie SO₂ w gazach szybko spada wskutek rozcieńczenia gazów powietrzem. Sumaryczna zawartość SO₂ + SO₃ + CO₂ stale maleje.

Jako następny parametr badano wysokość słupa pyłu zachowując stałe zasilanie surowcem 0,840 kg/h (co odpowiada 4,3 kg/dcm²h), wysokość fazy fluidalnej 35 cm oraz temperaturę procesu 660°C (tablica 10 wykres 10).

Tablica 10

Wysokość słupa pyłu	% SO ₂ + SO ₃ + CO ₂	% SO ₂	% SO ₃ + CO ₂	% S w wyp. całkow.	% wyzysk. siarki
15	13,18	9,78	3,40	2,22	91,2
25	13	10,35	3,35	2	92
35	12,9	9,58	3,48	2,06	92
45	12,86	9,82	3,04	2,14	91,4

Praktycznie ze zmianą wysokości słupa pyłu zarówno sumaryczna zawartość SO₂ + SO₃ + CO₂, jak stężenie SO₂ w gazach prażalnych, jak i ilość siarki w wypadkach nie ulega zmianie.



Wykres 10.

Użyte do badań ily zapiryczne o zawartości siarki 7,14% miały z powodu swej budowy i dużego rozdrobnienia skłonność do zawieszania w przewodach doprowadzających materiał do pieca. Celem podwyższenia ich szybkości poddano do nich piasku obniżając tym samym zawartość siarki w materiale zasilającym do 4,8% S.

W tablicy 11 podano uzyskane wyniki.

Tablica 11

Szybkość pow. cm/sek.	temp. °C	zasilanie kg/h dcm ²	% SO ₂ + SO ₃ + CO ₂	% SO ₂	% S w wyp. całkow.	% wyzysk. siarki
4	610	20,4	12,1	8,3	0,79	84
4	610	24,5	15,1	13,3	0,62	92

W końcu przeprowadzono próby prażenia syderytu pirytonośnego przy podmuchu powietrzem wzbogaconym w tlen do zawartości O₂ uzyskując wyniki podane w tablicy 12.

Tablica 12

% O ₂ w pow.	szybk. liniowa pow. cm/sek.	zasilanie kg/dcm ² h	temp. °C	% SO ₂ + SO ₃ + CO ₂	% SO ₂	% S w wyp. całkow.	% wyz. siarki
43,6	11,2	~ 3,67	760	21,1	17,8	1,5	94
44,5	11,38	~ 3,67	660	20,4	17,3	1,64	93,5

W n i o s k i. Otrzymane wyniki ze spalania blendy flo- tacyjnej wykazują, że proces prażenia zaczyna przebiegać intensywnie dopiero powyżej temperatury 800°C. Wyraż- ny wzrost stężenia SO₂ w gazach prażalnych w wyższych temperaturach oraz spadek zawartości siarki w wypadkach

dowodzą, że korzystniej jest prowadzić proces w wyższych temperaturach (około 1000°C).

Nawet w temperaturze 1100°C nie zauważono tworzenia się spieków, które niszczyłyby fazę fluidalną i uniemożliwiłyby dalsze prowadzenie procesu, jak to miało miejsce w przypadku prażenia piritów. Również korzystniejsze jest prowadzenie procesu przy większej wysokości słupa pyłu warunkującej dłuższy czas zetknięcia faz, co w wyniku prowadzi do lepszego wykorzystania siarki, a tym samym większego stężenia SO_2 w gazach prażalnych i mniejszej zawartości siarki w wypałkach.

Wzrost pozornej szybkości liniowej powietrza, czyli zwiększenie ilości powietrza podawanego do pieca, powoduje w końcowym rezultacie spadek stężenia SO_2 w gazach, przede wszystkim wskutek rozcieńczania gazów nadmiarem powietrza, poza tym wskutek tworzenia się siarczanów i przechodzenia siarki do wypałków. Ten ostatni efekt jest spowodowany obecnością w gazach prażalnych tlenu, który zjawia się tam przy doprowadzaniu do pieca nadmiaru powietrza.

Odpowiedni dobór stosunku ilości surowca do powietrza decyduje o stężeniu SO_2 w gazach, naturalnie nie poza pewną górną granicą osiągalną w danych warunkach procesu, to znaczy przy danych pozostałych parametrach.

Przeprowadzone próby z blendą osadową wykazały, że praży się ona znacznie trudniej niż blendy zwykłej. Powiększenie pozornej prędkości liniowej powietrza (czyli ilości zużywanego w procesie powietrza przy stałej ilości surowca odprażanego w ciągu godziny, to jest powiększenie współczynnika nadmiaru powietrza) nie prowadzi do dobrych wyników. Mimo że, po przekroczeniu pewnej szybkości powietrza, stężenie SO_2 w gazach spada i zjawia się w nich dużo tlenu, to jednakże przy wysokości słupa pyłu 35 cm (w takich warunkach prowadzono próby) czas zetknięcia faz jest za krótki i zawartość siarki w wypałkach pozostaje dość wysoka i nie ulega zmianie.

Badania wpływu wysokości słupa fazy fluidalnej wykazały, że z jej wzrostem rośnie stężenie SO_2 w gazach, a ilość siarki w wypałkach maleje. Zwiększenie wysokości fazy fluidalnej przy niezmiennych pozostałych parametrach przedłuża czas zetknięcia tlenu powietrza z prażoną blendą osadową umożliwiając tym samym pełniejszy przebieg procesu prażenia. Dobre odprażenie blendy osadowej wymaga znacznie wyższego słupa fazy fluidalnej, niż wszystkie badane do tej pory surowce siarczkowe, co jest spowodowane znajdującymi się w niej zanieczyszczeniami.

Wpływ temperatury na proces prażenia dolomitu piritonośnego jest bardzo istotny. Jej wzrost powoduje rozkład węglanów znajdujących się w dolomicie. Powstałe tlenki wiążą SO_2 zmniejszając jego zawartość w gazach prażalnych i zwiększają ilość siarki w wypałkach. Stałość zarówno stężenia SO_2 w gazach jak i siarki w wypałkach w granicach temperatur 750 — 800°C jest niezupełnie zrozumiała. A więc, aby zmniejszyć rozkład węglanów, a tym samym ujemny wpływ powstałych z nich tlenków, dolomit piritonośny należy prażyć w temperaturze możliwie niskiej (najwyżej 600°C).

Dolna granica temperatury prażenia jest uwarunkowana najniższą temperaturą, w której proces prażenia samego siarczku biegnie z odpowiednią dla celów technicznych szybkością i leży w granicach 550 — 600°C.

Wpływ pozornej szybkości powietrza na proces prażenia dolomitów piritonośnych i piritów jest identyczny. Po osiągnięciu pewnej krytycznej szybkości powietrza, stężenie SO_2 w gazach szybko spada przy jednoczesnej praktycznie stałości zawartości siarki w wypałkach, co jest spowodowane przekroczeniem odpowiedniego stosunku ilo-

ści surowca do powietrza, czyli nadmiarem doprowadzanego do pieca powietrza, które rozcieńcza gazy prażalne. Naturalnie chcąc utrzymać stężenie SO_2 w gazach należałoby dodać surowca, czyli utrzymać stosunek powietrza do materiału. Większa szybkość powietrza wymaga doprowadzenia większych ilości materiału, a tym samym zwiększa wydajność pieca. Zarówno górna granica jak i dolna szybkości powietrza jest uwarunkowana dla danej grubości ziarna wymaganiami samego procesu fluidyzacji. Zagadnienie to zostało wyczerpująco omówione w pierwszej części pracy. To co zostało tam na ten temat powiedziane wynika z charakteru samej fluidyzacji i jest ogólnie słuszne dla wszystkich surowców.

Przy prażeniu syderytu piritonośnego nie zauważono istotnego wpływu temperatury na ten proces. Rozkład syderytu ma miejsce już w temperaturach niższych, tak że podwyższenie temperatury do wysokości odpowiedniej dla prażenia siarczku nie wprowadza istotnych zmian. Syderyt piritonośny można prażyć w takich samych temperaturach jak pirit. W przypadku bardzo ubogich syderytów piritonośnych wywiązujące się duże ilości CO_2 mogą na tyle rozcieńczyć gazy prażalne, że stężenie SO_2 w nich spadnie poniżej wymaganego do dalszej produkcji. Wydaje się, że dla takich surowców proces należałoby prowadzić w dwóch stadiach. Najpierw w niższej temperaturze poniżej zapłonu siarczku dokonać przynajmniej częściowego rozkładu syderytu, a następnie otrzymany w ten sposób materiał poddać właściwemu prażeniu.

Badanie wpływu szybkości wykazało, że o stężeniu gazów, zawartości siarki w wypałkach, a tym samym wyzyskaniu siarki decyduje nie szybkość powietrza (naturalnie w granicach wyznaczonych przez samą fluidyzację), a stosunek ilości powietrza do materiału. Z chwilą zjawienia się powietrza w nadmiarze, stężenie SO_2 maleje, ilość siarki w wypałkach jak i stopień jej wyzyskania pozostają stałe.

Szybkość procesu prażenia syderytu piritonośnego jest tak duża, że wystarcza czas zetknięcia faz uwarunkowany wysokością fazy fluidalnej 15 cm. Dalsze zwiększenie wysokości słupa pyłu na wyniki prażenia nie ma wpływu. Może mieć natomiast znaczenie w przypadku dogrzewania, czy chłodzenia przeponowego. Zwiększając wysokość fazy fluidalnej zwiększamy powierzchnię intensywnej wymiany cieplnej (wysokie współczynniki przenikania ciepła dla fazy fluidalnej). Jednocześnie nie należy zapomnieć, że ze wzrostem słupa pyłu rośnie ciśnienie na dno, co z kolei wymaga zwiększenia ciśnienia doprowadzanego powietrza.

Reasumując wyniki przeprowadzonych doświadczeń można stwierdzić, że stosując metodę fluidyzacji możemy prażyć nawet bardzo ubogie w siarkę materiały siarczkowe, których w istniejących urządzeniach i stosowanymi do tej pory metodami nie można było przerobić, uzyskując stężenie SO_2 odpowiednie do dalszej produkcji. Również wyzyskanie siarki w metodzie fluidyzacyjnej jest lepsze niż w pozostałych do tej pory stosowanych. A więc metoda fluidyzacji rozszerza bazę surowcową, pozwalając wykorzystać ubogie materiały siarkonośne uważane do tej pory za bezużyteczne.

Wszystkie materiały siarczkowe możemy podzielić na niezawierające składników ulegających zmianom w warunkach prażenia, względnie posiadające ich bardzo mało i zawierające domieszki, które w czasie procesu prażenia ulegają zmianom. Pierwszy rodzaj materiałów nie nastrocza trudności. Zanieczyszczenia są balastem, który poza stroną cieplną nie ma prawie wpływu na wyniki procesu. W tym przypadku, nawet przy niewielkiej zawartości siarki, można przy odpowiednim doborze stosunku ilości surowca do powietrza uzyskać wysokie stężenie SO_2 w gazach i dobre

odprażenie. Przykładem mogą być ily pirytonośne, z których nawet przy zawartości 4,8% siarki w materiale zasilaającym piec uzyskano 13,3% SO_2 w gazach i 0,6% siarki w wypalkach.

Drugi rodzaj surowców dla uzyskania odpowiednich rezultatów wymaga dla każdego z nich odpowiedniego doboru parametrów.

Mogą zaistnieć i takie przypadki dla surowców o bardzo małej zawartości siarki, że na skutek wydzielania się gazowych produktów rozkładu domieszek będzie miało miejsce intensywne rozcieńczenie gazów prażalnych, albo też SO_2 będzie wiązany trwale przez powstałe w procesie prażenia produkty stałe tak, że otrzymane stężenie SO_2 w gazach będzie za niskie do dalszego przerobu. Nieraz w takich przypadkach można się uciec do rozbicia procesu na dwa stadia, jak to może mieć miejsce z syderitem.

W pierwszym stadium należy poddać surowiec wstępnej obróbce pozwalającej na przereagowanie domieszek i uzyskanie materiału, w którym poza siarczkami resztę można uważać za balast nie mający wpływu względnie minimalnie oddziaływujący na wyniki drugiego stadium, to jest właściwego prażenia.

W innych przypadkach szybkość prażenia siarczków metodą fluidyzacji, która jest często większa niż szybkość innych ubocznych reakcji, pozwala nawet w przypadku dużej prężności rozkładowej zawartych w surowcu związków spowodować tylko częściowy ich rozkład i otrzymać wysokie stężenie SO_2 .

Biorąc materiały coraz uboższe w siarkę nawet takie, przy prażeniu których nie przebiegają reakcje uboczne pochłaniające ciepło, dojdziemy wreszcie do takich, dla których ciepło wywiązujące się przy spalaniu siarczku nie wystarczy do utrzymania temperatury procesu. Należy zaznaczyć, że granica ta dla prażenia metodą fluidyzacji wskutek bardzo intensywnego przebiegu procesu, małego współczynnika nadmiaru powietrza i małej objętości przestrzeni, w której się ona odbywa, jest o wiele niższa niż dla wszelkich urządzeń i metod stosowanych do tej pory. W wielu

przypadkach regeneracja ciepła zarówno unoszonego z wypalkami jak i z gazami prażalnymi pokryje ten niedobór. Stosowanie regeneracji ciepła w przypadku metody fluidyzacji nie nastręcza żadnych trudności. Piec półkowy skonstruowany na podobieństwo kolumny rektyfikacyjnej, w którym prażony surowiec a potem wypalki przelewają się z półki na półkę w sposób prosty, rozwiązuje to zagadnienie. W najprostszym przypadku można zbudować piec o trzech półkach, w którym na pierwszej licząc od góry będzie się nagrzewał świeży surowiec od gazów prażalnych, na drugiej będzie zachodził właściwy proces prażenia, a na trzeciej powietrze potrzebne do procesu będzie nagrzewało się odbierając ciepło od wypalków.

Można również w przypadku materiałów ubogich, a dających duże stężenie SO_2 (pierwszy rodzaj surowców), stosować ogrzewanie bezpośrednie spalając paliwo w fazie fluidalnej. Co prawda procent SO_2 w gazach obniży się, ale i tak w wielu przypadkach może być jeszcze wystarczający do dalszej produkcji.

Można zastosować jeszcze inne rozwiązanie, a mianowicie materiały ubogie mieszać z bogatymi i w ten sposób uzyskać odpowiednią ilość ciepła potrzebną do prowadzenia procesu. Nawet w przypadku dogrzewania przeponowego fluidyzacja odznaczająca się dużymi współczynnikami wymiany ciepła stwarza dogodne warunki prowadzenia procesu.

Zastosowanie powietrza wzbogaconego tlenem w metodzie fluidyzacji gwarantuje dobre jego wykorzystanie. W przypadku materiałów pierwszego rodzaju (to znaczy nie posiadających składników dodatkowych reagujących w temperaturze procesu) pozwala osiągnąć bardzo wysokie stężenia SO_2 w gazach, zaś dla materiałów bardzo ubogich i dających w czasie prażenia produkty uboczne pozwala wybitnie zwiększyć stężenie SO_2 w gazach prażalnych. Pod względem cieplnym zastosowanie powietrza wzbogaconego tlenem, zmniejszając ilość biernego azotu, obniża granicę zawartości siarki w materiale, przy której proces może jeszcze przebiegać własnym ciepłem.

Otrzymano 2.VII.55.

Oznaczanie małych zawartości tlenu w etylenie metodą ciągłą kolorymetryczną

543.844:547.313.2:545.81

M. Struszyński, J. Minczewski, S. Waszak i J. Wacławik

I.Ch.O. — Zakład Analityczny

Sprawdzono i zmodyfikowano kolorymetryczną metodę L. J. Bradyego oznaczania małych ilości tlenu w gazach oraz przystosowano ją do automatycznej kontroli zawartości tlenu w etylenie w granicach 0,002% — 0,02%. Podano dokładny opis przygotowania odczynników, zestawienia, kalibrowania i uruchomienia aparatury. Stwierdzono możliwość zwiększenia zakresu pomiarów do 0,1% zawartości tlenu. Metoda pozwala oznaczać zawartości tlenu w granicach 0,002% — 0,02% z błędem bezwzględnym 0,0005% dając pomiar z opóźnieniem ok. 2 minut.

Проверен и модифицирован колориметрический метод Л. И. Брайди определения небольших количеств кислорода в газах и применен к автоматическому контролю содержания кислорода в этилене (в пределах 0,002% — 0,02%). Подробно описаны приготовления реактивов, установка, калибрование и ввод в действие аппаратуры. Констатируется возможность увеличения предела измерения до 0,1% содержания кислорода. При помощи этого метода можно определить содержание кислорода в пределах 0,002% — 0,02% с абсолютной ошибкой 0,0005% с около 2 минутным опозданием измерения.

The L. J. Brady's colorimetric method of determining small quantities of oxygen in gases has been verified and adapted to automatic control of oxygen content in ethylene in limits of 0.002 — 0.02%. Preparing reagents, assembling, calibrating and starting the apparatus have been described in detail. The possibility to extend the range of measurement to 0.1% oxygen content has been confirmed. The method permits to determine oxygen (in limits of 0.002 — 0.02%) with an absolute error of 0.0005% giving the measurement with a delay of ca 2 minutes.

Wstęp

Coraz większe zapotrzebowanie przemysłu na gazy techniczne, wolne od tlenu lub zawierające go w ściśle określonych granicach stężeń, spowodowało opracowanie sze-

regu metod analitycznych, zezwalających na ocenę zawartości tlenu w takich gazach.

Metody te można podzielić na:

1. chemiczne,

du z elektrolizera E), przepływa przez aparaturę zmieniając natężenie zabarwienia odczynnika.

Zmieniając zawartość tlenu ustalamy żadaną zależność w formie wykresu w układzie: % absorpcji światła odczytany na kolorymetrze — zawartość tlenu w gazie.

B. Odczynniki stosowane

1) Cynk granulowany amalgamowany.

Do kolumny redukcyjnej o średnicy ziarna 1—1,5 mm i do oczyszczania gazu o średnicy ziarna powyżej 2 mm.

Cynk do amalgamatu przygotowano we własnym zakresie przepuszczając stopiony cynk przez sito żelazne z otworami ϕ 0,5 mm w odl. 10 mm do wody. Otrzymane granulki rozdzielono na sitach na odpowiednie rozmiary.

Sposób ten jest trudny do wykonania. Cynk granulowany zastąpiono z powodzeniem spiralkami z blachy cynkowej. Blachę grubości 1 mm cięto na gilotynie na paski szerokości 1—1,5 mm. Z pasków tych zwijano spirale, nawijając je na korbkę zrobioną ze stalowego drutu (ϕ 1,5 mm i długości 40 cm) ściśniętego w imadle ślusarskim między dwiema deszczkami. Spiralki cięto na kawałeczki po 3—4 zwoje.

Amalgamowano cynk, po odtłuszczeniu i oczyszczeniu rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, 5% roztworem chlorku rtęciowego w wodzie w ciągu 10 minut.

2) Sól sodowa kwasu β -antrachinonosulfonowego.

Odczynnik ten produkowany jest jako produkt techniczny pod nazwą „soli srebrzystej”. Techniczny produkt wymaga kilkakrotnej krystalizacji z wody. Vogel³⁸⁾ podaje metodę otrzymywania tego związku dającą łatwo żądany produkt.

2a) Roztwór do oczyszczania gazu od śladów tlenu.

6 g β -antrachinonosulfonianu sodu rozpuścić w 3,5 l destylowanej wody, dodać 80 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego i dopełnić wodą destylowaną do 4 l. Przechowywać w ciemnych dobrze zakorkowanych butelkach. Trwałość roztworu około 60 dni.

2b) Roztwór do analizy.

0,25 g β -antrachinonosulfonianu sodowego rozpuścić w 3,5 l destylowanej wody, dodać 80 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego i dopełnić wodą destylowaną do 4 l. Przechowywać jak wyżej. Trwałość roztworu 2 tygodnie.

3) Alkaliczny roztwór hydrosiarczyny sodowego do wstępnego oczyszczania gazu od tlenu⁴¹⁾.

Do butli o pojemności 10 l w strumieniu azotu wlać 3 l zimnej wody, rozpuścić w niej ok. 100 g wodorotlenku potasowego i dodać 2 kg hydrosiarczyny sodowego. Po rozpuszczeniu większej jego części przez mocne wstrząsanie dodać ostudzony roztwór 1 kg wodorotlenku potasowego w małej ilości wody, dokładnie wymieszać i pozostawić na noc, chłodząc cały czas strumieniem bieżącej wody. Jeżeli roztwór nie jest przezroczysty, dodać 30 ml 10% roztworu chlorku barowego; wraz z powstałym osadem siarczynu barowego opadają na dno wszelkie zanieczyszczenia. Czysty żółtawy roztwór zdekantować do butelek jednolitrowych i szczelnie zakorkować (ciecz powinna sięgać pod korek).

4) Kwas siarkowy rozcieńczony 1:9 (do elektrolizera).

5) Wodorotlenek potasowy: 30% roztwór wodny (do płuczki gazowej).

C. Aparatura

1) Zestaw szklany wykonywany wg schematu w pracy Bradyego.

2) Kolorymetr Langego typu U-II podłączony do sieci przez wyrównywacz napięcia (Electronica Vilnes — Praha CSR, V-220, VA-250; C-408).

Kolorymetr zabezpieczono od światła zewnętrznego szczelnym pokrowcem z wycięciem na skalę galwanometru.

3) Prostownik TBW, 12/6—48, 50Hz podłączony do stabilizatora — używany jako źródło prądu stałego do elektrolizera.

4) Miliamperomierz typu „Multizet”.

5) Aparat rejestrujący „Schaffer Budenberg GMBH Magdeburg — B; 220V; 50Hz; o zakresie 0-32 mV (seryjny aparat rejestrujący do termopary żelazo-konstantan).

6) Licznik gazu wodny firmy Mechanik (z). Kalorimeter- und Kaloriferwerke, Dessau.

7) Kapilara regulująca przepływ odczynnika.

Kapilara przepuszczała 112,2 l/godz. azotu pod ciśnieniem 127 mm/Hg.

D. Modyfikacje

Przystępując do cechowania aparatury zestawionej ściśle wg schematu (rys.1) podanego przez Bradyego, natrafiono na szereg trudności, które kolejno eliminowano modyfikując zestaw.

Najważniejsze z nich były następujące:

1) Oczyszczanie gazu wzorcowego od tlenu. Podany przez Bradyego sposób usuwania tlenu za pomocą roztworu β -antrachinonosulfonianu sodowego w płuczce z amalgamatem cynkowym okazał się niewystarczający dla gazu zawierającego ok. 0,7% tlenu. Zastosowano początkowo kolumnę z alkalicznym roztworem hydrosiarczyny sodowego zabezpieczonym warstwą aniliny zapobiegającą pienieniu się. Sposób ten okazał się w praktyce dobry, ale niezbyt wygodny ze względu na dość szybkie zużywanie się roztworu, duże rozmiary kolumny (wysokość 1,20 cm) i kłopotliwe przygotowywanie odczynnika. Dlatego zastąpiono go następnie kolumną z miedzią osadzoną na ziemi okrzemkowej.

Wykorzystano metodę Meyera i Rongego⁴⁶⁾ polegającą na usuwaniu tlenu z gazu przy pomocy aktywnej miedzi w 200°C. Miedź przygotowano w następujący sposób:

Rozpuszczono 12 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ w 200 ml stężonego amoniaku i roztworem tym nasycono ziemię okrzemkową. Nadmiar roztworu zlano, a ziemię okrzemkową wysuszone najpierw na łaźni wodnej, później w suszarce w 150°C. Wysuszony placek rozdrobniono na ziarna 3—5 mm i napętniono nią rurę szklaną o ϕ 4 cm i wysokości 80 cm. Na rurę tę nawinięto spiralnie najpierw cienki sznurek azbestowy w odstępach 1 cm, następnie nawinięto spiralnie w przeciwnym kierunku 10 m drutu oporowego w odstępach ok. 0,7 cm. Rurę z nawinięciem umieszczono koncentrycznie w drugiej osłaniającej rurze szklanej.

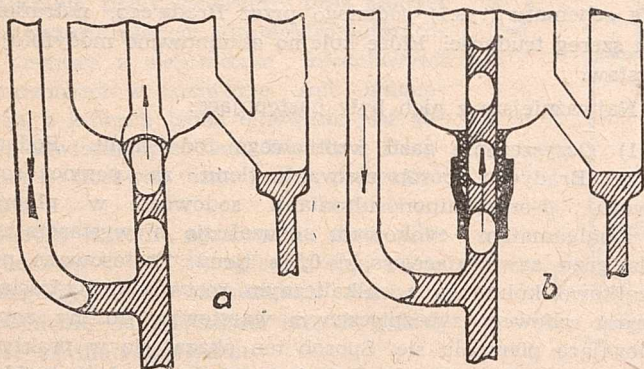
Temperaturę wypełniania rury mierzono przy pomocy termopary umieszczonej wewnątrz rury, a regulowano ją napięciem doprowadzonym z autotransformatora.

Gaz doprowadzono od góry przez rurkę szklaną umieszczoną w korku gumowym, a odprowadzono w ten sam sposób od dołu. Przy dalszym odprowadzaniu wmonotowano mały łapacz wody z możliwością odprowadzania jej. Przed użyciem urządzenia przedmuchano je posiadającym etylem zawierającym wodór i następnie ogrzewano do 200°C w celu zredukowania miedzi. Po zmianie zabarwienia ziemi okrzemkowej na ciemnofioletowe, kolumna jest gotowa do użycia.

Według literatury kolumna usuwa tlen do zawartości 3.10⁻⁴ mm.

2) W celu uzyskania równomiernego przepływu gazu w aparaturze, niezależnego od zmian ciśnienia gazu w butli, zastosowano wyrównywacz ciśnienia (Wc na rys. 12). Uchodzący nadmiar gazu spalany jest w mikropalniku ustawionym obok wyrównywacza.

3) Przy wstępnym uruchamianiu aparatury okazało się, że w płuczce (P) (rys. 1) przekrój rurki, którą gaz podnosi roztwór odczynnika do góry, musi być na całej długości jednakowy, tylko wtedy bowiem przy ustalonym przepływie gazu i ustalonym poziomie roztworu w separatorze będzie krążyć w aparaturze określona ilość odczynnika na jednostkę czasu. Tymczasem w miejscu wtopienia omawianej rurki do płuczki powstało rozszerzenie powodujące przerywanie podnoszonej warstwy roztworu oraz spływanie jego ku dołowi, co powodowało nierównomierność krążenia odczynnika (rys. 2a). W celu uniknięcia tych zakłóceń rozwiązano to w sposób widoczny na rys. 2b łącząc płuczkę z rurką za pomocą węża gumowego i uszczelniając na gorąco piceiną.



Rys. 2

4) Aby uniknąć kłopotliwego ciągłego odczytywania wskazań na skali kolorymetru i odnoszenia ich do krzywej kalibrowania, obrazującej zależność wartości absorpcji roztworu odczynnika od zawartości procentowej tlenu w gazie, oraz ażeby dla kontroli procesu otrzymać gotowe krzywe zawartości tlenu w zależności od czasu procesu, zastosowano automatyczną rejestrację wyników. W tym celu aparat rejestrujący połączono z końcówkami fotoelementu selenowego znajdującego się po stronie naczynka z przepływającym roztworem odczynnika.

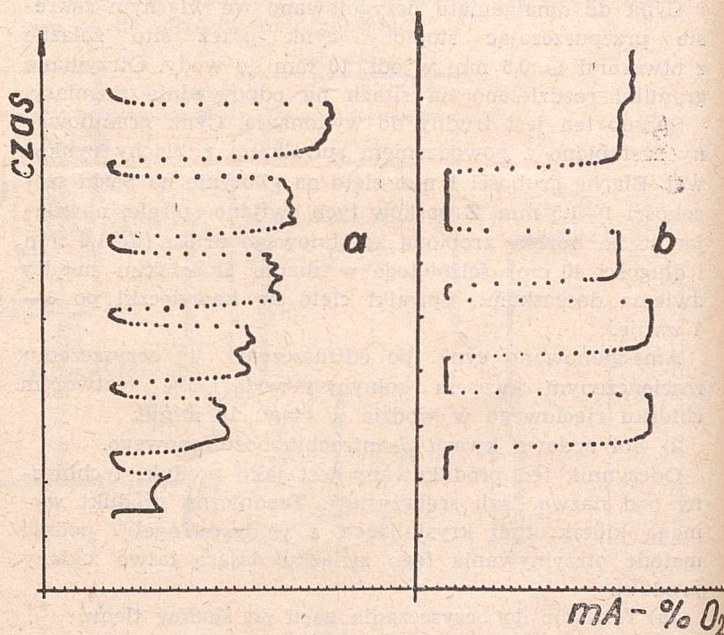
Połączenie przez dwubiegunowy przełącznik (ABC rys. 12) pozwalało na przerzucanie pomiaru bądź na samopis, bądź na kolorymetr.

5) Wstępne obserwacje przebiegu analizy wykazały również, że poziom roztworu w separatorze regulujący ilość cieczy podnoszonej przez gaz nie jest stały. Zmiany są spowodowane tym, że wskutek reakcji odczynnika z amalgamatem cynku wywiązuje się z czasem gaz, który gromadzi się pomiędzy granulakami amalgamowanego cynku podwyższając poziom roztworu odczynnika w aparacie. Gaz ten co pewien czas wydobywa się w formie większych lub mniejszych pęcherzyków obniżając z kolei poziom odczynnika. Wahania te wpływają na oznaczenia tak, jak gdyby zmieniała się zawartość tlenu w gazie, gdyż w pierwszym przypadku z tą samą ilością tlenu wchodzi w reakcję większa ilość odczynnika, a w drugim — mniejsza ilość.

Aby uniknąć tych zakłóceń, zastosowano urządzenie z przelewem regulujące automatycznie poziom. Widoczne jest ono na rys. 12 (Wp). Naczynie poziome umieszczone na wysokości wskazanej na rysunku i połączone z kolumną redukcyjną kranem trójdrożnym (K_1). Ścisnąć śrubowym uregulowano przepływ odczynnika z naczynia poziomego poprzez kolumnę redukcyjną i przelew tak, aby odczynnik spływał powoli kroplami przez prze-

lew do podstawionego naczynia. Od czasu do czasu uzupełnia się zawartość roztworu odczynnika w naczyniu poziomym (B_1). Wysokość słupa cieczy jest uwarunkowana ciśnieniem przepływającego przez aparaturę gazu. Korzystny wpływ tej modyfikacji na równomierność przepływu odczynnika ilustrują krzywe zawartości tlenu kreślone przez samopis (rys. 3).

Krzywa a dotyczy stanu przed wprowadzeniem wyrównywania poziomu; widoczne są znaczne wahania krzywej przy stałej zawartości tlenu.

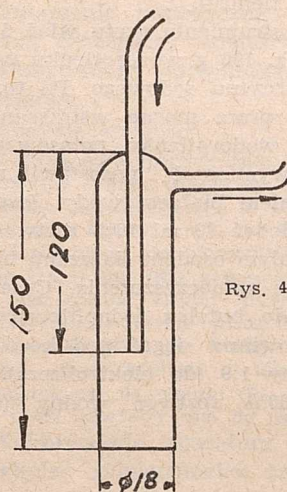


Rys. 3

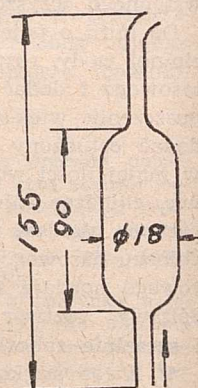
Krzywa b na rys. 3 przedstawia wykres po wprowadzeniu wyrównywania poziomu; przebieg krzywej jest wyrównany.

6) Dalsze trudności wynikły przy ustalaniu typu naczynka kolorymetrycznego, które powinno być tak skonstruowane, aby ciecz o zmienionym zabarwieniu najszybciej wypełniała całe naczynko kolorymetru.

Wstępne badania mające na celu wybór takiego naczynka o odpowiednim kształcie spośród wypróbowanych typów dały następujące wyniki *):



Rys. 4



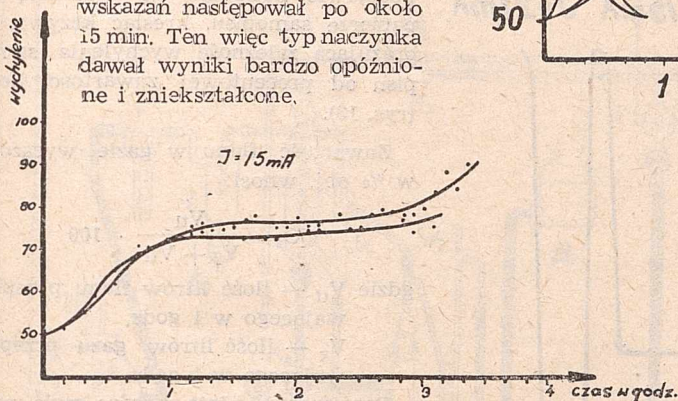
Rys. 5

*) Wobec zastrzeżeń autorów pracy, że proporcjonalność między zabarwieniem roztworu a wychyleniami galvanometru istnieje tylko do 50% odbarwienia roztworu, wszystkie prace wykonywano na fotokolorymetrze Langego z zielonymi filtrami nastawionym tak, aby roztworowi odbarwionemu do połowy odpowiadał punkt zerowy skali galvanometru, roztworowi nieodbarwionemu — punkt setny. Jako roztwór porównawczy stosowano świeżo przyrządzony roztwór β -antrachinonosulfonianu sodowego o identycznym stężeniu.

a. Typ naczynka opisany w metodzie oryginalnej (rys. 4).

Po włączeniu elektrolizera i utrzymaniu stałego natężenia prądu ($I = 15 \text{ mA}$) warunkującego przy stałym przepływie gazu stałą zawartość tlenu w gazie, równowaga powinna się ustalić po około 10 min. Tymczasem, jak wskazuje rys. 6, zachodzi stały wzrost wskazań galwanometru w ciągu 3 i pół godzin.

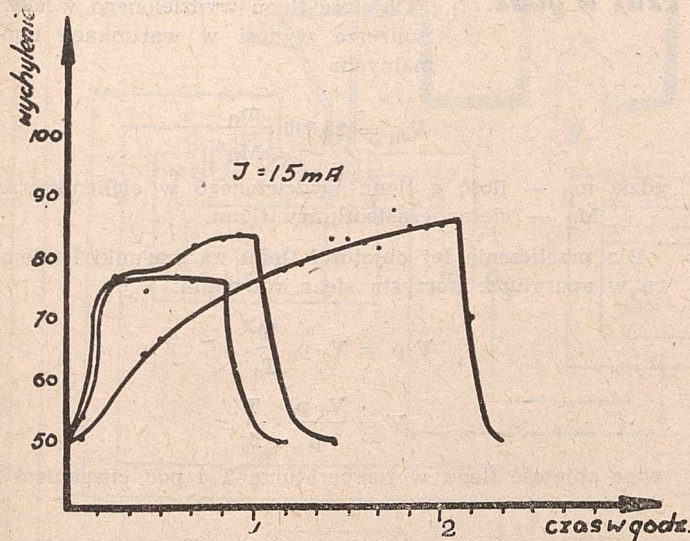
Po wyłączeniu elektrolizera spadek wskazań następował po około 15 min. Ten więc typ naczynka dawał wyniki bardzo opóźnione i zniekształcone.



Rys. 6

b. Typ naczynka rys. 5.

Dane otrzymane ilustruje rys. 7.



Rys. 7

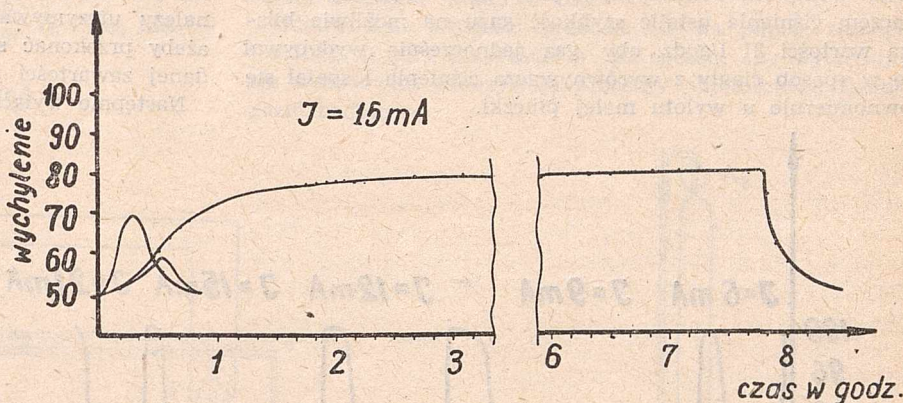
Jak widać z niego, przy użyciu naczynka tego typu i wprowadzeniu roztworu od dołu, równowaga ustala się po dłuższym czasie.

Po włączeniu elektrolizera wskazania galwanometru spadają do wyjściowych w czasie od 13 do 22 min. Nie osiągnięto powtarzalności wskazań przy tym samym natężeniu prądu (15 mA).

c. Typ następny naczynka podano na rys. 8.

Przy tym typie prawie trzykrotnie krótszym od poprzedniego i wprowadzaniu roztworu odczynnika od góry równowaga ustalała się dopiero po

dwóch godzinach; po wyłączeniu prądu — po 45 min. Nie ma tu również powtarzalności wskazań (rys. 9).



Rys. 9

d. Typ naczynka ten sam z doprowadzeniem odczynnika od dołu (rys. 8)

Wstępne próby wykazały, że ten sposób daje ustalenie się równowagi po około 10 minutach. Zostało to potwierdzone przez szereg dalszych pomiarów wykonanych zarówno przy użyciu galwanometru (rys. 10), jak i zarejestrowanych samopisem (rys. 11).

Jak widać z tych krzywych, ten typ naczynka kolorymetrycznego z doprowadzeniem odczynnika od dołu odpowiada wymaganym warunkom: szybkie reagowanie na zmiany zawartości tlenu w gazie (ok. 2,5 min.), stosunkowo szybkie ustalanie się równowagi (ok. 10 min.) i powtarzalność.

Krzywe zostały wykreślone przy wzrastającej zawartości tlenu w gazie, tj. dla kolejno wzrastających natężeń prądu: 6 mA, 9 mA, 12 mA, 15 mA, 18 mA, 21 mA oraz dla zmniejszających się w analogiczny sposób.

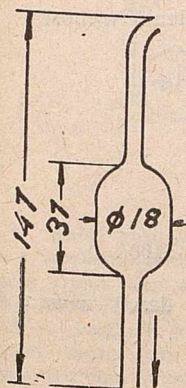
E. Uruchamianie i kalibrowanie aparatury

Po wprowadzeniu omówionych wyżej modyfikacji otrzymano prawidłowo działający zestaw aparatury widoczny na rys. 12.

Zestawioną zgodnie z tym schematem aparaturę uruchamia się i kalibruje jak następuje.

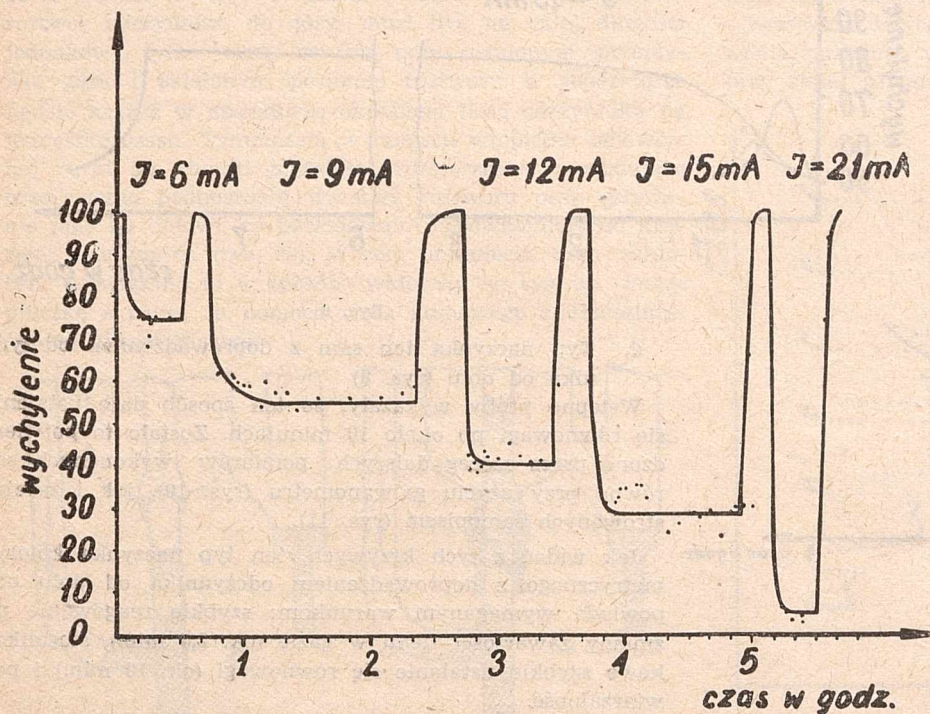
Płuczkę (P) wypełnić perełkami szklanymi prawie do wylotu rurki, którą gaz doprowadza roztwór odczynnika, i przykryć je warstwą waty szklanej. Dziurkowane dno kolumny redukcyjnej (Kor) pokryć warstwą perełek szklanych a następnie warstwą waty szklanej. Kolumnę wypełnić świeżo przyrządzonym amalgamatem cynku do ok. 3/4 wysokości. Połączyć płuczkę (P) z kolumną (Kor) poprzez kapilarę, warunkującą szybkość przepływu odczynnika przez aparaturę i kran trójdrożny (K_3I). Wprowadzić do elektrolizera kwas siarkowy w takiej ilości, aby całkowicie wypełnił rurkę odprowadzającą tlen i wodór. Posiłkując się butlą poziomą (B_1) napełnić kolumnę redukcyjną (Kor) oraz naczynko kolorymetryczne wraz z doprowadzeniem i doprowadzeniem do wysokości podanej na rysunku.

Porównawcze naczynko w kolorymetrze (filtry zielone) wypełnić świeżo przyrządzonym bezbarwnym odczynnikiem. Włączyć i rozgrzać kolumnę oczyszczającą gaz od tlenu z CuO . Płuczkę (P_3) napełnić 30% roztworem wodorotlenku potasowego, a dwie pozostałe — P_2 i P_1 o pojemności ok. 0,5 litra — warstwą 7 centymetrowej wysokości amalgamatu cynku o większej granulacji i stężonym roztworem odczynnika w ilości ok. 0,5 litra. Wyrównywacz ciśnienia napełnić lekkim olejem (np. tur-



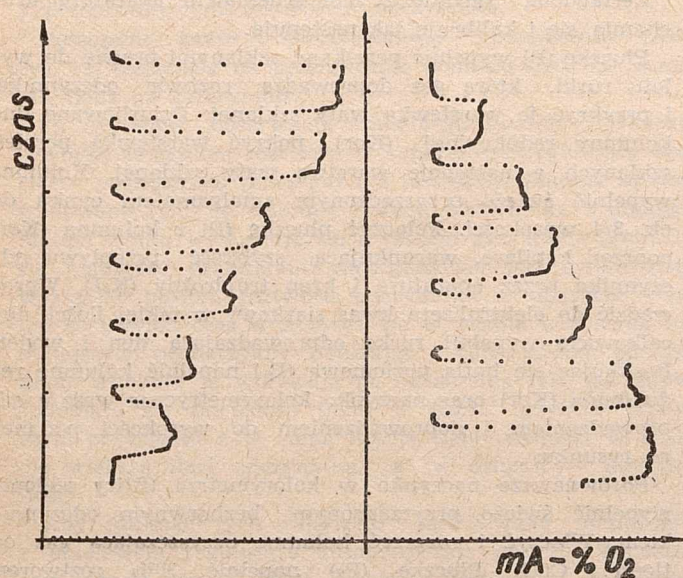
Rys. 8

binowym). Włączyć aparaturę elektryczną do sieci. Puścić gaz z butli przez aparaturę. Posługując się licznikiem gazu, wentylem redukcyjnym przy butli oraz wyrównywaczem ciśnienia ustalić szybkość gazu na możliwie bliską wartości 21 l/godz, aby gaz jednocześnie wydobywał się w sposób ciągły z wyrównywacza ciśnienia i spalał się równomiernie u wylotu małej płuczki.



Rys. 10

Przełącznikiem dwubiegunowym włączyć samopis uruchamiając jednocześnie jego silnik (położenie A—B na rys. 12). Przepuszczać gaz beztlenowy tak długo aż wypłukane zostaną resztki tlenu z aparatury, co trwa ok. 10 min. i wskazówka samopisu zajmie lewe krańcowe położenie — jest to położenie zerowe. Roztwór odczynnika jest intensywnie zabarwiony, to znaczy, że odczynnik jest całkowicie zredukowany.



Rys. 11

Po kilkunastu minutach włączyć elektrolizer i przy pomocy opornicy utrzymywać stałe i większe od 3 mA natężenie prądu np. 6 mA. Po ok. 10 min. wskazówka samo-

pisu ustala się w nowym położeniu, odpowiadającym procentowej zawartości tlenu w gazie, wyliczonej z poniżej podanego i wyprowadzonego wzoru. W tym położeniu należy utrzymywać wskazówkę przez około pół godziny, ażeby przekonać się w jakich granicach oscyluje krzywa danej zawartości procentowej tlenu.

Następnie wyłącza się elektrolizer — wskazówka po ok. 10 min. wróci do punktu zerowego. Czynności te należy powtórzyć dla: 9, 12, 15, 18 i 21 mA, aby otrzymać szereg wychyleń odpowiadających różnym zawartościom tlenu w gazie. Na tej podstawie kalibruje się podziałkę na papierze samopisu, kreśląc krzywą, obrazującą zależność wychylenia samopisu od procentowej zawartości tlenu (rys. 13).

Zawartość tlenu w gazie wyrażona w % obj. wnosi:

$$\% O_2 = \frac{V_{tl}}{V_g + V_{tl}} \cdot 100$$

gdzie V_{tl} — ilość litrów tlenu przepływającego w 1 godz.

V_g — ilość litrów gazu przepływającego w 1 godz.

Ponieważ V_{tl} jest bardzo małe, więc można przyjąć:

$$\% O_2 = \frac{V_{tl}}{V_g} \cdot 100$$

Objętość tlenu wydzielonego w elektrolizerze wynosi w warunkach normalnych:

$$V_{0tl} = 22,390 \cdot \frac{m_{tl}}{M_{tl}}$$

gdzie m_{tl} — ilość g tlenu wydzielonego w elektrolizerze,
 M_{tl} — ciężar cząsteczkowy tlenu.

Dla przeliczenia tej objętości tlenu na warunki istniejące w aparaturze korzysta się z równania:

$$V \cdot p = V_0 \cdot p_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

$$V = \frac{V_0 \cdot p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}$$

więc objętość tlenu w temperaturze T i pod ciśnieniem p wynosi:

$$V_{tl} = 22,390 \cdot \frac{m_{tl}}{M_{tl}} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}$$

Masa wydzielonego w elektrolizerze tlenu wynosi:

$$m_{tl} = k \cdot i \cdot t$$

gdzie

$$t = 60 : 60 \text{ sek.}$$

więc

$$\% O_2 = \frac{22,390 \cdot \frac{k \cdot i \cdot t}{M_{tl}} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}}{V_g} \cdot 100$$

Natężenie prądu w elektrolizerze dla danej zawartości tlenu w gazie wynosi

$$i = \frac{M_{tl} \cdot V_g \cdot p \cdot T_0 \cdot \% O_2}{22,390 \cdot k \cdot t \cdot p_0 \cdot T \cdot 100} \text{ Amp.}$$

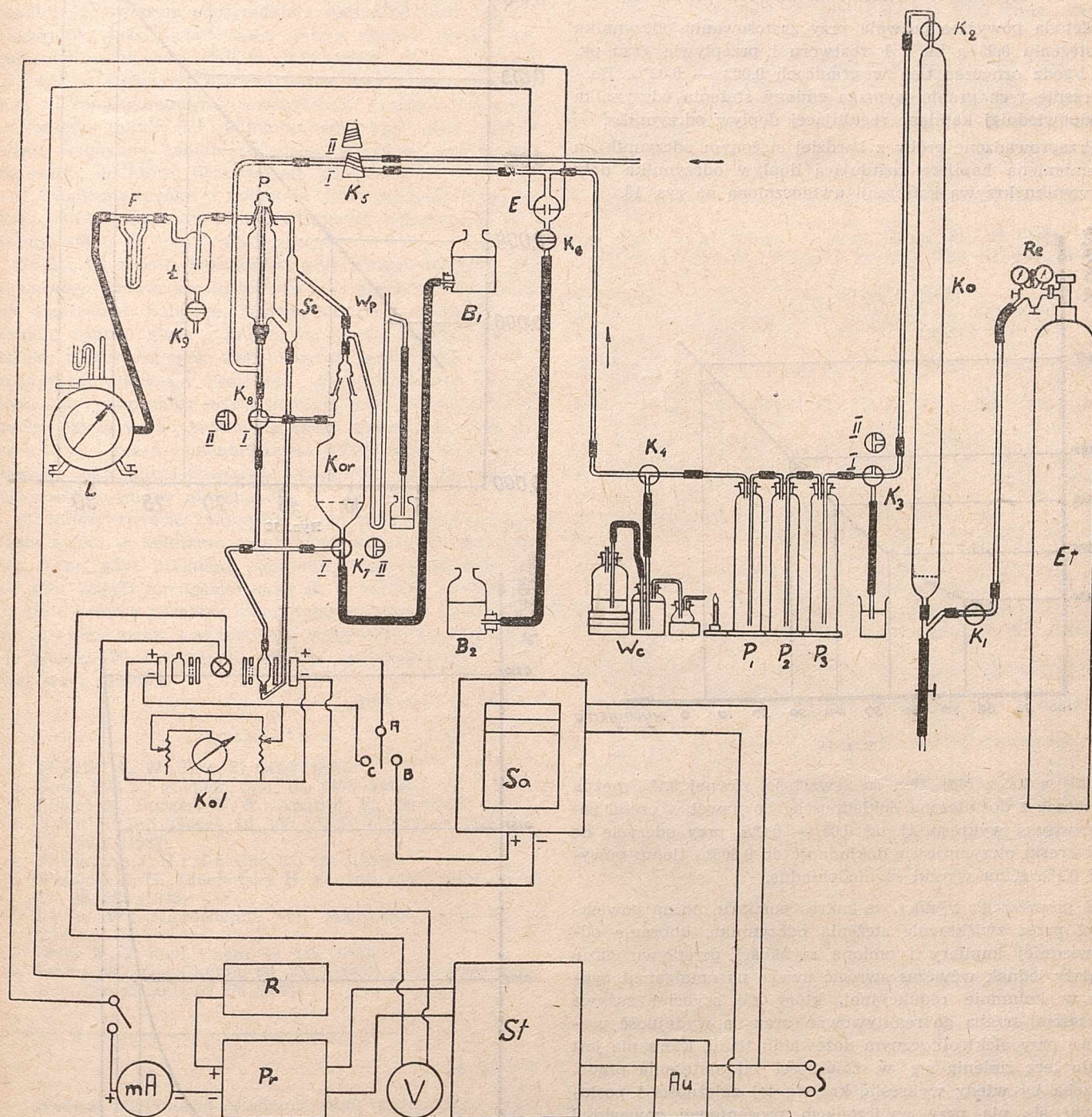
Uwzględniając dla takich małych natężeń prądu elektrolizy wydajność prądową 95% i mnożąc przez 1000 otrzymujemy:

$$i = \frac{95}{100} \cdot 1000 \cdot \frac{32 \cdot 96490 \cdot 273,15}{22,390 \cdot 8 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 100 \cdot 760} \cdot \frac{p}{T} \cdot V_g \cdot \% O_2 \text{ mA}$$

$$i = 16,349 \cdot \frac{p}{T} \cdot V_g \cdot \% O_2 \text{ mA}$$

W celu wyskalowania urządzenia wstawia się do równania ostatniego na $\% O_2$, odpowiednio 0,1 — 0,05 — 0,01 — 0,005 — 0,001, i wylicza dla elektrolizera odpowiadające im natężenia prądu w mA.

Odpowiednie wartości przenosi się na papier samopisu i nakleja u góry przyrządu w ten sposób, aby wychylająca się wskazówka pokazywała procenty objętościowe tlenu w gazie badanym.



Rys. 12

Oznaczenia:

L — licznik gazu, F — fleometr, E — łapacz kropeł, P — płuczka z perełkami szklanymi, Se — separator do gazu, K₈I — położenie kranu przy oznaczeniach ciągłych, K₈II — położenie kranu przy oznaczeniach okresowych, Kor — kolumna redukcyjna, K₇I — położenie kranu przy oznaczeniach ciągłych, K₇II — położenie kranu przy oznaczeniach okresowych, Wp — wyrównywacz poziomu odczynnika, K₆I — położenie kranu przy kalibrowaniu aparatury, K₆II — położenie kranu przy oznaczeniach,

B₁ — naczynie poziome z roztworem odczynnika, B₂ — naczynie poziome z kwasem siarkowym, E — naczynie elektrolityczne, Wc — wyrównywacz ciśnienia gazu w aparaturze, P₁, P₂, P₃ — płuczki do oczyszczania gazu, K₃I — położenie kranu przy oznaczeniach, K₃II — położenie kranu przy zmianie roztworu hydrosulfitu, Ko — kolumna z roztworem hydrosulfitu, Et — butla z etylenem, Re — zawór redukcyjny, Kol — kolorymetr, Sa — przyrząd samopiszący, R — opornica, Pr — prostownik, St — stabilizator napięcia, Au — autotransformator.

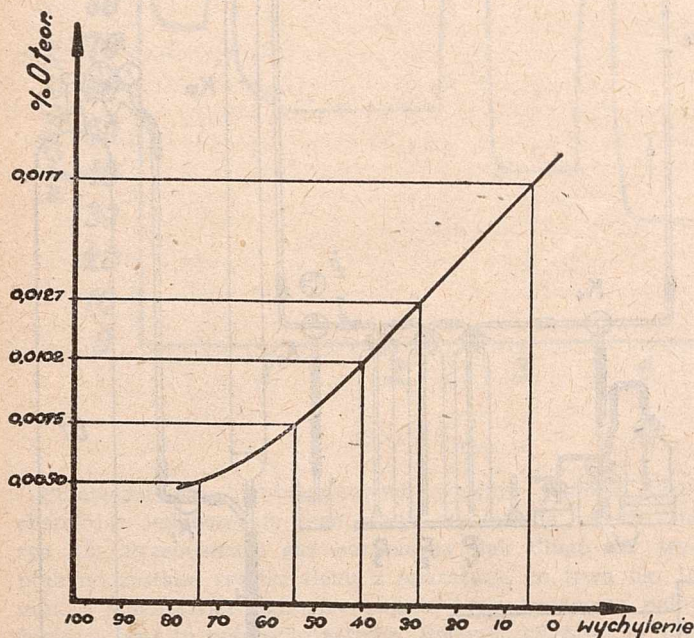
Kalibrowanie skali galwanometru kolorymetru Langego

Zupełnie analogicznie można ustalić zawartości tlenu odpowiadające wychyleniom galwanometru fotokolorymetru Langego, jeżeli nie chcemy w dalszym ciągu posługiwać się samopisem. Rys. 14 podaje krzywą kalibracji dla tegoż galwanometru.

F. Możliwości rozszerzenia zakresu pomiarów

Metoda powyższa pozwala przy zastosowaniu odczynnika o stężeniu 0,25 g na 4 l roztworu i przepływie gazu ok. 21 l/godz oznaczać tlen w granicach 0,002 — 0,02%. Rozszerzenie tych granic wymaga zmiany stężenia odczynnika i odpowiedniej kapilary regulującej dopływ odczynnika.

Przeprowadzone próby z bardziej stężonym odczynnikiem i zmienioną kapilarą regulującą dopływ odczynnika dały w wyniku krzywą kalibracji uwidocznioną na rys. 15.



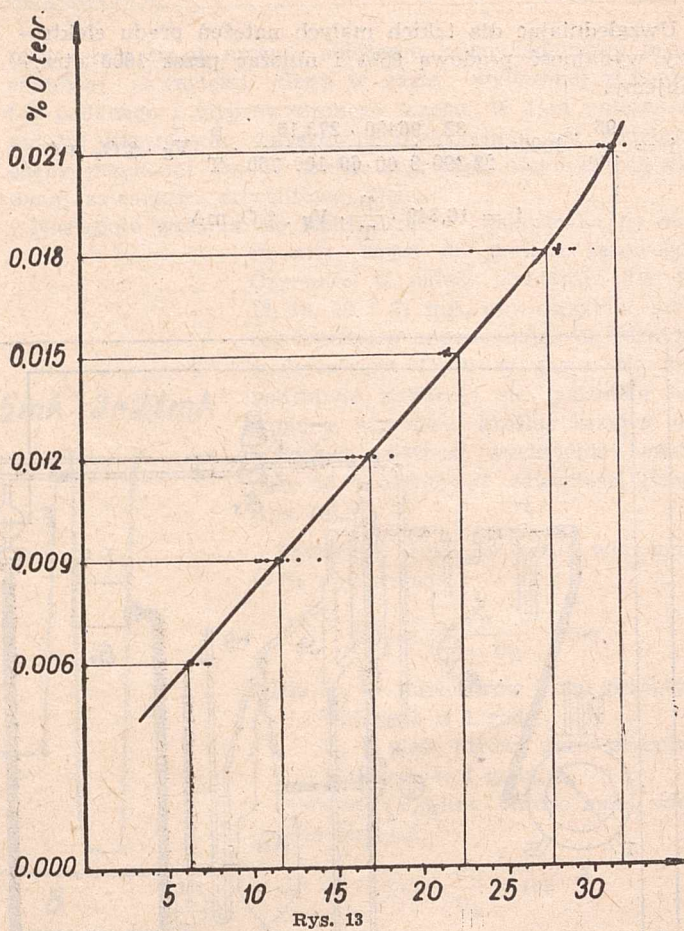
Rys. 14

Jak widać z niej, tlen do zawartości równej 0,1% można oznaczać z dostateczną dokładnością, bo nawet w części zakrzywionej wykresu, tj. od 0,05 — 0,1%, przy odczycie do pół kreski otrzymuje się dokładność do 0,005% tlenu; powyżej 0,1% tlenu wyniki są niedokładne.

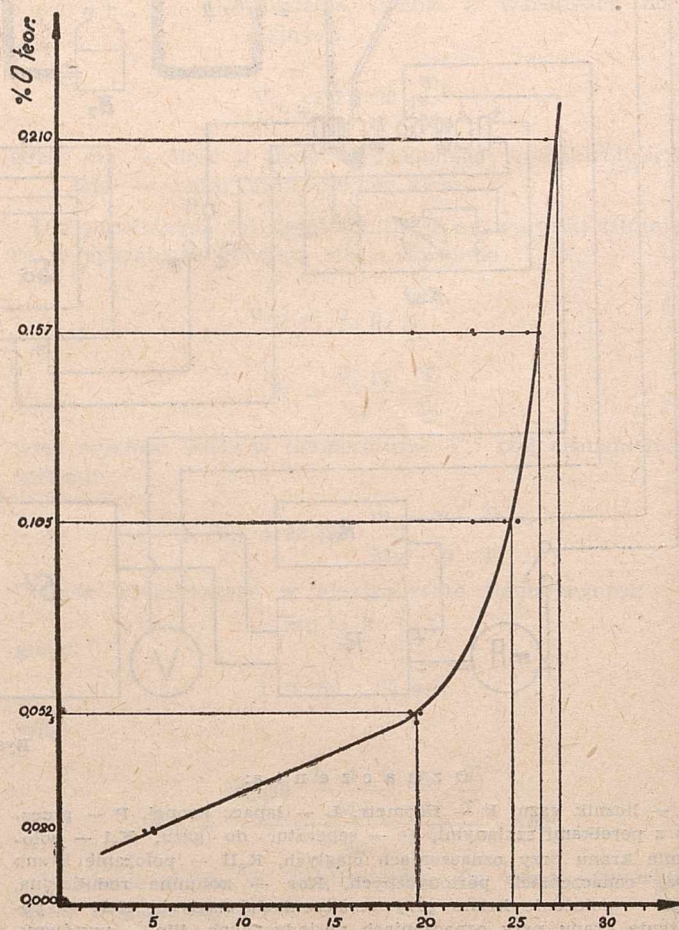
Z powyższego wynika, że zakres pomiaru można powiększyć przez zwiększenie stężenia odczynnika, dobranie odpowiedniej kapilary i zmianę szybkości przepływu gazu. Należy jednak wówczas zwrócić uwagę na amalgamat cynku w kolumnie redukcyjnej, który się szybciej zużywa i częściej trzeba go reaktywować oraz na wydajność prądową przy elektrolitycznym dozowaniu tlenu, która nie jest stała lecz zmienia się w zależności od natężenia prądu. Trzeba by wtedy wykreślić krzywą tej zależności i posługiwać się nią przy wyliczeniach procentowej zawartości tlenu z podanego wzoru.

Sposób wykonania oznaczenia

- Przygotować wszystkie potrzebne odczynniki opisane w pkt. C.
- Zestawić aparaturę ściśle wg schematu na rys. 12, przy czym wszystkie połączenia części szklanych wykonywać na styk oprócz doprowadzenia i odprowadzenia przy naczynku kolorymetrycznym stosując tu przerwę od 0,5 — 1,5 cm.



Rys. 13



Rys. 15

Napełnić aparaturę odczynnikami przez odpowiednie naczynia poziomowe.

c) Uruchomić aparaturę i skalibrować na przewidywany zakres zawartości tlenu wg E.

d) Odłączyć część aparatury służącej do kalibrowania i podłączyć wlot gazu badanego nastawiając tę samą szybkość przepływu gazu; włączyć samopis.

e) Odczynnik w aparaturze należy zmieniać co 24 — 48 godz. z zapasu przygotowywanego co dwa tygodnie. Po napełnieniu świeżym odczynnikiem sprawdzić kalibrowanie. Odczynnik, jako światłoczuły, należy chronić przed bezpośrednim wpływem światła słonecznego przez pokrycie przewodów szklanych, którymi płynie zredukowany odczynnik, rurkami gumowymi, ewentualnie czarnym lakierem i osłonięcie płuczki (P) i kolumny redukcyjnej (Kor) pokrywami, względnie zamknięcie całej aparatury pomiarowej do szafki, do której dostawia się kolorometr.

f) Amalgamat cynku w kolumnie redukcyjnej lub w płuczce należy reaktywować, gdy stanie się ciemnoszary. Wykonuje się to w sposób następujący:

Usunąć odczynnik, wprowadzić przy pomocy naczynia poziomowego roztwór kwasu solnego 1:4 i pozostawić tak długo aż amalgamat nabierze jasnometalicznego wyglądu. Następnie usunąć kwas i przemywać wodą destylowaną do zaniku reakcji na cynk. Jest to bardzo ważne, gdyż wytrącone przez alkaliczny roztwór β -antrachinonosulfonianu sodu sole cynku mogą zatkać kapilarę, którą w takim przypadku należy wyjąć, przemyć kwasem solnym 1:4, wodą destylowaną i przed zamontowaniem dobrze wysuszyć. Reaktywację taką można powtarzać szereg razy, aż zajdzie konieczność wymiany amalgamatu.

g) Należy zwrócić uwagę na to, że dolna część amalgamatu cynku w kolumnie redukcyjnej zużywa się wcześniej niż górna, gdyż utleniony odczynnik dopływa do kolumny od dołu. Zużyty amalgamat łączy się w większe bryłki, skleja się i hamuje przepływ odczynnika, a więc i równomierne zasysanie przez gaz roztworu odczynnika przez kapilarę do płuczki (P), co ujemnie wpływa na rejestrowanie krzywej przez samopis.

Otrzymano 28.VI.53.

Literatura

- Winkler L. W.: Ber., **21**, 2843 (1888)
- Hand P.G.T.: J. chem. Soc., **40**, 1402 (1918)
- Rideal S., Burgess W. T.: Analyst, **34**, 193 (1909)
- Grant J.: Ind. Gases, **16**, 138 (1935); Chimie et Industrie **37**, 655 **7** (1937)
- Steinkamp J. H.: Het Gas, **57**, 414 (1937)
- Winslow E. H., Liebhafsky H. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 565 (1946)
- Leithe W.: Microchemie ver. Microchim. Acta **33**, 42 (1947)
- Mohr F.: Z. anal. Chem. **12**, 138 (1873)
- Leithe W.: Die Chemie **56**, 235 (1943); Anal. Lab. I.G.F. Ind., Die Chemie **57**, 74 (1944)
- Lacourt A.: Compt. rend. **205**, 280 (1937)
- Zikejew T. A., Mikulina N. N.: Nowosti Tiechniki **20**, 42 (1938)
- Kuzminik I. N., Surkow E. I.: Zawod. Łab. **8**, 541 (1939)
- Fogelson E. I., Michailowa E. G.: Zawod. Łab. **13**, 1129 (1947)
- Vieli O.: Swiss, **198**, 451; Sept. I, 1938
- Müller M. H., Neuglück: Wärme, **61**, 280 (1938); Chimie et Industrie, **41**, 241 (1939)
- Kerszim M. O., Helmann N. E.: Zawod. Łab., **12**, 500 (1946)
- Ulrig K., Roberts F. M., Lewis H.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 31 (1945)
- Meyer K. P.: Helv. phys. Acta., **15**, 3 (1942)
- Shaw J. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 891 (1942)
- Binder K., Weinland R. F.: Ber. **46**, 255 (1913)
- Binder K., Weinland R. F.: Gas World, **59**, 125 (1913)
- White H. A.: J. Chem. Met. Minnig Soc. S. Africa, **18**, 292 (1918)
- Żdanow W. W., Silbermann D. E.: Zawod. Łab., **7**, 936 (1938)
- Hoffmann E.: Mikrochemie ver. Microchim. Acta **25**, 82 (1938)
- Powell J. S., Joy A. C.: Anal. Chem., **21**, 296 (1949)
- Macura Heinrich, Günther Werner: Die Chemie, **56**, 90 (1943)
- Brady L. J.: Anal. Chem. **20**, 1033 (1948)
- Cohn G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **19**, 832 (1947)
- I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen A. Rh. **22**, November (1940)
- Moiser A. S., Britman N. M.: Ž. prikl. Chim. (SSSR) **12**, 620 (1939)
- Laitinen H. H., Higuchi T., Cucha M.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 561 (1948)
- Wise W. S.: Chemistry & Industry, **8** (1948)
- Beckmann P.: Chemistry & Industry, 791 (1948)
- Klauer F., Turowski E., v. Wolff T. W.: Angew. Chem. **54**, 494 (1941)
- Rein H.: Arch. Ges. Physiol., **247**, 576 (1944)
- Richardson R. D.: Trans. Am. Soc. Mech. Eng. **70**, 211 (1948)
- Pauling L., Reuben E. W., Studivan J. H.: Science, **103**, 338 (1946); J. Am. chem. Soc. **68**, 795 (1946)
- Vogel L. A., A Text-Book of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis, 850 London (1948)
- Friedländer P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation I, 30 Berlin (1908)
- Fierz R. E. D., L. Blangey, Farbenchemie, 217, Wien (1947)
- Kautsky H., Thiele H.: Z. anorg. allgem. Chem. **152**, 342 (1926)
- Bobrański B., Sucharda E. Roczniki Chem. **305**, (1928)
- Struszyński M., Analiza Ilościowa i Techniczna, I, 348 Warszawa (1947)
- Lange Bruno, Kolorimetrische Analyse, Berlin (1944)
- U.S. Patent 2,389,046
- U.S. Patent 2,417,877
- U.S. Patent 2,437,720
- U.S. Patent 2,401,287
- U.S. Patent 2,416,344
- U.S. Patent 2,422,129
- Can. Patent 375,057
- Meyer, Ronge, Z. angew. Chem. **52**, 637 (1939).

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:

- Referat wstępny — przedstawiciela Rządu.
- „Podstawy surowcowe przemysłu chemicznej przeróbki węgla kamiennego i brunatnego” — Prof. Mgr inż. B. Krupiński
- „Warunki i perspektywy rozwoju przemysłu koksochemicznego” — Prof. Dr J. Salcewicz.
- „Węglpochodne z koksovania i półkoksovania węgla jako podstawa rozwoju kluczowych dziedzin przemysłu chemicznego” — Mgr inż. M. Wnęk.
- „Wytłewanie węgla kamiennego i brunatnego” — Prof. Dr B. Roga.
- „Wytwarzanie gazu i kierunki jego racjonalnego zużycia jako surowca chemicznego” — Mgr inż. J. Kłosiński.
- „Zagadnienie syntezy i uwodorniania pochodnych węgla na tle potrzeb gospodarki krajowej” — Prof. Dr Z. Tomasiak.
- „Kierunki i zadania w zakresie projektowania i konstruowania urządzeń chemicznej przeróbki węgla” — Mgr inż. A. Szpilewicz.

Obliczanie wydajności reakcji zachodzących w fazie gazowej

541.122 4

W. Tomassi

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej

Zdefiniowano pojęcie wydajności reakcji chemicznej i wyprowadzono ogólny wzór łączący wydajność reakcji gazowej z przybliżoną stałą równowagi chemicznej tej reakcji.

Приведена дефиниция понятия выхода химической реакции и общее уравнение связывающее выход газовой реакции с приближительной константой равновесия этой реакции.

The yield conception of chemical reaction has been defined, and a general formula connecting the yield of gas reaction with the approximate constant of equilibrium of this reaction has been given.

Pojęcie wydajności reakcji

Prowadząc reakcję chemiczną mamy na celu wytworzenie potrzebnych nam substancji kosztem zużycia innych, łatwiej nam dostępnych. Za pomocą *wydajności reakcji* charakteryzujemy wykorzystanie wprowadzonych do układu reagujących substratów w przerabianiu ich na produkty.

Wydajność reakcji może zostać rozmaicie zdefiniowana. Wszystkie te definicje muszą być opracowane w taki sposób, aby najniższa wartość liczbową z nich wynikająca (zero) przypadła w udziale przypadkowi niepomyślnemu, gdy produkty nie wytworzą się wcale, wartość najwyższa zaś (jeden lub sto) odpowiadała całkowitemu zużyciu substratów.

Gdy reakcja biegnie w układzie utworzonym tylko z jej reagentów (nie zawierającym więc tzw. gazów obojętnych), wydajność β można by zdefiniować jednym z dwóch równań:

$$\beta = \frac{p_{\text{prod}}}{p} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{p_{\text{prod}}}{p} \cdot 100 \quad (2)$$

p_{prod} oznacza sumę ciśnień cząstkowych produktów reakcji, p — ciśnienie ogólne w układzie.

Ogólniejsza definicja, dająca się zastosować do każdego układu gazowego (również i zawierającego gazy obojętne) będzie:

$$\beta = \frac{n_z}{n_o} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{n_z}{n_o} \cdot 100 \quad (4)$$

n_z jest tu ilością moli jednego z substratów zużytą w czasie reakcji, n_o — początkową ilością moli tego samego substratu. Konieczne jest aby n_o oraz n_z były związane z substratem *nie znajdującym się w nadmiarze* w stosunku do innych substratów. Substrat, którego ilości moli zastosujemy do wyrażania wydajności, musi mieć w danym układzie zasadniczą możliwość całkowitego zużycia się (wydajność osiągnęłaby wtedy wartość 1 według równania (3) lub wartość 100 na podstawie równania 4).

Wydajność określona którymś z czterech podanych wyżej równań może osiągnąć swoją maksymalną wartość (równą jednności lub stu) tylko w przypadku reakcji nieodwracalnej. Reakcję odwracalną możemy uczynić jak wiadomo praktycznie nieodwracalną przez usuwanie choćby jednego z produktów z terenu reakcji. W przypadku reakcji odwracalnej, której sztucznie nie zrobimy nieodwracalną, najwyższa możliwa w danych warunkach wydajność nie będzie nigdy równa jednności lub stu i zostanie osiągnięta, gdy

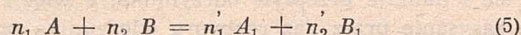
układ dojdzie do stanu równowagi. Gdyby bieg reakcji został przerwany przed osiągnięciem stanu równowagi, uzyskana wydajność produktu byłaby mniejsza.

Ta maksymalna dla danego układu wydajność, osiągnięta po dojściu do stanu równowagi, zależy od warunków wyjściowych, w których reakcja się rozpoczyna, od wyjściowego stosunku ilości moli substratów. Niżej zajmiemy się rozpatrzeniem najlepszych warunków prowadzenia reakcji.

Związek wydajności reakcji ze stałą równowagi chemicznej

Maksymalna wydajność (określona którymkolwiek z podanych wyżej równań) osiągnięta w stanie równowagi chemicznej jest ściśle związana ze stałą równowagi chemicznej danej reakcji.

Powiązanie to rozpatrzmy na ogólnym przykładzie, przyjmując, że mamy do czynienia z reakcją o czterech reagentach biegnącą według następującego równania stechiometrycznego:



Przyjmując np. $n_2 = 0$, lub $n'_2 = 0$, lub jednocześnie $n_2 = n'_2 = 0$ możemy mieć przed sobą równanie reakcji o trzech lub dwóch reagentach. W ten sposób wzór (5) oraz wszystkie równania, które na podstawie wzoru (5) niżej wyprowadzimy, są bardzo ogólne i obejmują większość przypadków reakcji gazowych.

Przybliżona stała równowagi chemicznej odniesiona do ciśnienia cząstkowego będzie miała dla reakcji (5) postać:

$$K_p = \frac{p^{n'_1} A_1 p^{n'_2} B_1}{p^{n_1} A p^{n_2} B} \quad (6)$$

Przypomnimy, że w przypadku niskich ciśnień (do 1' atmosfery) stała K_p posiada cechy termodynamicznej stałej równowagi odniesionej do aktywności ciśnieniowej, to znaczy jest funkcją tylko temperatury. Pod ciśnieniami wyższymi od 1 atmosfery staje się również dostrzegalnie zależna od ciśnienia panującego w układzie gazowym. W rozważaniach technicznych, gdy błąd paru procent nie jest jeszcze szkodliwy, można uważać K_p za niezależne od ciśnienia aż do około 30 atmosfer.

Przyjmijmy, że mieszmamy n_{oA} moli A z n_{oB} molami B , przy czym B zostaje wprowadzone w nadmiarze. W momencie początkowym układ nie zawiera produktów reakcji.

Będziemy korzystali z pojęcia wydajności zdefiniowanej wzorem (3) (definicję tę zaproponował autor tego artykułu, wprowadzając ją do swych wykładów i rozważań termodynamicznych). Wobec wprowadzenia nadmiaru substratu B , do definiowania wydajności musimy zastosować ilości

moli substratu A (gdyby były one w stosunkach stechiometrycznych, każdy z tych substratów mógłby być tu wykorzystany). W danych warunkach temperatury i ciśnienia, w których prowadzimy reakcję, i dla wyjściowych ilości substratów n_{oA} i n_{oB} osiągniemy maksymalną możliwą wydajność β bez usuwania żadnego z produktów poza teren reakcji, gdy układ osiągnie stan równowagi.

Będziemy wtedy mieli:

$$\beta = \frac{n_{zA}}{n_{oA}} \quad (7)$$

Oznaczamy przez n_{A_1} ilości moli A_1 w stanie równowagi. Za pomocą n_{oA} , n_{oB} i n_{A_1} wyrazimy ilości wszystkich reagentów w stanie równowagi. Mamy tu:

Reagent Ilość moli w stanie równowagi

A	$n_{oA} - \frac{n_1}{n'_1} \cdot n_{A_1}$
B	$n_{oB} - \frac{n_2}{n'_1} \cdot n_{A_1}$
A_1	n_{A_1}
B_1	$\frac{n'_2}{n'_1} n_{A_1}$

W stanie równowagi wydajność β osiągnie wartość:

$$\beta = \frac{n_{zA}}{n_{oA}} = \frac{\frac{n_1}{n'_1} \cdot n_{A_1}}{n_{oA}} = \frac{n_1}{n'_1} \frac{n_{A_1}}{n_{oA}} \quad (8)$$

co pozwala na określenie n_{A_1} :

$$n_{A_1} = \beta \frac{n'_1}{n_1} n_{oA} \quad (9)$$

Znając wydajność β można obliczyć ilość produktu otrzymaną z wyjściowej ilości substratów.

Obliczymy z kolei ogólną ilość moli reagentów gazowych w układzie w stanie równowagi $\Sigma n_{i(r)}$. Wyniesie ona:

$$\begin{aligned} \Sigma n_{i(r)} &= n_{oA} - \frac{n_1}{n'_1} n_{A_1} + n_{oB} - \frac{n_2}{n'_1} n_{A_1} + n_{A_1} + \frac{n'_2}{n'_1} n_{A_1} = \\ &= n_{oA} + n_{oB} + n_{A_1} \left(1 + \frac{n'_2}{n'_1} - \frac{n_1}{n'_1} - \frac{n_2}{n'_1} \right) = \\ &= n_{oA} + n_{oB} + n_{A_1} \frac{\Sigma n'_1 - \Sigma n_i}{n'_1} \quad (10) \end{aligned}$$

$(\Sigma n'_i - \Sigma n_i)$ jest różnicą ilości moli produktów i substratów w równaniu reakcji (5).

Oznaczmy następnie przez p ciśnienie ogólne układu i obliczymy ciśnienia cząstkowe wszystkich czterech reagentów w stanie równowagi.

Według definicji

$$p_i = p x_i \quad (11)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym, a p_i ciśnieniem cząstkowym składnika „i”. Na podstawie równania (11), uwzględniając wzory (10) i (9), otrzymujemy:

$$p_A = p \frac{n_{oA} (1 - \beta)}{n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i)} \quad (12)$$

$$p_B = p \frac{n_{oB} - n_{oA} \frac{n_2}{n'_1} \beta}{n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i)} \quad (13)$$

$$p_{A_1} = p \frac{n_{oA} \frac{n'_1}{n_1} \beta}{n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i)} \quad (14)$$

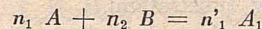
$$p_{B_1} = p \frac{n_{oA} \frac{n'_2}{n_1} \beta}{n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i)} \quad (15)$$

Następnie ciśnienia cząstkowe reagentów określone wzorami (12), (13), (14) i (15) podstawimy do wzoru (6) na stałą równowagi chemicznej. Otrzymujemy:

$$\begin{aligned} K_p = p^{(\Sigma n'_i - \Sigma n_i)} \cdot \left[n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i) \right] - (\Sigma n'_i - \Sigma n_i) \cdot \\ \cdot \left[n_{oA} (1 - \beta) \right] - n_1 \cdot \left[n_{oB} - n_{oA} \frac{n_2}{n'_1} \beta \right] - n_2 \cdot \\ \cdot \left[n_{oA} \frac{n'_1}{n_1} \beta \right]^{n'_1} \cdot \left[n_{oA} \frac{n'_2}{n_1} \beta \right]^{n'_2} \quad (16) \end{aligned}$$

Równanie (16) zawiera wielkości n_1 , n_2 , n'_1 , n'_2 , $(\Sigma n'_i - \Sigma n_i)$, które są dla danej reakcji stałe i od eksperymentatora niezależne oraz wielkości, które można ustalać dosyć dowolnie: p , n_{oA} , n_{oB} . Temperatura nie występuje we wzorze, w istocie jest ona jednak ukryta w stałej K_p . Dobierając wartość temperatury ustalamy wartość K_p .

Gdyby było na przykład $n'_2 = 0$, czyli gdyby reakcji odpowiadało równanie stechiometryczne



to we wzorze (16) należy przyjąć

$$(n_{oA} \frac{n'_2}{n_1} \beta)^{n'_2} = 1$$

i przy obliczaniu $(\Sigma n'_i - \Sigma n_i)$ podstawić $n'_2 = 0$.

Warunek $n_2 = 0$ pociąga oczywiście za sobą $n_{oB} = 0$.

Ze wzoru (16) widzimy, że ustalenie warunków prowadzenia reakcji, czyli przyjęcie określonych wartości p , T (a więc i K_p), n_{oA} , n_{oB} , pozwala na obliczenie β , daje więc jednocześnie możliwość określenia ilości wszystkich reagentów w stanie równowagi chemicznej układu. Dla przypadku $(\Sigma n'_i - \Sigma n_i) = 0$ ciśnienie jest bez wpływu na wydajność. Można łatwo udowodnić, że wprowadzanie substratów w stosunkach stechiometrycznych a więc gdy:

$$\frac{n_{oA}}{n_{oB}} = \frac{n_1}{n_2}$$

usunie n_{oA} i n_{oB} ze wzoru (16). Wskazuje to, że jeśli substraty mieszać w stosunku stechiometrycznym, to ilość wyjściowa nie wpływa na wydajność. Gdyby reakcja przebiegała w atmosferze gazu obojętnego, którego mielibyśmy n_{ob} moli w układzie, to $\Sigma n_{i(r)}$ obliczylibyśmy według wzoru.

$$\begin{aligned} \Sigma n_{i(r)} &= n_{ob} + n_{oA} + n_{oB} + \frac{n_{A_1}}{n'_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i) = \\ &= n_{ob} + n_{oA} + n_{oB} + \beta \frac{n_{oA}}{n_1} (\Sigma n'_i - \Sigma n_i) \quad (17) \end{aligned}$$

i odpowiednio określone wzorem (17) podstawiali do równań (12), (13), (14), (15); n_{oB} wystąpiłoby wtedy we wzorze (16).

Obecność gazu obojętnego, jak to wynika ze wzoru (16) z uwzględnieniem wzoru (17), nie odbija się na wydajności tylko wtedy, gdy reakcja biegnie bez zmiany liczby cząsteczek $(\Sigma n'_i - \Sigma n_i = 0)$. Wtedy i w obecności gazu obojętnego tak jak i bez niego wprowadzenie substratów w stosunkach stechiometrycznych usuwa wpływ ich ilości na wydajność.

Rozwiązanie równań typu (16) w stosunku do β nałatwiej jest przeprowadzić drogą kolejnych podstawień różnych przypuszczalnych wartości β , obliczając K_p , które wreszcie powinno wypaść zgodnie ze swoją prawdziwą (znaną nam) wartością.

Warunki uzyskania maksymalnej wydajności

Wydajność reakcji określona równaniem (3) jest funkcją: temperatury, ciśnienia, ilości użytych substratów i odległości od stanu równowagi. Ostatni czynnik działa w ten sposób, że dla ustalonych pozostałych parametrów najwyższa wydajność przypada dla stanu równowagi.

Prawo działania mas wskazuje na duży wpływ ilości wyjściowych substratów na wydajność reakcji. Im większy dany nadmiar jednego substratu, tym bardziej zbliżymy wydajności (określoną przez ilość moli drugiego) do jedności:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \beta = 1 \quad (18)$$

n jest tu ilością moli substratu użytego w nadmiarze.

Jeśli reakcję prowadzi się bez gazu obojętnego, można zastosować do charakterystyki procesu wydajność zdefiniowaną wzorem (1). Łatwo udowodnić (czego tu robić nie będziemy), że w określonych warunkach temperatury i ciśnienia maksymalna wydajność określona wzorem (1) będzie przypadała w stanie równowagi dla wyjściowych mieszanin stechiometrycznych. Wartość liczbową β według (1) wyraźnie też wskazuje na stopień zanieczyszczenia otrzymanych produktów substratami.

Do powzięcia decyzji co do najkorzystniejszych z punktu widzenia wydajności warunków prowadzenia reakcji, należy mieć następujące dane: znać K_p jako funkcję temperatury (aby dysponować wartościami stałej równowagi w możliwie szerokim jej zakresie); ocenić, np. na podstawie reguły przekory, wpływ ciśnienia na położenie stanu równowagi (aby zakładać następnie od razu właściwe, korzystniejsze wartości ciśnienia); dla reakcji prowadzonej bez gazu obojętnego i gdy cennosc substratów jest mniej więcej jednakowa najlepiej wprowadzać substraty w stosunkach stechiometrycznych; w przypadku konieczności stosowania nadmiaru jednego z substratów (w celu najlepszego wykorzystania innego drogiego surowca) należy rozważyć najwyższy dopuszczalny stopień rozcieńczenia mieszaniny poreakcyjnej, aby koszt wyodrębnienia z niej produktu nie był zbyt wielki.

Następnie należy wykonać szereg kolejnych obliczeń, przyjmując za wielkości wyjściowe rozsądnie wybrane wartości ciśnienia, temperatury i ilości moli substratów w mieszaninie początkowej określając wydajność reakcji w założeniu, że układ osiągnie stan równowagi.

Musimy zaznaczyć, że często prowadzi się reakcję w warunkach nie odpowiadających najkorzystniejszemu położeniu równowagi. Bardzo ważnym bowiem dalszym czynnikiem jest prędkość reakcji zmuszająca niejednokrotnie do prowadzenia reakcji w podwyższonej temperaturze, mimo że z punktu widzenia stanu równowagi i wydajności korzystniejsza byłaby temperatura niższa. Szczególnego znaczenia nabiera wtedy zagadnienie katalizatorów.

Zasada postępowania

w przypadku reakcji prowadzonych w fazie gazowej pod wysokim ciśnieniem

Jak wspominaliśmy wyżej, gdy ciśnienie przekroczy 30 atmosfer, nawet do celów technicznych nie można uważać przybliżonej stałej równowagi chemicznej K_p za niezależną od ciśnienia. Wartość K_p staje się dość trudna do wyznaczenia, a znajomość jej jest jednak konieczna, gdyż związek

jej z wydajnością (określony np. równaniem (16)) pozostaje niezmienny i musimy poznać K_p , aby następnie obliczyć β .

Na ogół łatwo i różnymi metodami możemy obliczyć dla rozpatrywanej reakcji w żądanej temperaturze wartość termodynamicznej stałej równowagi odniesionej do aktywności ciśnieniowej, na przykład na podstawie wzoru

$$\ln K_{ap} = \frac{-\Delta g_0}{RT} \quad (19)$$

Δg_0 jest tu potencjałem termodynamicznym naszej reakcji, prowadzonej w temperaturze T pomiędzy reagentami czystymi o aktywności ciśnieniowej równej 1 atmosferze.

Termodynamiczna stała K_{ap} zależy tylko od temperatury.

Przypomnimy, że:

$$\lim_{p \rightarrow 0} K_p = K_{ap} \quad (T = \text{const}) \quad (20)$$

przy czym można przyjąć

$$K_p = K_{ap} \quad p \leq 1 \quad (21)$$

Ponieważ pomiędzy ciśnieniem cząstkowym każdego ze składników a jego aktywnością ciśnieniową cząstkową zachodzi związek

$$a_{pi} = p_i f_{pi} \quad (22)$$

(gdzie f_{pi} jest współczynnikiem aktywności ciśnieniowej, a_{pi} — aktywnością ciśnieniową cząstkową, p_i — ciśnieniem cząstkowym składnika „i”) mamy następnie takie powiązanie matematyczne:

$$K_{ap} = \frac{a_{pA}^{n'_1}}{a_{pA}^{n_1}} \frac{a_{pB_1}^{n'_2}}{a_{pA}^{n_2}} = \frac{p_{A_1}^{n'_1}}{p_{A_1}^{n_1}} \frac{p_{B_1}^{n'_2}}{p_{B_1}^{n_2}} \cdot \frac{f_{pA_1}^{n'_1}}{f_{pA_1}^{n_1}} \frac{f_{pB_1}^{n'_2}}{f_{pB_1}^{n_2}} =$$

$$= K_p \frac{f_{pA_1}^{n'_1}}{f_{pA_1}^{n_1}} \frac{f_{pB_1}^{n'_2}}{f_{pB_1}^{n_2}} \quad (23)$$

Wzór (23) wyjaśnia kolejność obliczeń prowadzących do określenia wydajności reakcji biegnącej pod wysokim ciśnieniem: 1) należy obliczyć wartość termodynamicznej stałej równowagi K_{ap} ; 2) obliczyć współczynniki aktywności ciśnieniowej wszystkich reagentów w warunkach fizycznych prowadzenia reakcji (mamy na to wiele metod przybliżonych i dokładnych); 3) obliczenie K_p przeprowadzi się na podstawie wzoru (23); 4) opierając się na związku wydajności β z przybliżoną stałą równowagi K_p obliczamy β uwzględniając dane wyjściowe do prowadzenia tej reakcji. W ten sposób znajdziemy jednocześnie skład mieszaniny poreakcyjnej w stanie równowagi.

Przykłady

Wyprowadzimy związek β z K_p dla reakcji syntezy amoniaku. Zakładamy, że gazu obojętnego nie ma, a substraty wprowadzamy w stosunkach stechiometrycznych. Można więc tu korzystać zarówno z wydajności określonej wzorem (1) jak i wzorem (3). Zastosujemy wzór (3). Wobec tego będziemy mieli.

$$\beta = \frac{n_z N_2}{n_o N_2} \quad (24)$$

$n_o N_2$ — początkowa ilość moli azotu, $n_z N_2$ — zużyta ilość moli azotu. W stanie równowagi mamy następujące ilości moli reagentów:

$$\begin{aligned} N_2 \quad n_{N_2} &= n_o N_2 - n_z N_2 = n_o N_2 (1 - \beta) \\ H_2 \quad n_{H_2} &= 3n_o N_2 (1 - \beta) \\ NH_3 \quad n_{NH_3} &= 2n_z N_2 = 2\beta n_o N_2 \end{aligned} \quad (25)$$

Suma ilości moli reagentów w stanie równowagi wyniesie:

$$\Sigma n_i(r) = 2\beta n_{O_2} + 4n_{O_2}(1-\beta) = 2n_{O_2}(2-\beta) \quad (26)$$

Biorąc pod uwagę wzory (25) i (26) obliczamy ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi (p jest ogólnym ciśnieniem mieszaniny):

$$p_{NH_3} = p \frac{2\beta n_{O_2}}{2n_{O_2}(2-\beta)} = \frac{p\beta}{2-\beta} \quad (27)$$

$$p_{N_2} = \frac{p(1-\beta)}{2(2-\beta)} \quad (28)$$

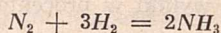
$$p_{H_2} = \frac{p3(1-\beta)}{2(2-\beta)} \quad (29)$$

Mając już wyrażone ciśnienia cząstkowe, obliczamy K_p :

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{16}{27} \frac{\beta^2(2-\beta)^3}{p^2(1-\beta)^4} \quad (30)$$

Następnie powtórzmy wyprowadzenie wzoru (30) stosując do warunków naszego zagadnienia ogólny wzór (16).

Mamy tu dla równania reakcji:



$$n_1 = 1, n_2 = 3, n'_1 = 2, n'_2 = 0; 3n_{O_2} = n_{O_2}, \Sigma n'_i - \Sigma n_i = -2.$$

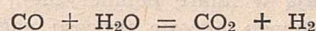
Ze wzoru (16) otrzymujemy:

$$K_p = p^{-2} \cdot [4n_{O_2} - 2\beta n_{O_2}]^2 \cdot [n_{O_2}(1-\beta)]^{-1} \cdot [3n_{O_2} - 3n_{O_2}\beta]^{-3} \cdot [n_{O_2} 2\beta]^2 \cdot 1 = \frac{16\beta^2(2-\beta)^2}{27p^2(1-\beta)^4} \quad (31)$$

Wynik jest więc identyczny z otrzymanym poprzednio (wzór (30)), a droga dużo krótsza.

Otrzymany wynik (wzory (30) i (31)) potwierdza podaną wyżej informację, że gdy substraty wprowadza się w stosunkach stechiometrycznych, ilości moli użytych substratów nie wpływają na wydajność (n_{O_2} znikło ze wzoru (31)).

Jako następny przykład rozpatrzmy konwersję tlenku węgla



Mamy tu $n_1 = n_2 = n'_1 = n'_2 = 1$, $\Sigma n'_i - \Sigma n_i = 0$, przyjmijmy $n_{H_2O} = 6n_{CO}$. Ze wzoru (16) otrzymujemy:

$$K_p = 1 \cdot 1 \cdot [n_{CO}(1-\beta)]^{-1} \cdot [6n_{CO} - n_{CO}\beta]^{-1} \cdot [n_{CO}\beta] \cdot [n_{CO}\beta] = \frac{\beta^2}{(1-\beta)(6-\beta)} \quad (32)$$

Szóstka w mianowniku wzoru (32) wynika z założonego stosunku ilości moli pary wodnej do ilości moli tlenku węgla.

Otrzymano 26.VI.53.

Zagęszczanie oleju lnianego drogą wdmuchiwaną powietrza w podwyższonej temperaturze

665.345.4.065

M. Taniewski

Przy zastosowaniu jako metody badań określania wodochłonności powłok lakierowych wykazano na przykładzie 4 olejów lnianych o różnych lepkościach, że odporność powłok na wodę jest funkcją wielkości cząsteczek olejów użytych na te powłoki, a nie ich lepkości.

Показано на примере 4 образцов льняного масла разной вязкости. применяя как исследовательский метод определение водной абсорбции лаковых покрытий, что водостойкость этих покрытий является функцией величины молекул употребленного масла а не его вязкости.

It has been confirmed by the method of determining water-absorption on varnish coatings (on the example of four flax oils of different viscosity) that the resistance of the coatings to water is the function of the size of molecules of oils, used for the coatings, and not, of their viscosity.

Powszechnie stosowana w przemyśle lakierowym metoda zagęszczania olejów schnących ma m. in. na celu poprawę odporności na wodę powłok otrzymywanych ze schnących olejów. Zachowanie się powłok lakierowych wobec wody jest poważnym czynnikiem, często decydującym o trwałości powłok lakierowych. Jednym z głównych celów pokrywania tworzyw powłokami jest utrudnienie dostępu wody do tworzyw dla zabezpieczenia ich przed zniszczeniem, a w wypadku pokrywania metali — przed korozją.

Nie stosujemy jednak powłok całkowicie odpornych na wodę dlatego, że powłoki lakierowe muszą posiadać pewną liczbę grup czynnych zapewniających przyczepność do powierzchni nieporowatych.

Wobec tego, że w powłokach lakierowych grupy czynne mają charakter polarny, to równoległe z poprawą ich przyczepności do podłoża wzrasta zdolność absorpcji wody. Woda przedostaje się do podłoża pokrytego powłoką lakierową przez pory powłoki porowatej, albo dzięki procesowi absorpcji wody przez powłokę lakierową. Procesowi absorpcji wody towarzyszy wzrost pojemności powłoki, zwany pęcznieniem. W spęczniałej powłoce woda znajduje się w stanie słabo związanym z pewną częścią grup czynnych powłoki i dlatego może być względnie łatwo adsorbowana przez podłoże.

Stopień pęcznienia powłoki nie może jednak być uważany za miernik liczby grup czynnych w powłoce. Pęcznienie zależy jedynie od liczby tych grup czynnych, które są wolne od wzajemnego oddziaływania na siebie zarówno w samej cząsteczce jak i między cząsteczkami. Zagęszczanie olejów schnących ma właśnie na celu powiązanie dużej liczby grup czynnych i tym samym zmniejszenie własności pęcznienia powłok lakierowych obok nadania im innych cech dodatkowych, jak rozlewność itp.

Proces zagęszczania olejów schnących jest często nazywany procesem polimeryzacji, chociaż ciężar cząsteczkowy oleju zagęszczonego nie jest o wiele wyższy od ciężaru cząsteczkowego oleju lnianego surowego.

Ciężar cząsteczkowy oleju lnianego surowego wynosi około 740, natomiast ciężar cząsteczkowy silnie zagęszczonego oleju lnianego wynosi około 2000.

Towarzyszący wzrostowi ciężaru cząsteczkowego wzrost lepkości oleju lnianego zmienia się od 0,5 poiseów dla oleju lnianego surowego do 150 poiseów dla oleju zagęszczonego do ciężaru cząsteczkowego 2000.

W przybliżeniu trzykrotnemu wzrostowi ciężaru cząsteczkowego towarzyszy trzystakrotny wzrost lepkości.

W początkowym okresie grzania oleju następuje głównie wzrost jego ciężaru cząsteczkowego, natomiast w następ-

nych okresach grzania — wzrost lepkości obok względnie nieznacznego wzrostu ciężaru cząsteczkowego. Wobec tego zmiany zachodzące w olejach schnących podczas procesu ogrzewania słusznie jest zaliczać głównie do zmian natury koloidalnej.

Słuszność tego poglądu potwierdzają również towarzyszące zagęszczaniu zmiany innych własności olejów.

Współczynnik załamania światła wzrasta szybko w pierwszym okresie aż do osiągnięcia lepkości oleju około 30 poiseów i prawie się nie zmienia w następnym okresie wzrostu lepkości do 200 poiseów.

Liczba jodowa, wskazująca na obecność podwójnych wiązań, które zanikają w miarę polimeryzacji, obniża się wybitnie w początkowym okresie procesu zagęszczania i nie ulega większym zmianom w drugim okresie, kiedy następuje największy wzrost lepkości. Przytoczone dane dotyczą zmian zachodzących podczas zagęszczania oleju w podwyższonej temperaturze bez dostępu powietrza, ale podobne zmiany zachodzą podczas zagęszczania olejów z dostępem powietrza.

Podczas zagęszczania olejów z dostępem powietrza, wzrost współczynnika załamania światła i spadek liczby jodowej następuje przeważnie również w początkowym okresie zagęszczania.

Przy tym procesie jednocześnie z zanikiem części grup czynnych znajdujących się w surowym oleju lnianym przejściowo powstają nowe grupy czynne hydroksylowe, które podczas procesu tzw. wysychania powłok prawdopodobnie zanikają i dlatego nie przyczyniają się do wzmożenia własności pęcznienia powłok.

Zagęszczanie oleju lnianego z dostępem powietrza jest obecnie często stosowane z uwagi na następujące korzyści jakie daje ta metoda:

- 1) Pozwala ona na zagęszczanie surowego nierafinowanego oleju lnianego tzn. nie pozbawionego całkowicie białka.
- 2) Urządzenie do zagęszczania może być wykonane z blachy stalowej zamiast aluminiowej i miedzianej i dlatego jest prostsze w budowie i tańsze.
- 3) Otrzymywane na tej drodze oleje zagęszczone mają niską liczbę kwasową, dzięki czemu w farbach sporządzonych na tych olejach nie powstają mydła z zasadowymi farbami suchymi, co powodowałoby gęstnienie takich farb i zmniejszenie odporności na wodę.
- 4) Oleje schnące zagęszczane w ten sposób znacznie szybciej wysychają, tzn., w krótszym czasie dają powłokę pozbawioną przylepności w porównaniu z olejami zagęszczonymi bez dostępu powietrza.
- 5) Przyczepność do podłoża powłok z tych olejów jest lepsza niż z olejów zagęszczonych bez dostępu powietrza.

Wychodząc z założenia, że odporność powłok na wodę jest funkcją wielkości cząsteczek olejów schnących, a nie ich lepkości, należało oczekiwać, że odporności powłok będą wzrastać, jeżeli do ich sporządzenia zastosowano olej zagęszczony w pierwszym okresie, kiedy zachodzi polimeryzacja. Natomiast nie należało się spodziewać dalszego wzrostu odporności powłok na wodę z olejów pochodzących z następnego okresu, kiedy zachodzi głównie wzrost lepkości. Niżej opisane badania potwierdziły to przypuszczenie.

Badania przeprowadzono na czterech olejach lnianych zagęszczonych do różnych lepkości w jednakowej temperaturze drogą wdmuchiwania powietrza. Celem uniknięcia różnic spowodowanych niejednakowym gatunkiem oleju, inny-

mi rodzajami aparatury itp. wszystkie cztery oleje pobierane były z tej samej szarży fabrycznej, po różnym czasie zagęszczania. W ten sposób otrzymano cztery oleje o następujących lepkościach.

I olej —	200 cP
II olej —	270 cP
III olej —	530 cP
IV olej —	820 cP

Liczby jodowe, zgodnie z tym co powiedziano wyżej, różniły się nieznacznie i wynosiły:

I olej —	132
II olej —	127
III olej —	124
IV olej —	122

Wymienione cztery oleje jednakowo rozcieńczono, zasyktywano i użyto do sporządzenia powłok celem zbadania ich wodoodporności.

Z wielu metod do tego celu stosowanych obrano metodę opartą na określeniu wodochłonności powłok. Przy tej metodzie otrzymuje się wyniki w procentach wody pochłoniętej przez powłokę.

Badania wykonano w sposób następujący.

Zważono oczyszczone płytki szklane o wymiarze 125 × 76 mm i każdą pokryto rozcieńczonym olejem w ilości 0,4 g uzyskując jednakową grubość powłok 0,42 mikrona. Płytki suszono na powietrzu 168 godzin i po tym czasie ważono ponownie. Po zważeniu zaparafinowano krawędzie płytek i zanurzono je do wody destylowanej. Połowę płytek wyjęto z wody po 24 godzinach, pozostałe — po 72 godzinach. Po wyjęciu usunięto wodę znajdującą się na płytkach susząc je między dwoma arkuszami bibuły filtracyjnej, po czym szybko ważono i umieszczono na 24 godziny w eksykatorach nad CaCl_2 . Po wyjęciu z eksykatorów płytki ważono ponownie i obliczono procent pochłoniętej wody wg wzoru:

$$x = \frac{a}{b} \cdot 100$$

x = procent wody pochłoniętej przez powłokę,

a = różnica ciężarów płytki wyjętej z wody i wysuszonej bibulą oraz wyjętej z eksykatora,

b = różnica ciężarów płytki przed malowaniem i po wysuszeniu wymalowanych płytek na powietrzu.

Procent pochłoniętej wody przez powłoki badanych czterech olejów na poszczególnych płytkach po 24 i 72 godzinach zanurzenia w wodzie podano w załączonej tabeli.

T a b e l a

Olej I 200 cP		Olej II 270 cP		Olej III 530 cP		Olej IV 820 cP	
po 24 godz.	po 72 godz.	po 24 godz.	po 72 godz.	po 24 godz.	po 72 godz.	po 24 godz.	po 72 godz.
10,1	16,3	9,9	15,2	9,7	19,5	8,2	13,9
11,0	17,9	8,0	15,4	8,1	15,0	7,5	22,2
10,7	17,1	9,4	15,5	7,9	18,1	7,8	23,8
10,0	16,8	9,5	15,2	8,2	14,2	8,5	18,7
11,0	16,6	10,2	17,2	8,0	12,0	8,4	13,4
10,9	10,9	9,1	14,2	9,4	12,3	7,0	13,0
10,9	14,0	10,0	15,2	9,5	14,6	6,8	14,3
10,0	13,6	10,0	14,8	9,8	21,1	7,7	
11,7	19,0			8,7	15,1		
8,6	13,8			8,2			

Jak wynika z tych badań, powłoki po 24 godzinach zanurzenia w wodzie wykazują stosunkowo niewielki spadek wo-

dochłonności w miarę wzrostu lepkości olejów, natomiast po 72 godzinach zanurzenia w wodzie różnice te w ogóle znikają i wodochłonności są prawie jednakowe dla olejów o różnych lepkościach.

Wyniki te potwierdzają nasze założenie, że odporność powłok na wodę jest funkcją wielkości cząsteczek olejów,

z których powłoki są sporządzone, a nie funkcją ich lepkości.

Wymienione badania wodochłonności były wykonane w Instytucie Farb i Lakierów przy współudziale mgr T. Kożuszniaka i K. Bukowskiego.

Otrzymano 20.V.53.

Otrzymywanie chlorowodorku i azotanu 2-(1-naftylometylo)-imidazolini („Prywiny”)

Z. Bańkowska, J. Deles i J. Woliński

Zakład Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej

547.781.3 07

W oparciu o literaturę patentową opracowano w skali laboratoryjnej metodę otrzymywania chlorowodorku i azotanu 2-(1-naftylometylo)-imidazolini. Metoda polega na kondensacji kwasu α -naftylooctowego z hydratami hydrazyny wobec kwasu solnego. W wyniku kondensacji otrzymano 2-(1-naftylometylo)-imidazolinę z wydajnością 60,4%.

На основании патентной литературы переработан метод получения хлорида и нитрата 2-(1-нафтил-метил) имидазолина в лабораторном масштабе. Метод состоит в конденсации α -нафтилуксусной кислоты и гидрата гидразина в присутствии соляной кислоты. В результате конденсации получен 2-(1-нафтилметил) имидазолин с 60,4% выходом.

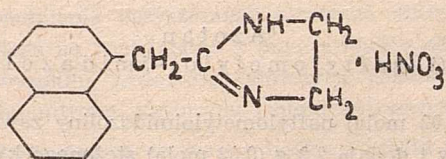
On the basis of patent literature, a laboratory method of obtaining chloride and nitrate of 2-(1-naphthylmethyl)-imidazoline has been worked out. The method consists in condensation of α -naphthylacetic acid with hydrazine hydrate in presence of hydrochloric acid. As a result of condensation, 2-(1-naphthylmethyl)-imidazoline has been obtained with the yield of 60,4%.

On the basis of patent literature, a laboratory method of obtaining chloride and nitrate of 2-(1-naphthylmethyl)-imidazoline has been worked out. The method consists in condensation of α -naphthylacetic acid with hydrazine hydrate in presence of hydrochloric acid. As a result of condensation, 2-(1-naphthylmethyl)-imidazoline has been obtained with the yield of 60,4%.

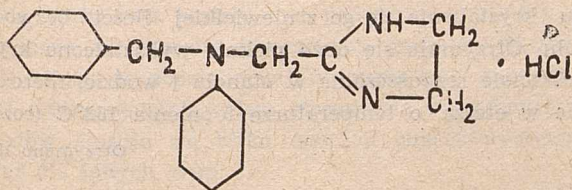
Lekiem stosowanym powszechnie przeciw katarowi jest prywina podawana razem z antistyną w stosunku 1:20.

Preparat handlowy „Ciba” pod nazwą „Antistine-Privine” zalecany jest w przypadkach nieżyty śluzówki nosa na tle infekcyjnym, alergicznym lub nerwowym, obrzęmów gardła, migdałów, krtani i dżięseł (po zabiegach stomatologicznych), jako środek niweczający chroniczne ropienie zatok i obrzęki śluzówek po zabiegach operacyjnych.

Prywina jest chlorowodorkiem (lub azotanem) 2-(1-naftylo-metylo)-imidazolini:



Antistina jest chlorowodorkiem N-(2-metyloimidazolino)-N-benzyloaniliny:



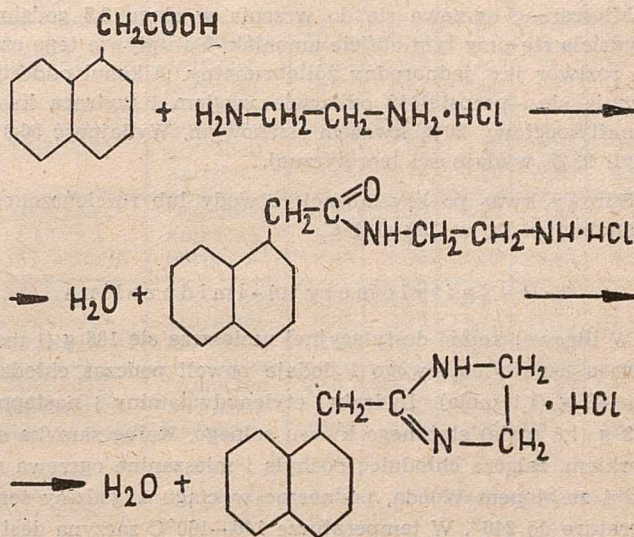
O ile nam wiadomo prywina nie jest produkowana w kraju, zainteresowaliśmy się więc jej syntezą.

Literatura dotycząca metod otrzymywania prywiny datuje się od r. 1942, jest skąpa i wyłącznie patentowa. Metody opisywane polegają na: a. kondensacji hydratu etylenodwuaminy z α -naftylooctamidem^{1,2}; b. kondensacji etylenodwuaminy z α -cyjanometylo-naftalenem wobec siarkowodoru³; c. kondensacji bezwodnej etylenodwuaminy z kwasem α -naftylooctowym wobec siarkowodoru⁴; d. kondensacji hydratu etylenodwuaminy z kwasem α -naftylooctowym⁵; e. kondensacji hydratu etylenodwuaminy z kwasem α -naftylooctowym wobec kwasu solnego⁶.

Spośród cytowanych metod najprostszy wydawał się sposób oparty na kondensacji hydratu etylenodwuaminy z kwasem α -naftylooctowym w obecności kwasu solnego ze względu na łatwość otrzymania substratów potrzebnych do syntezy.

Opracowując sposób otrzymywania prywiny natrafiliśmy na pewne trudności wynikające z licznych niedomówień w opisie patentu, podajemy więc dokładny opis naszych doświadczeń, chcąc oszczędzić w ten sposób tych samych trudności kolegom-chemikom, którzy by zainteresowali się również syntezą tego pożytecznego leku.

Schemat reakcji jest następujący:



Prowadząc kondensację w opisanych niżej warunkach stwierdziliśmy, że ubocznym produktem reakcji powstającym stale w tej samej ilości jest nieznaną bliżej substancja o temperaturze topnienia 240°C (nierozpuszczalna w kwasach i stężonych roztworach wodorotlenków alkalicznych), której systematyczne pojawianie się wprowadzało nas przez pewien okres czasu na błędny trop.

Oczyszczenie surowej wolnej 2-(1-naftylometylo)-imidazolin jest dość kłopotliwe ze względu na trudność dobrania do krystalizacji odpowiedniego rozpuszczalnika (lub mieszaniny rozpuszczalników). Nie jest to zresztą konieczne, gdyż w lecznictwie stosuje się sole 2-(1-naftylometylo)-imidazolin, których krystalizacja nie nastręcza żadnych trudności.

α -Chlorometylonaftalen

Związek ten otrzymano ściśle według przepisu z Organic Syntheses 24, 30 (1944).

α -Cyjanometylonaftalen (1-Naftyloacetonitryl)

W kolbie z trzema szyjkami pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałko mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 27 g (0,55 mola) sproszkowanego cyjanku sodowego i 35 ml wody. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia cyjanku, następnie, podczas mieszania wkrapla się w ciągu 30–45 minut roztwór 72 g (0,41 mola) α -chlorometylonaftalenu w 100 g etanolu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 5 godzin mieszając energicznie przez cały czas.

Po ostygnięciu odsącza się wydzielony chlorek sodu i prze-mywa go dokładnie około 30 ml etanolu. Z przesączu oddestylowuje się etanol, do pozostałości dodaje 50 ml benzenu i rozdziela warstwy. Wyciąg benzenowy nitylu suszy się chlorkiem wapniowym, oddestylowuje benzen i pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Temperatura wrzenia 176–181°C/10 mm; 183–187°C/13 mm; 191–194°C/18 mm. Wydajność 54,2 g czyli 80% wydajności teoretycznej.

Kwas α -naftylooctowy

54,2 g (0,32 mola) α -cyjanometylonaftalenu, 40 g (1 mol) wodorotlenku sodowego, 200 ml wody i 80 ml etanolu umieszcza się w kolbie z trzema szyjkami zaopatrzonej w mieszałko i chłodnicę zwrotną.

Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 3,5 godziny; wydziela się przy tym obficie amoniak. Po upływie tego czasu roztwór jest jednorodny żółtobrunatny. Alkohol oddestylowuje się, pozostałość odbarwia węglem i wytrąca kwas α -naftylooctowy 20% kwasem siarkowym. Wydajność 56,3 g czyli 93% wydajności teoretycznej.

Surowy kwas po krystalizacji z wody lub rozcieńczonego etanolu topi się w 120–121°C.

2-(1-Naftylo-metylo)-imidazolina

W litrowej kolbie destylacyjnej umieszcza się 186 g (1 mol) kwasu α -naftylooctowego i dodaje powoli podczas chłodzenia 86 g (1,1 mola) hydratu etylenodwuaminy i następnie 113 g (1,1 mola) stężonego kwasu solnego. Kolbę zamyka się korkiem, załącza chłodnicę pochyłą i mieszaninę ogrzewa na łaźni ze stopem Wooda, podnosząc w ciągu 1 godziny temperaturę do 240°. W temperaturze 140–160°C zaczyna destylować woda, którą zbiera się w cylindrze miarowym. W ciągu godziny oddestylowuje prawie teoretyczna ilość wody (około 113 ml). Temperaturę łaźni utrzymuje się następnie w ciągu 1 godziny w granicach 240–250°C, następnie 1 godzinę w 250–270°C.

Brazową, szklistą masę pozostałą w kolbie wymywa się około 2500 ml gorącej wody, co powoduje jej rozkruszenie

i wydzielenie się bezbarwnego osadu stanowiącego produkty uboczne. Zawiesinę ogrzewa się do wrzenia w ciągu kilku minut, osad odsącza (około 80 g) i przemywa go około 100 ml gorącej wody. Połączone przesącze odbarwia się węglem aktywnym i po ostygnięciu alkalizuje roztworem 100 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 150 ml wody. Z roztworu wypada gęsty żółty olej naftylo-metyloimidazolin, który oddziela się, a roztwór ekstrahuje się kilkanaście razy porcjami benzenu po około 100 ml. Wyciągi benzenowe łączy się z olejem i suszy stałym wodorotlenkiem potasowym. Pozostały po odpędzeniu benzenu olej uwalnia się od resztek rozpuszczalnika w suszarce w temperaturze 90°C, następnie pozostawia do krystalizacji. Otrzymuje się 108,6 g 2-(1-naftylo-metylo)-imidazolin co stanowi 60,4% wydajności teoretycznej.

Amina tworzy jasnożółte skupienia krystaliczne i jest wystarczająco czysta do dalszego przerobu.

Czysta naftylo-metyloimidazolina topi się w 116–120°C.

Chlorowodorek

2-(1-naftylo-metylo)-imidazolin

15 g (0,076 mola) surowej naftylo-metyloimidazolin rozpuszcza się w 20 ml etanolu, następnie powoli dodaje 7,7 g (0,08 mola) stężonego kwasu solnego. Roztwór ogrzewa się kilka minut do wrzenia i odbarwia węglem aktywnym. Po ostygnięciu odsącza się wydzielony chlorowodorek naftylo-metyloimidazolin i część rozpuszczoną w przesączu alkoholowym wytrąca się eterem. Obydwa osady nie różniące się stopniem czystości (barwa jasnożółta) dają w sumie prawie ilościową wydajność chlorowodoru naftylo-metyloimidazolin. W celu oczyszczenia krystalizuje się go z niewielkiej ilości bezwodnego etanolu. Czysty chlorowodorek topi się w temperaturze 253–255°C (rozkład).

Tworzy on bezbarwne pryzmaty, doskonale rozpuszczalne w etanolu i wodzie, nierozpuszczalne w eterze.

Azotan

2-(1-naftylo-metylo)-imidazolin

4,2 g (0,02 mola) naftylo-metyloimidazolin zawiesza się w 2 ml wody i dodaje 2,2 g (0,02 mola) stężonego kwasu azotowego w 3 ml wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i dodaje 4 ml etanolu. Po odbarwieniu węglem azotan wytrąca się eterem. Wydajność prawie ilościowa. W celu oczyszczenia osadu krystalizuje się go z niewielkiej ilości bezwodnego etanolu. Otrzymuje się duże pięknie wykształcone kryształy doskonale rozpuszczalne w etanolu i wodzie, nierozpuszczalne w eterze, o temperaturze topnienia 152°C (rozkład).

Otrzymano 19.V.53.

Literatura

1. Lövens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted, patent duński 62, 889 (1944); Chem. Abstr. 40, 4398 (1946)
2. Lövens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted, patent angielski 608, 067 (1948); Chem. Abstr. 43, 2238 (1949)
3. Ciba Pharmaceutical Products Inc. patent amerykański 2, 505, 247 (1950); Chem. Abstr. 44, 6888 (1950)
4. Ciba Ltd. patent angielski 608, 295 (1948) Chem. Abstr. 43, 5048 (1949)
5. Patent szwedzki 118, 804 (1947); Chem. Abstr. 42, 1971, 6858 (1948)
6. Soc. pour l'ind. chim à Bâle; patent szwajcarski 221, 216 (1942); Chem. Abstr. 43, 692 (1949)

Oczyszczanie surowego antracenu

S. Jasieńko

Katedra Technologii Chemicznej Węgla Politechniki Wrocławskiej.

68.737.31.036

Podano szereg metod oczyszczania surowego antracenu, jak: 1. stosowanie selektywnych rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych (NH_3 , SO_2 , H_2SO_4), 2. wykorzystanie reaktywności karbazolu, 3. stosowanie bezwodnika maleinowego do oddzielania antracenu od zanieczyszczeń, 4. oczyszczanie przez destylację i sublimację oraz 5. katalityczne utlenianie zanieczyszczeń występujących w antracenie surowym. Specjalną uwagę zwrócono na metody o zastosowaniu technicznym.

Описан ряд методов очистки сырого антрацена, как: (1) применение селективных органических и неорганических (NH_3 , SO_2 , H_2SO_4) растворятелей, (2) использование реактивности карбазола во время очистки антрацена, (3) использование ангидрида maleinowej кислоты целью разделения антрацена и его загрязнений, (4) очистка сырого антрацена дистилляцией и сублимацией, (5) каталитическое окисление загрязнений сырого антрацена. Главным образом учтены методы, имеющие техническое значение.

Some methods of crude anthracene purification have been described, as: (1) application of selective organic and inorganic (NH_3 , H_2SO_4 , SO_2) solvents, (2) purifying by taking advantage of the reactivity of carbazole, (3) application of maleic anhydride to separate anthracene from impurities, (4) purification by distillation and sublimation and (5) catalytic oxidation of impurities in crude anthracene. A special attention has been paid to the methods of technical importance.

Wstęp

Głównymi składnikami surowego antracenu są olej antracenowy, antracen (w ilościach 22 — 37%), karbazol, fenantren; w mniejszych ilościach występują fluoren, acenafteń, akrydyna oraz inne węglowodory o skondensowanych pierścieniach aromatycznych. Wymienione związki a szczególnie antracen, karbazol, fenantren znajdują zastosowanie jako półprodukty do produkcji barwników, mas plastycznych oraz w innych gałęziach przemysłu chemicznego.

Racjonalne wykorzystanie dotychczas znanych czy też opracowanie nowych ekonomicznych metod oczyszczania surowego antracenu, dzięki którym otrzymalibyśmy wysokoprocentowy antracen, karbazol i inne związki tam zawarte, jest ważnym problemem dla przemysłu chemicznego.

Metody oczyszczania surowego antracenu

Istota zagadnienia oczyszczania surowego antracenu jak widzimy polega na wydzielaniu z tego produktu oddzielnych frakcji o wysokiej zawartości głównych składników, jak antracenu, fenantrenu, karbazolu i oleju antracenowego.

W przyszłości być może ważne będzie również wyodrębnienie z surowego antracenu innych związków a szczególnie policyklicznych węglowodorów oraz ich pochodnych.

Istnieje cały szereg metod oczyszczania surowego antracenu. Dla ułatwienia zostały one podzielone na kilka grup w zależności od sposobu prowadzenia procesu. Zaznaczyć jednak należy, że podział ścisły nie może mieć miejsca, ponieważ niejednokrotnie celem otrzymania potrzebnych nam produktów stosuje się kilka operacji charakterystycznych również dla innych grup.

Podział na grupy metod oczyszczania surowego antracenu.

- 1) Oczyszczanie selektywnymi rozpuszczalnikami
 - a) organicznymi,
 - b) amoniakiem ciekłym, H_2SO_4 , SO_2 .
- 2) Wykorzystanie reaktywności karbazolu przy oczyszczaniu antracenu.
- 3) Wykorzystanie bezwodnika kwasu maleinowego do oddzielania antracenu od zanieczyszczeń.
- 4) Oczyszczanie surowego antracenu przez destylację i sublimację.
- 5) Katalityczne utlenianie zanieczyszczeń występujących w surowym antracenie.

Oczyszczanie surowego antracenu rozpuszczalnikami organicznymi

Do oczyszczania antracenu surowego stosuje się z reguły takie rozpuszczalniki, w których antracen jest nierozpuszczalny, natomiast dobrze rozpuszczają się związki mu towarzyszące głównie karbazol i fenantren. Najczęściej znajdują zastosowanie rozpuszczalniki, które są dostępne zakładom przeróbki smoły i węglowodopodnych a do takich zaliczyć można toluol, benzol, solwentnaftę I i II, zasady pirydynowe nisko i wysoko wrzące oraz inne węglowodopodne. Bardzo użyteczną do zorientowania się w rozpuszczalności antracenu, fenantrenu i karbazolu jest tabela rozpuszczalności w niektórych rozpuszczalnikach podana przez Clarka (1).

Tabela 1

Rozpuszczalność antracenu, fenantrenu, karbazolu w różnych rozpuszczalnikach (1 g na 100 g rozpuszczalnika).

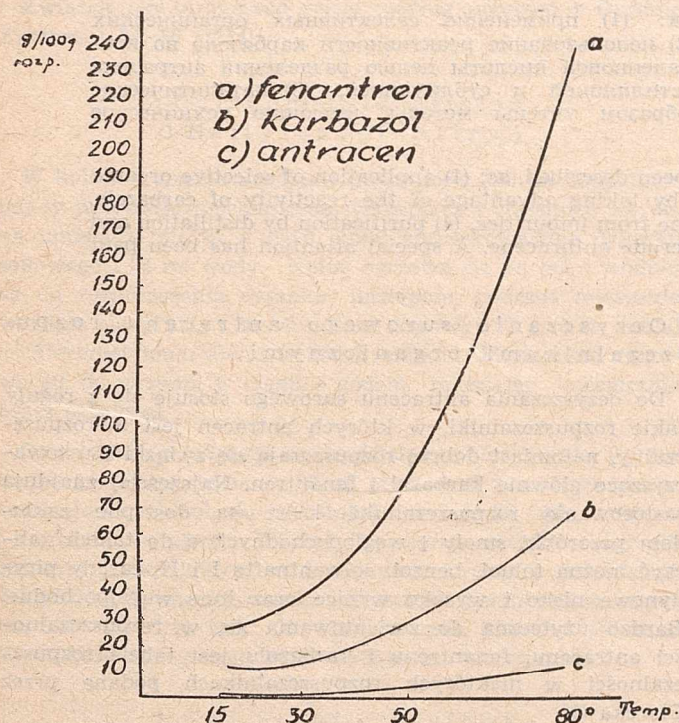
Rozpuszczalniki		15°	30°	50°	80°	100°
BENZOL	fenantren	16,72	40,10	—	—	—
	antracen	1,04	2,10	—	—	—
	karbazol	0,72	1,01	5,05	—	—
TULUOL	fenantren	13,80	29,10	—	—	—
	antracen	0,53	1,90	3,10	7,88	12,20
	karbazol	0,42	0,78	1,60	2,90	4,78
BENZOL CIĘŻKI (160 — 200°)	fenantren	11,94	21,30	60,3	243	—
	antracen	0,32	1,35	3,10	7,20	8,82
	karbazol	0,48	0,75	1,52	3,84	7,00
ZASADY pirydynowe niskowrzące	fenantren	25,54	38,00	78,9	241	—
	antracen	0,85	2,15	4,10	11,22	16,72
	karbazol	12,45	16,90	26,74	66,80	—
ZASADY pirydynowe wysokowrzące	fenantren	20,0	24,50	64,70	182	—
	antracen	0,38	1,40	2,98	7,87	8,82
	karbazol	2,72	4,10	10,57	16,54	22,87

Według L. Schumann: Kokereiteer und Rohbenzol, Stuttgart 1940, str. 111 — 112.

Z tablicy rozpuszczalności i wykresów (rys. 1 i 2) widzimy, że w temperaturze 15° antracen słabo rozpuszcza się prawie we wszystkich rozpuszczalnikach, najlepiej rozpuszcza się fenantren, karbazol dobrze rozpuszcza się tylko w zasadach pirydynowych nisko wrzących.

Wnioski wyciągnięte z tych faktów narzucają następujący system pracy: 1. mycie benzolem, benzolem ciężkim, toluenem celem usunięcia fenantrenu i fluorenu (rozpuszczalność

podobna jak fenantrenu); 2. mycie zasadami pirydynowymi dla usunięcia karbazolu. Pozostaje oczyszczony antracen, zaś po oddestylowaniu rozpuszczalników z pozostałości można otrzymać surowy fenantren i karbazol. Podany schemat jest bardzo uproszczony, gdyż ażeby otrzymać produkt o pożądanej czystości i z dobrą wydajnością niejednokrotnie przeprowadzać musimy kilkakrotnie przemycanie w różnych warunkach.



Rys. 1 — Rozpuszczalność antracenu, fenantrenu i karbazolu w niskowrzących zasadach pirydynowych.

Szerokie zastosowanie przy oczyszczaniu surowego antracenu oprócz poprzednio wymienionych znalazły takie rozpuszczalniki jak furfuroł, cykloheksanol, chlorobenzol, alkiłowane aryloaminy pierwszo i drugorzędowe.

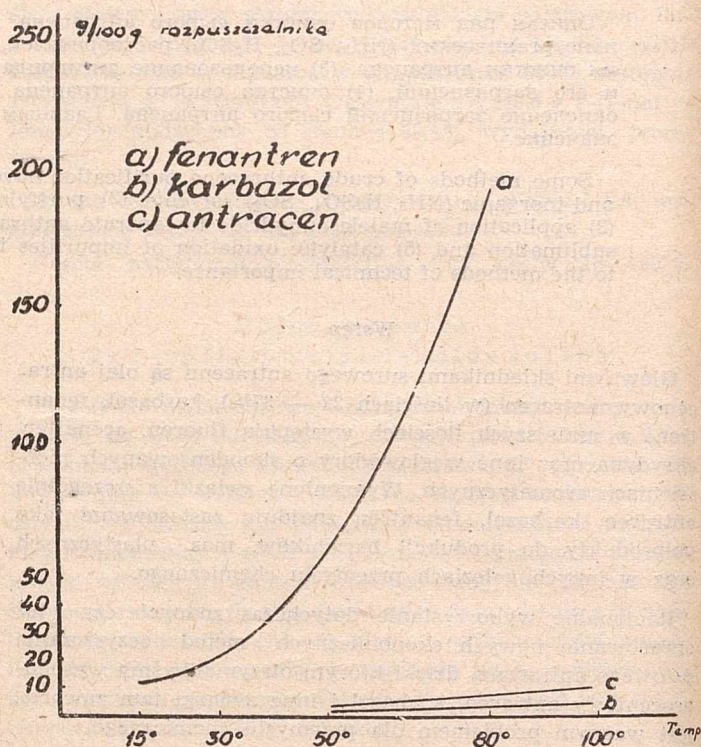
Prosty a zarazem klasyczny sposób oczyszczenia surowego antracenu rozpuszczalnikami podaje Leśniański (2).

Schemat oczyszczania surowego antracenu (rys. 3) wymaga specjalnych objaśnień.

Bojanowski, Seniów i Jędrysik (3) opracowali metodę oczyszczania surowego antracenu, w której wychodząc z surowca o zawartości 30% antracenu, 15% fenantrenu, 5,5% karbazolu, 30% oleju antracenowego, stosując I mycie solwentnaftą, II mycie zasadami pirydynowymi wysokowrzącymi otrzymali z dobrymi wydajnościami antracen około 95% oraz karbazol i fenantren około 80%. Autorzy opisując stosowaną metodę podają stosunek rozpuszczalnika do oczyszczanego surowca oraz temperaturę, w której prowadzono przemycanie.

Rabek (4) stwierdził, że zasady pirydynowe wysokowrzące, a szczególnie frakcja wrząca między 160 — 190°, nadają się do oczyszczania surowego antracenu tak samo dobrze, jak pirydyny niżej wrzące. Zaletą oczyszczania zasadami pirydynowymi wyżej wrzącymi jest mniejsza cena za jednostkę oraz mniejsze straty podczas przeprowadzania oczyszczania (mniejsza lotność par). Autor poddał oczyszczaniu antracen około 65% otrzymując już po dwukrotnym przemyciu wysoko wrzącymi zasadami pirydynowymi produkt około 96%.

Bojanowski (5) używał do oczyszczania surowego antracenu oleju ze smoły pierwotnej wrzącego w granicach od 150 — 240°C, otrzymując produkt o 68% zawartości antracenu z 95% wydajnością. Bojanowski twierdzi, że rozpuszczalność zanieczyszczeń towarzyszących antraceniowi jest daleko lepsza w węglowodorach alifatycznych aniżeli aromatycznych, w których różnice rozpuszczalności antracenu i związków mu towarzyszących są mniejsze.



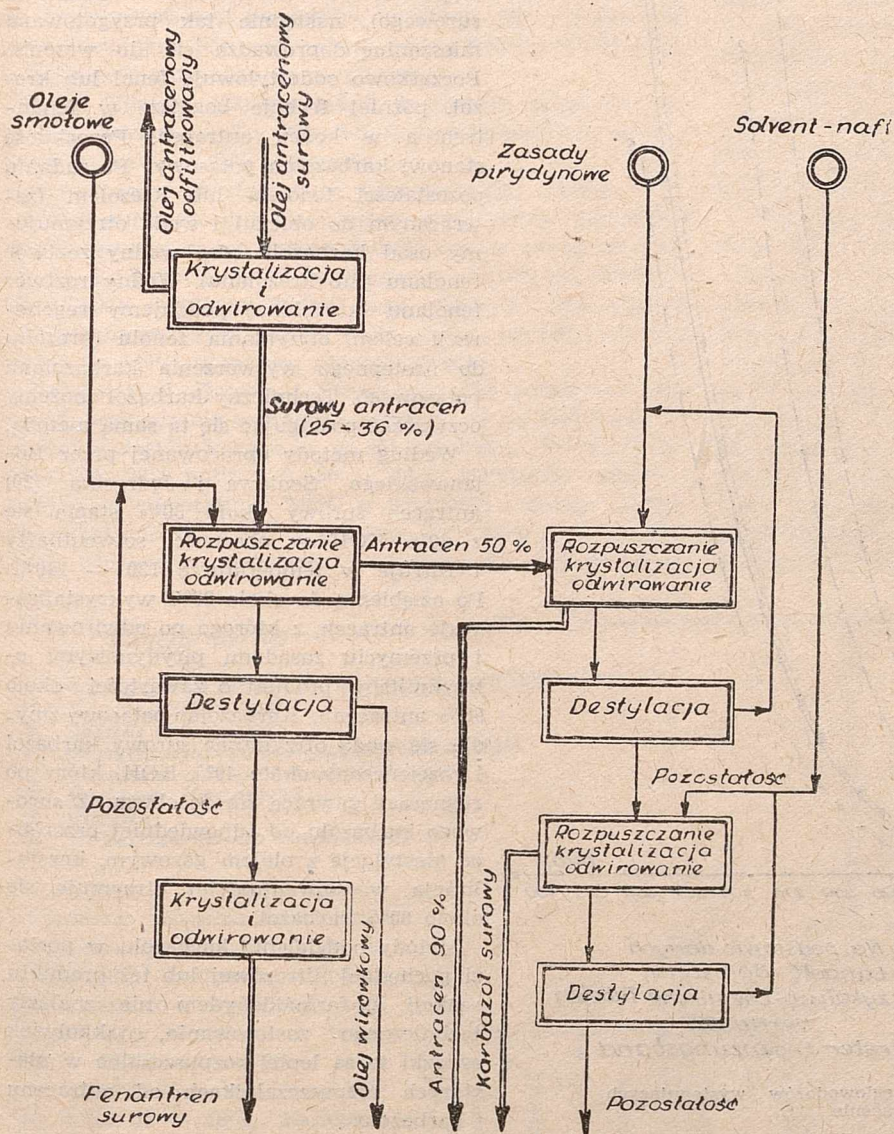
Rys. 2 — Rozpuszczalność antracenu, fenantrenu i karbazolu w benzołzie ciężkim.

Soczyński (6) przeprowadził badania nad oczyszczaniem surowego antracenu o zawartości 32% antracenu solwentnaftą II oraz zasadami pirydynowymi wysokowrzącymi 180—210°C. Wyniki doświadczeń wykazały, że jednorazowe przemycie surowca solwentnaftą II daje produkt o około 59,5% zawartości antracenu, jednak z małymi wydajnościami, zaś trzykrotne przemycie otrzymanego produktu wspomnianymi zasadami pirydynowymi daje produkt o około 90% zawartości antracenu. Najlepszym stosunkiem rozpuszczalnika do surowca jest 3:1. Na wydajność i oczyszczanie ma wpływ czas trwania przemycania, ilość rozpuszczalnika, temperatura, przygotowania a raczej stan (wysuszony czy też odwirowany) produktu. Wg S. N. Grigoriewa (7) należy surowy antracen o zawartości 25% antracenu w temperaturze 100°C przemycić zasadami pirydynowymi (siedmiokrotną ilością zasad licząc na zawartość karbazolu). Po oziębieniu, odfiltrowaniu i ponownym przekrystalizowaniu otrzymuje się produkt o zawartości 98% antracenu. W filtracie znajdują się przeważnie fenantren i karbazol, który oddziela się wzajemnie przez krystalizację w specjalnym krystalizatorze. Celem otrzymania fenantrenu można również wyodrębnić z filtratu frakcję wrzącą między 310 — 350°C, z której po oziębieniu i odwirowaniu możemy otrzymać około 60% fenantrenu. Otrzymany surowy fenantren rafinujemy w temperaturze 130°C 25 — 40% H₂SO₄. Po oddzieleniu sulfokwasów otrzymuje się czysty fenantren. W tej pracy opisane są również metody wyodrębniania ace-

naftenu, fluorenu, metylonaftalenu i innych węglowodorów.

M. A. Iliński, A. Saikin i L. A. Braunburg (8) opatentowali następujący sposób oczyszczania antracenu: surowy antracen przemywa się wodą, następnie ogrzewa się z pirydyną (stosunek pirydyny do antracenu jak 2:1), po oziębieniu i odwirowaniu wydzielony produkt przemywa się pirydyną, następnie kwasem octowym. Otrzymany produkt jest wysokoprocentowym antracemem.

Ci sami autorzy (9) stwierdzili przy oczyszczaniu surowego antracenu pirydyną, że dodatek H_2SO_4 do pirydyny w ilości 0,1% w stosunku do ciężaru surowca powoduje wzrost stopnia czystości o 10%. Równocześnie zmniejszają się straty, ponieważ zwiększa się rozpuszczalność karbazolu w sulfonowych zasadach pirydynowych, natomiast zmniejsza się skłonność do tworzenia połączeń kompleksowych zasad pirydynowych z antracemem.



Rys. 3 — Schemat oczyszczania surowego antracenu.

N. A. Nikolski i N. W. Nejmand (10) podają sposób oczyszczania surowego antracenu benzolem ciężkim. Zasada opiera się na skłonności karbazolu do tworzenia żywic z benzolem ciężkim w obecności H_2SO_4 jako katalizatora. Fenantren dobrze rozpuszcza się w benzolu ciężkim zaś karbazol prawie całkowicie przechodzi w żywice.

C. Daniels (11) stosował monochloropochodne benzenu i toluenu (same lub w mieszaninie z pirydyną, solwentnaftą, acetonem) do wymywania fenantrenu z antracenu surowego.

Zastosowanie ciekłego amoniaku, H_2SO_4 , SO_2 do oczyszczania surowego antracenu

Antracen rozpuszcza się w ciekłym amoniaku słabo, natomiast związki mu towarzyszące jak karbazol, fenantren i inne rozpuszczają się dobrze — tę własność wykorzystano przy oczyszczaniu surowego antracenu powyższą metodą.

Stuart, Miller, Englewood (12) podają następującą metodę oczyszczania antracenu: surowy antracen ekstrahuje się pod ciśnieniem około 8 atmosfer rozpuszczalnikami, w których rozpuszczalność zanieczyszczeń jest znacznie większa od rozpuszczalności antracenu. Wśród takich rozpuszczalników autorzy wymieniają ciekły (wolny od zawartości H_2O) amoniak, eter dwuetylowy, aceton. Ekstrakcję prowadzić można

w sposób ciągły lub periodyczny. Pierwsze partie rozpuszczalnika zawierają najwięcej fenantrenu, następnie karbazolu. Amoniak oddestylowuje się i zawraca do obiegu. Produkty otrzymane z ekstrakcji poddaje się krystalizacji używając rozpuszczalników, które nie reagują z amoniakiem. Resztki amoniaku z produktów otrzymanych podczas ekstrakcji odpędza się parą wodną, powietrzem lub gazem obojętnym.

W podobny sposób przez ekstrakcję pod ciśnieniem amoniakiem oczyszczali antracen A. H. Radesch i Bromfield (13).

Metody oczyszczania surowego antracenu przez rafinację ciekłym SO_2 i H_2SO_4 opierają się na tym, że w pewnych warunkach antracen nie rozpuszcza się w ciekłym SO_2 i H_2SO_4 natomiast rozpuszczają się związki występujące w antracenie surowym. Wykorzystując tę własność Bayer (14) opracował metodę oczyszczania surowego antracenu ciekłym SO_2 .

D. W. Tolkaczer i J. P. Beckmann (15) opracowali metodę, według której surowy antracen zadaje się rozpuszczalnikiem obojętnym względem H_2SO_4 a następnie w temperaturze 90 — 100° sulfonuje stężonym H_2SO_4 . Gorąca warstwa rozpuszczalnika zostaje oddzielona i ochłodzona do 21°C, przy czym wykrystalizowuje wolny od antracenu karbazol. W naczyniu reakcyjnym pozostaje oczyszczony antracen.

Tujiki i Aoyanne (16) oczyszczali surowy antracen działając w środowisku węglowodorów alifatycznych kwasem siarkowym oraz kwasem chlorosulfonowym.

Wykorzystanie reaktywności karbazolu przy oczyszczaniu surowego antracenu

W metodach tych wykorzystuje się zdolność karbazolu do tworzenia soli potasowych lub sodowych, substancji nietłochliwych i rozpuszczalnych, które łatwo jest oddzielić od reszty produktów.

Według patentu niemieckiego (17) surowy antracen miesza się z 0,3 częściami stałego sproszkowanego KOH rozrobionego w małej ilości wody i ogrzewa się z 3 częściami solwentnafty w naczyniu zaopatrzonej w miesza-

jąc podczas ogrzewania całość intensywnie. W czasie ogrzewania oddestylowuje solwentnafta i woda, powstaje karbazol potasowy, który po dodaniu nowej porcji bezwodnej solwentnafty wytrąca się w postaci piaszczystego osadu. Całość filtruje się na gorąco, z filtratu po oziębieniu wydziela się krystaliczny wysoko procentowy antracen. Zastosowanie tetraliny zamiast solwentnafty okazało się bardziej korzystne, gdyż antracen rozpuszcza się na gorąco w tetralinie bardzo dobrze, na zimno nieznacznie.

na również KOH w połączeniu z CaO (ilość mieszaniny trzykrotna w stosunku do teoretycznie potrzebnej celem przeprowadzenia karbazolu w sól). W ten sposób otrzymano produkt o zawartości około 95% antracenu z 90% wydajnością. Końcowe oczyszczanie antracenu prowadzi się przez sublimację; ulatniające się pary antracenu można utleniać bezpośrednio do antrachinonu. Sól potasową karbazolu przemycia się rozpuszczalnikiem, rozkłada się wodą lub parą wodną otrzymując około 85% karbazol.

Na uwagę zasługuje jedna z nowszych metod wydzielania karbazolu z mieszaniny antracenu, fenantrenu i karbazolu opracowana przez W. Świętosławskiego (19). W metodzie tej do wytwarzania karbazolanu potasowego służy bezwodny fenolan i krezolan potasowy. Bezwodny fenolan lub krezolan potasowy miesza się z roztopioną mieszaniną wymienionych węglowodorów (ewentualnie antracenu surowego), następnie tak przygotowaną mieszaninę doprowadza się do wrzenia. Początkowo oddestylowuje fenol lub krezol, później frakcje bogatsze w fenantren a w końcu antracen. Pozostałość stanowi karbazolan potasowy. Po zadaniu pozostałości fenolem lub krezolem (zawracanym do obiegu) i wodą otrzymujemy osad karbazolu oraz wodny roztwór fenolanu (lub krezolanu). Wodny roztwór fenolanu (krezolanu) poddajemy regeneracji celem otrzymania fenolu (krezolu) do następnego wytworzenia karbazolanu potasowego. Techniczny karbazol możemy oczyszczać posługując się tą samą metodą.

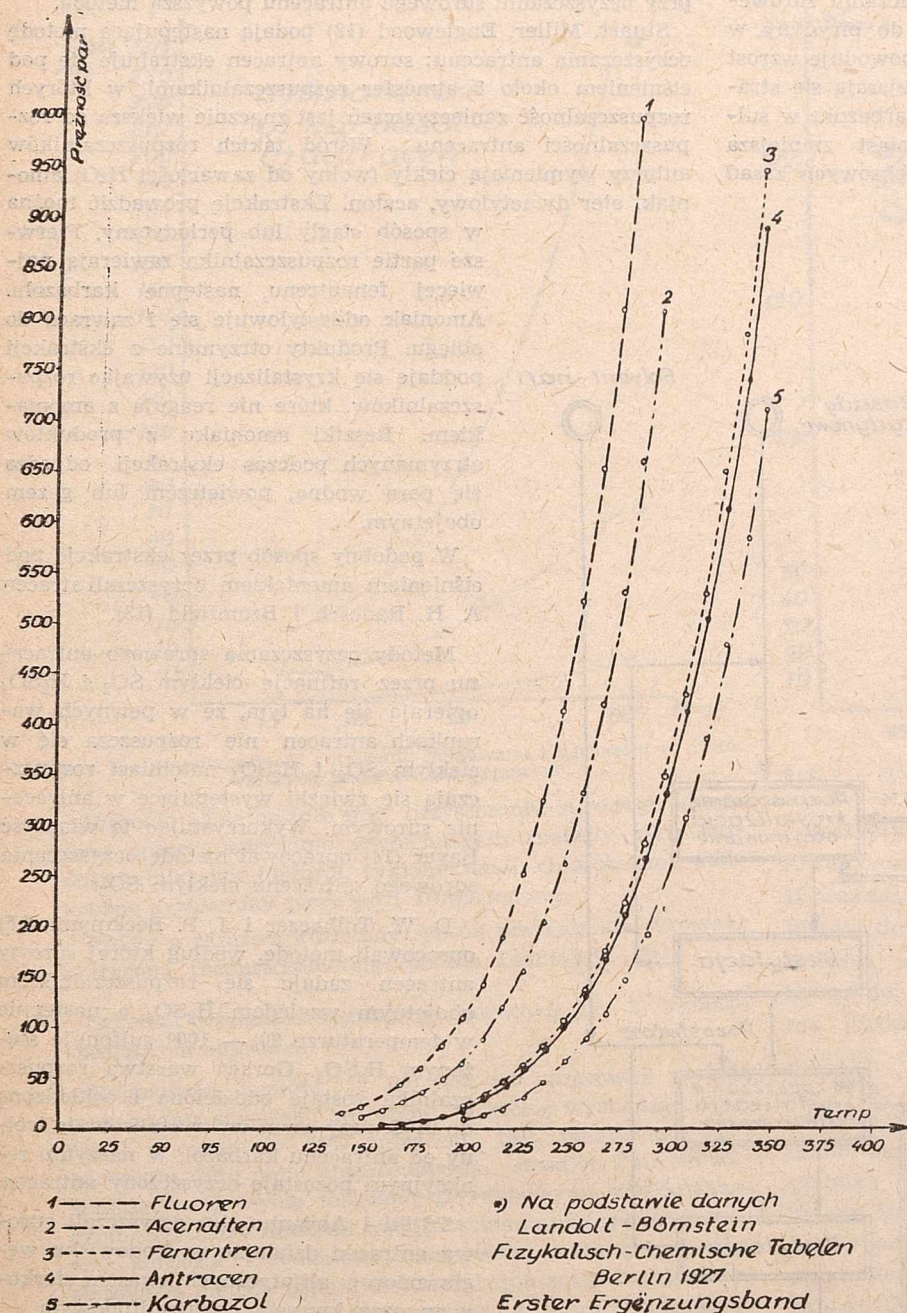
Według metody opracowanej przez Bojanowskiego, Seniową i Jędrysika (20) antracen surowy około 30% stapia się z 80% KOH w obecności solwentnafty i filtruje w temperaturze 120 — 140°C. Po oziębieniu do około 20°C wykrystalizowuje antracen, z którego po odwirowaniu i przemyciu zasadami pirydynowymi otrzymujemy produkt o zawartości około 90% antracenu. Karbazolan potasowy zmydla się wodą otrzymując surowy karbazol i rozcieńczony około 40% KOH, który po regeneracji zawraca się do obiegu. Z surowego karbazolu po odpowiedniej przeróbce (destylacje z olejem gazowym, krystalizacja w solwentnaftie) otrzymuje się około 85% karbazol.

Metody oddzielania karbazolu w postaci pochodnej nitrozowej lub też produktu reakcji z formaldehydem nie znalazły technicznego zastosowania, jakkolwiek związki te są lepiej rozpuszczalne w niektórych rozpuszczalnikach od antracenu i karbazolu.

Wykorzystanie bezwodnika kwasu maleinowego do oczyszczania surowego antracenu

J. Postowski, B. I. Ardaszew, W. Chmielewski (21) opracowali metodę oczyszczania antracenu wykorzystując zdolność do tworzenia połączenia addycyjnego z bezwodnikiem kwasu maleinowego.

Według tej metody surowy antracen po rozpuszczeniu w ksylolu lub benzolu zadaje się bezwodnikiem kwasu malei-



Rys. 4. — Wykres preżności par węglowodorów występujących w surowym antracenie

Według patentu f-my Vereine für Chemische und Metallurgische Produktion Aussig (18) surowy antracen zadaje się w obecności neutralnego rozpuszczalnika szeregu parafinowego wrzącego w temperaturze 280 — 320°C ługiem potasowym. Następnie ogrzewa się do temperatury 260 — 360°C, przy czym tworzy się sól potasowa karbazolu, którą odsączamy na gorąco; z filtratu po oziębieniu wydziela się wysokoprocentowy antracen. Według tej metody używać moż-

nowego i na gorąco traktuje się alkaliami. Antracen przechodzi do roztworu podczas gdy fenantren, fluoren, karbazol i inne pozostają nierozpuszczone. Z roztworu zawierającego antracen wydzielamy go przez zakwaszenie i ogrzanie do temperatury ponad 270°C.

Pozostałość wolną od antracenu suszy się w temperaturze 70°C, następnie zadaje się 96% H_2SO_4 w obecności benzenu. Karbazol przechodzi do roztworu, podczas gdy fenantren, fluoren pozostają nierozpuszczone.

Bezwodnik kwasu maleinowego przy oczyszczaniu surowego antracenu między innymi stosowała M. I. Poljakowa (22) uzyskując wysokoprocenowy antracen.

Oczyszczanie surowego antracenu przez destylację i sublimację

Oczyszczanie przez destylację

Jak widzimy z wykresu prężności par antracenu, fenantrenu, karbazolu, acenaftenu fluorem, otrzymanie wyłącznie na drodze destylacji produktów czystych jest problemem bardzo trudnym. Niemniej jednak pewną frakcję wzbogaconą w zawartość antracenu da się otrzymać.

N. A. Nikolski (23) stwierdził, że frakcja surowego antracenu wrząca między 325—345°C jest najbogatsza w antracen — zawiera 68% antracenu.

Autor proponuje stosowanie jako pierwszej operacji rektyfikacji surowego antracenu celem wydzielienia tejże frakcji. Otrzymaną w ten sposób frakcję należy oczyszczać dalej wg przyjętych metod np. stapiania z KOH itp. Wydzielenie ściśle określonej frakcji przy dalszym oczyszczaniu pozwala na mniejsze zużycie KOH, obniża temperaturę stapiania do 140° i upraszcza znacznie proces.

Zukerman, J. Dajewa i Stepanenko (24) podali ciekawy sposób oczyszczania antracenu surowego przez destylację po przeprowadzeniu karbazolu w sól potasową. Surowiec zawierający 29% antracenu, 30 — 35% karbazolu stapiano z KOH w temperaturze 240°C w przeciągu 1 godz., następnie chłodzono do 220°C i poddano destylacji pod próżnią celem oddzielenia antracenu i fenantrenu. Podwyższenie

Najlepsze wyniki uzyskano przy oczyszczaniu chlorobenzołem (1,5 części na 1 część technicznego 50 — 60% antracenu) — otrzymano bowiem 93,5% antracen z wydajnością 90 — 96%. Po oddestylowaniu antracenu i fenantrenu pozostała sól karbazolu poddaje się hydrolizie w autoklawach i krystalizacji z solwentnafty, przy czym otrzymuje się karbazol o 98,7% czystości, wydajność 72 — 76%. Oczyszczanie 80 — 85% karbazolu przez sublimację daje produkt około 96% z 77% wydajnością.

Warto wspomnieć jeszcze o pracy A. C. Yole z f-my Kodak Co (25).

Oczyszczanie surowego antracenu przez sublimację

Ponieważ „sublimacja“ takich związków jak antracen (prężność par w punkcie topnienia 45 mm Hg) i karbazol zachodzi bardzo powoli, stosujemy odparowanie tychże substancji w strumieniu gazów obojętnych (CO_2 , para wodna, N_2 itp.). Proces zachodzi według następującego schematu: ciało stałe — ciecz — para — ciało stałe. Niektórzy autorzy nazywają taki proces pseudosublimacją.

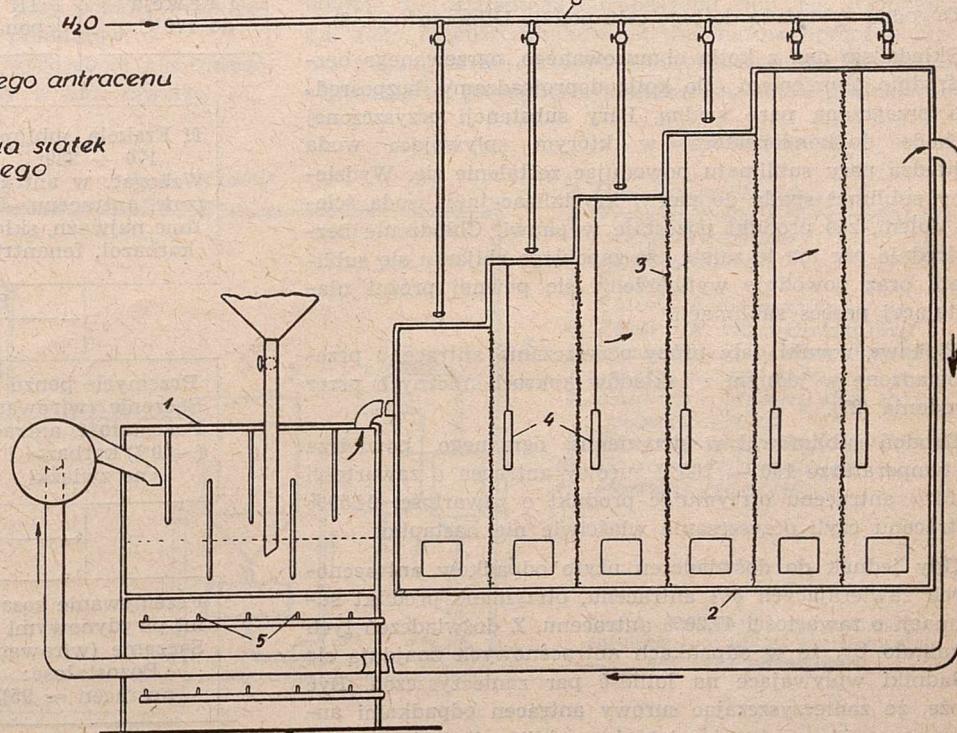
Biorąc pod uwagę wykres prężności par nie należy się również spodziewać ażeby przez samą sublimację surowego antracenu uzyskać można było produkty o dużej czystości.

C. E. Andrews (26) opracował sposób oczyszczania surowego antracenu przez frakcjonowaną sublimację. (rys. 5).

Aparatura podana przez Andrews'a składa się z pieca, którym poddajemy ogrzewaniu antracen surowy, kondensatora o kilku przedziałach oddzielonych siatkami drucianymi, dmuchawy tłoczącej gaz obojętny. Każdy przedział kondensatora jest oddzielnie chłodzony wodą. Autor oczyszczał surowy antracen o zawartości 30% antracenu. Produkt ten przed oczyszczaniem ogrzewano z około 85% roztworem sody kaustycznej w temperaturze 100°C. Powstaje karbazolan potasowy rozpuszczalny w wodzie. Najlepiej na gorąco wymyć wodą karbazolan potasowy a następnie z wydzielonego roztworu wydzielić karbazol.

Objaśnienie

1. Piec do ogrzewania surowego antracenu
2. Kondensator par
3. Siatki druciane
4. Urządzenia do oczyszczenia siatek
5. Przewód dla gazu obojętnego
6. Pompa tłocząca
7. Palniki
8. Urządzenia do chłodzenia



temperatury destylacji sprzyja wprowadzie lepszemu oddzieleniu antracenu, prowadzi jednak do zżyczenia karbazolu. Według badań autorów wydajność karbazolu przy destylacji w temp. 225 — 230°C wynosi 80 — 90%, 250 — 260°C 75 — 80%, przy 280° już tylko 66 — 68%. Najlepszą temperaturą destylacji jest 230—250°C przy zastosowaniu próżni 40 — 60 mm.

W tych warunkach otrzymujemy 85% karbazol z dobrą wydajnością i 60% antracen z 95% wydajnością. Otrzymany antracen poddaje się dalszemu oczyszczaniu rozpuszczalnikami.

Rys. 5 — Aparatura do frakcjonowanej sublimacji antracenu.

Produkt pozbawiony karbazolu poddano frakcjonowanej sublimacji w temperaturze 250°C w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego.

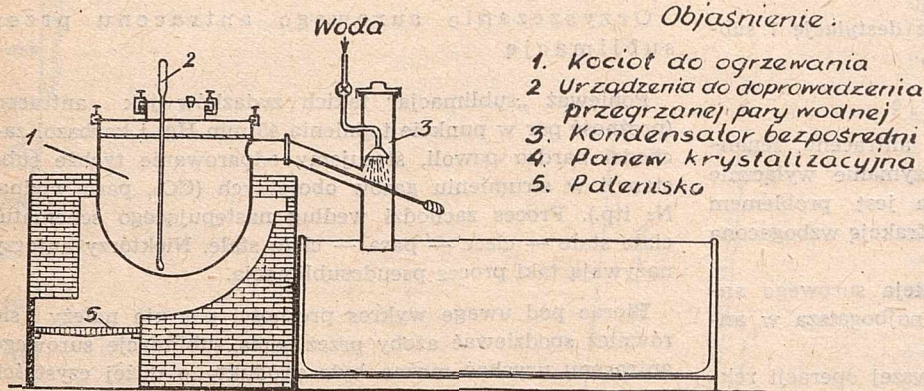
Pary antracenu oraz zanieczyszczeń wraz z gazem obojętnym będącym nośnikiem tych par przechodzą przez frakcjonujący kondensator, w którym następuje wskutek różnego chłodzenia poszczególnych komór kondensatora frakcjonowana kondensacja. Jak podaje autor w przedziale I kondensuje głównie antracen, w następnym metyloantracen, w koń-

S. Jasieńko (28) przeprowadził szereg prób oczyszczania surowego antracenu przez frakcjonowaną „sublimację” zwykłą i w strumieniu gazu obojętnego. Produkty otrzymane podczas frakcjonowanych sublimacji oczyszczał autor rozpuszczalnikami organicznymi.

Najbardziej istotne wyniki i wnioski tej pracy są następujące:

Proces intensywnej „sublimacji” antracenu i karbazolu zachodzi prawie w jednakowych temperaturach (180°C) — oddzielenie zatem antracenu od karbazolu tylko przez sublimację jest trudne do przeprowadzenia.

Proces sublimacji surowego antracenu przebiega bardzo powoli. Procentowa zawartość antracenu we frakcjach „sublimatu” wzrasta wraz z temperaturą, osiąga maksimum a następnie maleje (łagodnie). Temperatura, przy której otrzymujemy frakcje „sublimatu” o największej zawartości antracenu, zależy od składu surowca oraz sposobu prowadzenia procesu sublimacji. Najbogatsza pod względem zawartości antracenu frakcja zawiera 56% antracenu (produkt wyjściowy zawierał 36,03% antracenu).



Rys. 6 — Aparatura do sublimacji antracenu wg Ullmanna

cu fenantren. Jeżeli zastosujemy dużo przedziałów oraz powolne schładzania par i gazu, to możliwe jest dobre rozdzielenie substancji.

Oddzielenie karbazolu od antracenu przez samą sublimację jest bardzo trudne i dotychczas nie dało należytych rezultatów, ponieważ prężności par tych substancji są bardzo zbliżone a punkty topnienia również leżą blisko siebie. Bardzo często stosuje się w technice końcowe oczyszczanie antracenu przez sublimację w strumieniu przegrzanej pary wodnej, przy czym celem tego oczyszczania jest raczej pozbycie się mechanicznych zanieczyszczeń.

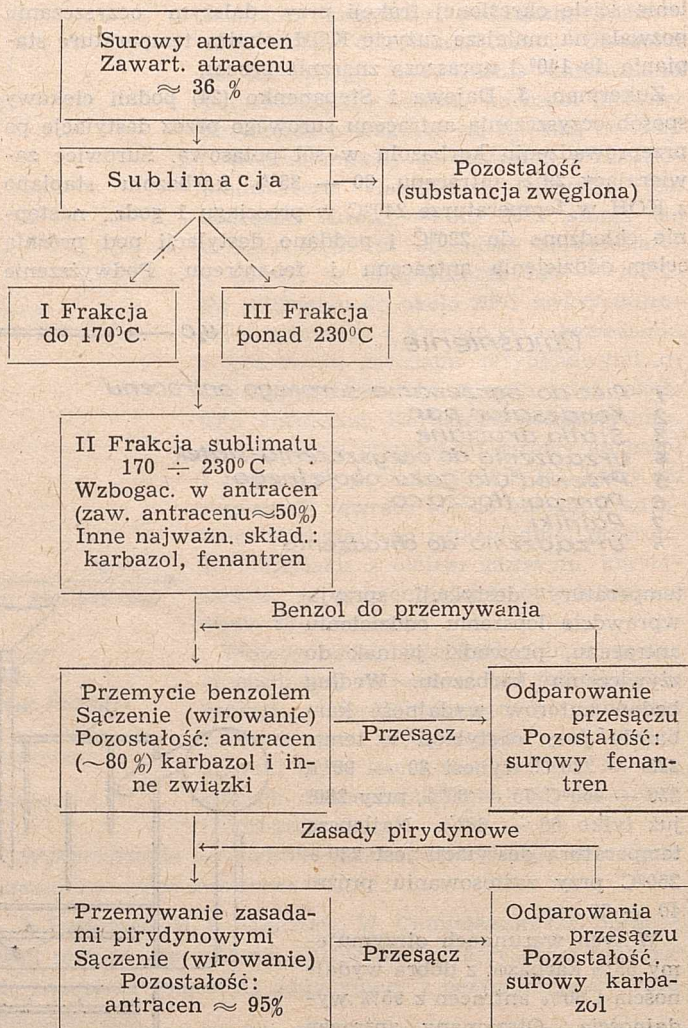
Dogodną aparaturę do tego celu podaje Ullmann (rys. 6).

Składa się ona z kotła obmurowanego, ogrzewanego bezpośrednio płomieniem. Do kotła doprowadzamy bezpośrednio przegrzaną parę wodną. Pary substancji oczyszczonej wchodzi do kondensatora, w którym spływająca woda ochładza pary sublimatu powodując zestalenie się. Wydzielony sublimat spada do panwi krystalizacyjnej, woda ścieka dołem, zaś produkt pozostaje w panwi. Chłodzenie bezpośrednie par ma tę zaletę, że zapobiega zbijaniu się sublimatu oraz powoduje wytworzenie się pewnej próżni ułatwiającej proces sublimacji.

Ciekawe wyniki dały próby oczyszczania antracenu przeprowadzone w jednym z zakładów koksochemicznych przez Grodonia (27).

Grodon sublimował w strumieniu ogrzanego powietrza w temperaturze 190 — 200°C surowy antracen o zawartości 24,51% antracenu otrzymując produkt o zawartości 24,59% antracenu czyli oczyszczanie właściwie nie nastąpiło.

Gdy jednak do doświadczeń użyto odpadków antracenowych zawierających 8% antracenu, otrzymano produkt sublimacji o zawartości 47,20% antracenu. Z doświadczeń tych wynikało by, że w odpadkach antracenowych znajdują się składniki wpływające na lotność par zanieczyszczeń. Być może, że zanieczyszczając surowy antracen odpadkami antracenowymi a następnie poddając sublimacji można otrzymać produkt o względnej czystości.



Rys. 6 a.

Schemat oczyszczania surowego antracenu (według Jasieńki).

Proces sublimacji w strumieniu gazu obojętnego przebiega znacznie szybciej. Wzrost wydajności „sublimatu” i procentowej zawartości antracenu we frakcjach „sublimatu” w zależności od temperatury przesuwają się w kierunku niższych temperatur w porównaniu do sublimacji zwykłej przeprowadzonej w analogicznych warunkach. Szybkość sublimacji zależy między innymi w dużej mierze od szybkości przepływu gazu. Zawartość antracenu w najbogatszej w antracen frakcji nie przekracza jednak 56% (produkt wyjściowy zawierał 36,03% antracenu).

Najbogatsze frakcje pod względem zawartości antracenu poddano dalszemu oczyszczaniu rozpuszczalnikami. Po jednorazowym przemyciu benzolem otrzymano produkt o zawartości 80% antracenu. Po jednorazowym przemyciu zasadami pirydynowymi otrzymano produkt o zawartości 95% antracenu. Opierając się na otrzymanych wynikach podał Jasieńko zamieszczony powyżej schemat oczyszczania surowego antracenu (rys. 6a).

Oczywiście należałoby wykonać jeszcze szereg badań (na skalę laboratoryjną a następnie półtechniczną) i to natury zasadniczej celem dokładnego rozpracowania projektu tej metody.

Przede wszystkim należałoby dokładnie zanalizować otrzymane frakcje sublimatu, gdyż oznaczenie tylko zawartości antracenu nie jest tutaj wystarczające.

Mając dokładne wyniki analizy można by podać co należy zrobić z I i II frakcją sublimatu. Podział na trzy frakcje sublimatu okazał się może niewłaściwy.

Należałoby ustalić optymalne warunki oczyszczania frakcji „sublimatu” rozpuszczalnikami, następnie przeprowadzić dokładną analizę frakcji podanych jako „surowy karbazol” i „surowy fenantren”.

Wydaje się, że warto zastanowić się nad tym schematem oczyszczania surowego antracenu, gdyż:

a) przy bezpośredniej sublimacji surowego antracenu a następnie oczyszczaniu otrzymanego produktu sublimacji wykorzystujemy sublimację do oczyszczania surowca, a nie jak dotychczas do oddzielenia wysoko procentowego produktu od zanieczyszczeń.

b) Stosunkowo łatwo dojść przez dalsze oczyszczanie otrzymanego produktu „sublimacji” przy pomocy rozpuszczalników do wysoko procentowych produktów.

c) Podczas oczyszczania możemy wyodrębnić z surowego antracenu prawie wszystkie produkty w nim zawarte.

Oczyszczanie surowego antracenu przez sublimację w strumieniu gazu obojętnego i par selektywnych rozpuszczalników

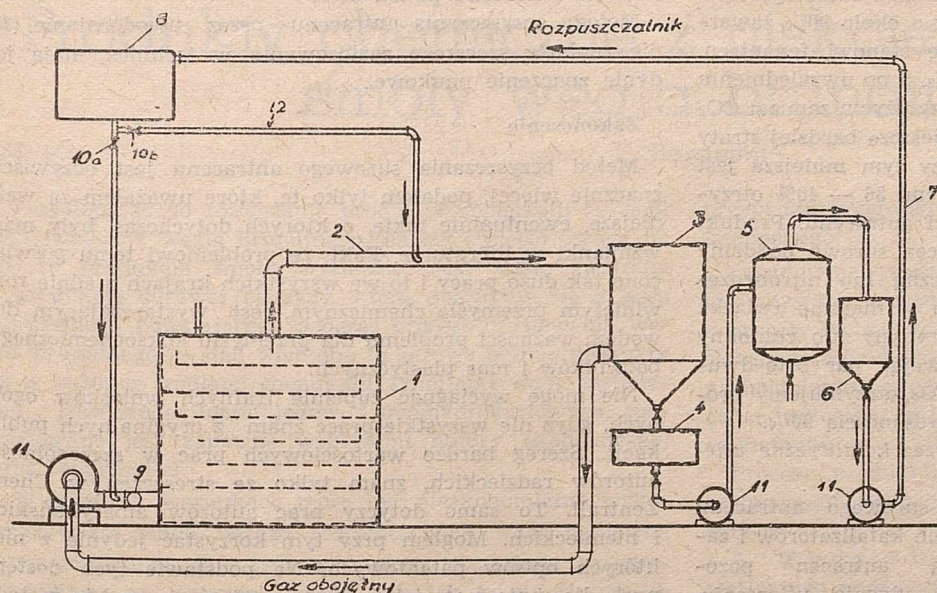
Dużo wartościowych prac oczyszczania surowego antracenu tą metodą opracowali A. O. Jäger oraz L. C. Daniels. Jako jedną z pierwszych opatentowali wyżej wymienieni autorzy metodę oczyszczania surowego antracenu przez sublimację w strumieniu par takich rozpuszczalników, które nie rozpuszczają antracenu, natomiast są dobrymi rozpuszczalnikami zanieczyszczeń (29). Zachodzi tutaj podwójne oczyszczanie, po raz pierwszy rozpuszczanie zanieczyszczeń w naczyniu sublimacyjnym, z parami zaś substancji oczyszczanej rozpuszczalnik tworzy mieszaniny azeotropowe, uchodzi do kondensatora i rozpuszcza znów zanieczyszczenia, które przeszły jeszcze do kondensatora. Jako rozpuszczalniki zastosowane zostały chlorowcopochodne węglowodorów, furfurole oraz inne połączenia o uwodornionym pierścieniu furanowym i otrzymano z 29% antracenu produkt o 89% czystości.

W jednym z następnych patentów (30) podają A. G. Jäger i L. C. Daniels ulepszoną metodę powyższą, a mianowicie oczyszczanie surowego antracenu przez sublimację w strumieniu gazu obojętnego i par selektywnych rozpuszczalników.

Ta nowa metoda, w której zastosowano oprócz rozpuszczalnika gaz obojętny, ma szereg zalet w porównaniu z poprzednimi. Metoda ta jest bowiem bardziej elastyczna, straty rozpuszczalnika są znacznie mniejsze, gdyż: a) ilość rozpuszczalnika, która zostaje w pozostałości po sublimacji jest znacznie mniejsza, b) przy użyciu takich rozpuszczalników jak furfurole zmniejszone zostają straty na polimeryzację, c) obniżona zostaje temperatura prowadzenia procesu.

Zaletą metody jest również to, że pary sublimatu przechodzą przez specjalne adsorbery, w których usunąć można niektóre zanieczyszczenia. Można również przed sublimacją, co zalecają autorzy, niektóre związki zawarte w surowym antracenie jak karbazol usunąć działaniem sody kaustycznej, ewentualnie przeprowadzić w połączenia trudnolotne np. działaniem nitrobenzenu lub też formaldehydu. Jako rozpuszczalników używać można oprócz poprzednio wspomnianych orto-dwuchlorobenzenu, furfurołu, także solwentnaftę, pirydynę, cykloheksanol, octan cykloheksano-

Objasnienie



1. Piec do sublimacji
2. Przewód dla par produktów oczyszczonych
3. Kondensator
4. Filter
5. Zbiornik regeneracyjny
6. Zbiornik manipulacyjny
7. Przewód do doprowadzenia rozpuszczalnika
8. Zbiornik główny dla rozpuszczalnika
9. Zawory regulacyjne
10. Zawory regulacyjne
11. Pompy tłoczne

Rys. 7 — Aparatura do sublimacji surowego antracenu w strumieniu par rozpuszczalników.

lu. Produkt sublimowany można dawać na dno naczynia sublimacyjnego, rozdrobniony może być dozowany do unoszących się par sublimatu, w postaci ciekłej produkt może być dozowany w przeciwnym kierunku do par rozpuszczalnika. Stosując dwa ostatnie sposoby dozowania surowca prowadzić możemy proces w sposób ciągły i to jest jego ważną zaletą.

Aparatura używana do sublimacji tą metodą (rys. 7) składa się z naczynia sublimacyjnego zawierającego półki, przez które przechodzi oczyszczany surowiec. Pary rozpuszczalnika razem z gazem obojętnym tłoczy się pompą do naczynia sublimacyjnego u dołu. Materiał do oczyszczania, jak wspomniano poprzednio, może być dany do naczynia sublimacyjnego przed rozpoczęciem sublimacji lub też może być dozowany przez otwór znajdujący się u góry naczynia sublimacyjnego. Pary sublimatu łącznie z parami rozpuszczalnika i gazem obojętnym wchodzi do kondensatora, tam ulegają kondensacji, gaz uchodzi przez specjalny zawór do pompy, skondensowany rozpuszczalnik wraz z produktem oczyszczonym przechodzą do filtra, gdzie odfiltrowany zostaje produkt. Natomiast oczyszczony rozpuszczalnik idzie do zbiornika regeneracyjnego, w którym następuje regeneracja rozpuszczalnika, pozostałość zostaje odprowadzona, zaś rozpuszczalnik idzie do zbiornika manipulacyjnego, a następnie tłoczony jest pompą do zbiornika głównego i wraca do obiegu. Zawory 18 i 17 służą do odpowiedniej regulacji dopływu rozpuszczalnika, gdyż z powodu częściowych strat przez kondensację i polimeryzację trzeba nieraz zmieniać stosunki dozowanego rozpuszczalnika. Przewód 16 służy do dozowania par rozpuszczalnika bezpośrednio do par sublimatu, zmniejsza to ilość zużytego rozpuszczalnika, jednak produkt traci na czystości.

Autorzy w opisie patentowym podają kilka konkretnych przykładów oczyszczania surowego antracenu.

Oczyszczanie parami furfurołu i CO₂

Aparatura do prowadzenia procesu jest dokładnie taka sama jak opisana na rysunku 7. Furfurol, jak wspomniano poprzednio, jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem fenantrenu, karbazolu i oleju antracenowego. Z antracenen tworzy mieszaniny azeotropowe. Przy przepuszczaniu furfurołu w mieszaninie z CO₂ (stosunek 1:5) przez surowy antracen o zawartości 29% antracenu odparowuje antracen z parami rozpuszczalnika, CO₂ oraz małą ilością zanieczyszczeń. W kondensatorze następuje zestalenie się par antracenu oraz kondensacja par rozpuszczalnika i zanieczyszczeń. Po odfiltrowaniu otrzymujemy produkt o około 90% zawartości antracenu, 4% karbazolu, resztę stanowi fenantren. Wydajność antracenu wynosi około 74%, a po uwzględnieniu zawartego w filtracie — ponad 99%. Przy użyciu zamiast CO₂ przegrzanej pary wodnej zmniejszamy jeszcze bardziej straty furfurołu przez polimeryzację lecz przy tym mniejsza jest czystość produktu. Wychodzą z antracenu 36 — 40% otrzymujemy produkt około 94% zawartości antracenu. Produkt bardziej czysty otrzymamy, gdy antracen surowy poddamy wstępnemu traktowaniu sodą kaustyczną lub nitrobenzenem celem przeprowadzenia karbazolu w nielotne związki.

Przy użyciu do oczyszczania par pirydyny lub chinoliny otrzymujemy podobne rezultaty. Używając par orto-dwuchlorobenzenu i CO₂, solwentnafty i CO₂ otrzymujemy produkt o zawartości 65% antracenu z wydajnością 90%.

Oczyszczanie surowego antracenu przez katalityczne utlenianie zanieczyszczeń.

Metody te polegają na poddawaniu surowego antracenu utlenianiu przy zastosowaniu specjalnych katalizatorów i zachowaniu odpowiednich warunków, antracen pozostaje nienaruszony a zanieczyszczenia ulegają utlenieniu.

O oczyszczaniu antracenu tymi metodami dużo prac ogłosił A. Jäger.

Jedną z metod (31) polega na tym, że pary surowego antracenu przepuszcza się przez katalizatory (jako takie znajdują zastosowanie węgliki Si, Ti, Zr wraz z tlenkami U, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni osadzone na boksycie), zanieczyszczenia zostają utlenione, a jako produkt otrzymujemy wysokoprocentowy antracen. Proces należy prowadzić w ściśle określonych warunkach. W opisie patentowym podany jest sposób przyrządzania katalizatorów oraz użycie tychże do innych celów.

W jednej z wcześniejszych prac swoich (32) z tej dziedziny A. Jäger podaje metodę oddzielania produktów występujących w antracenie surowym od antracenu przez mieszanie surowego antracenu z powietrzem (najlepiej przez rozpylenie w gorącym powietrzu). W ten sposób przygotowaną mieszaninę przeprowadza się przez katalizatory, gdzie utlenione zostają połączenia heterocykliczne i alifatyczne, antracen zaś pozostaje nienaruszony. W skład katalizatorów oprócz katalitycznie czynnych składników wchodzi związki metali alkalicznych, metali ziem rzadkich w połączeniu z trudno ulegającymi redukcji tlenkami. Związki te spełniają rolę stabilizatorów chroniąc antracen od utleniania. Antracen w ten sposób otrzymany zawiera pewne ilości fenantrenu, który można łatwo usunąć przy pomocy rozpuszczalników. Stosując odpowiednie katalizatory można w ciągu jednej operacji oczyścić i utlenić antracen do antrachinonu.

A. Jäger w jednej ze swoich prac (33) stwierdził, że najracjonalniejszą metodą oczyszczania surowego antracenu (15 — 20%) jest frakcjonowane utlenienie powietrzem według patentów zgłoszonych przez niego bądź też przez f-mę Selden. Natomiast najmniej racjonalne jest oczyszczanie przy pomocy rozpuszczalników.

Rabek i Bojanowski (4) wysuwają zastrzeżenia do powyższego twierdzenia A. Jägera i stwierdzają, że pracując według jego metody tracimy 75 — 80% „zanieczyszczeń“, które przy oczyszczaniu na drodze krystalizacji dają się wyodrębnić i znajdują zastosowanie jako cenne półprodukty. Według nich zastosowanie metod oczyszczania antracenu przez katalityczne utlenianie spotkać się może w technice z szeregiem trudności, albowiem aparatura prowadzenia procesu jest skomplikowana oraz wymaga bardzo fachowej obsługi. Nieprzestrzeganie ściśle podanych warunków pracy może nie dać pomyślnych rezultatów.

Metody Jägera i Selden Co są bardziej dogodne dla oczyszczania antracenu ponad 60%.

Metody oczyszczania antracenu przez uwodornianie (35) nie znalazły szerszego zastosowania w technice, mają jedynie znaczenie naukowe.

Zakończenie

Metod oczyszczania surowego antracenu jest oczywiście znacznie więcej, podałem tylko te, które uważałem za ważniejsze, ewentualnie takie, o których dotychczas były małe wzmianki w literaturze. Fakt, że problemowi temu poświęcono tak dużo pracy i to we wszystkich krajach o silnie rozwiniętym przemyśle chemicznym, jest wystarczającym dowodem ważności problemu dla przemysłu koksochemicznego, barwników i mas plastycznych.

Nie mogę wyciągnąć zupełnie trafnych wniosków ogólnych, gdyż nie wszystkie prace znam z oryginalnych publikacji. Szereg bardzo wartościowych prac w szczególności autorów radzieckich, znam tylko ze streszczeń w Chem. Zentrall. To samo dotyczy prac autorów amerykańskich i niemieckich. Mogłem przy tym korzystać jedynie z niektórych opisów patentowych. Na podstawie tych dostępnych dla mnie materiałów wydaje mi się że wybór metody

oczyszczania zależy w dużej mierze od warunków pracy, tzn. do jakiego stopnia chcemy mieć oczyszczony produkt i jakimi możliwymi najtańszymi środkami rozporządzamy.

Z metod oczyszczania wydaje mi się słuszną metoda Rabka i Bojanowskiego zmodyfikowana przez Bojanowskiego i współpracowników (3).

Ważny jest również fakt stwierdzony przez Ilińskiego, Seikina i Braunburga (8), że dodatek H_2SO_4 w ilości 0,1% (w stosunku do ciężaru oczyszczanego surowca) do zasad pirydynowych powoduje wzrost czystości o 10%.

Godną uwagi jest również metoda Grigoriewa (7), w której autor podaje sposób wyodrębnienia z surowego antracenu nie tylko antracenu, karbazolu i fenantrenu lecz również innych cennych związków.

Z metod oczyszczania przy pomocy ciekłego amoniaku na uwagę zasługuje metoda Stuart, Miller, Englewood (12).

Z metod grupy II — metoda podana przez f-mę Kinzelberger przy zastosowaniu KOH i tetraliny (17).

Ciekawe są również metody oczyszczania przez użycie bezwodnika kwasu maleinowego a szczególnie metoda Postowskiego i współpracowników (21).

Z metod oczyszczania przez destylację godną uwagi jest metoda Nikolskiego (23) wydzielania najbogatszej frakcji a następnie przeróbki tejże oraz obszerna praca Zukermana i współpracowników (24).

Na specjalną uwagę zasługuje metoda Jägera i Danielsa (30) oczyszczania surowego antracenu przez sublimację w strumieniu par selektywnych rozpuszczalników i gazów obojętnych. Metoda ta daje (według autorów) dobre rezultaty już po jednorazowej operacji, ilości rozpuszczalnika w stosunku do surowca są znacznie mniejsze niż w innych metodach, mniejsze są również straty rozpuszczalnika i surowca. W metodzie tej poza tym istnieje możliwość otrzymania oprócz wysoko wartościowego antracenu, fenantrenu, karbazolu również innych cennych związków.

Literatura

- 1) Clarke: Journ. Ind. Engng. 11, 204 (1919).
- 2) Leśniański W., Technologia Chemiczna Organiczna, Gliwice 1950.
- 3) Bojanowski J., Seniów St., Jędrzyk H., Przem. Chem. (27) 4, 285, (1948).
- 4) Rabek T. i Bojanowski J., Przem. Chem. 8, 508, (1929).
- 5) Bojanowski J.: loc. cit. (3).

- 6) Soczyński St., „Oczyszczanie antracenu rozpuszczalnikami“ praca dyplomowa, Chorzów-Batory 1945.
- 7) Grigoriew S. M.: Koks i Chimija 7, 58 (1937); cyt. wg. C. 1938 II, 463.
- 8) Iliński M. A., A. Saikin, L. A. Braunburg: Pat. rosyj. 32490 z 1933 r. cyt. wg. C. 1934 II, 2749.
- 9) Iliński M. A.: Krasocznaja Promyslnost 4, 252 (1934); cyt. wg. C. 1934 II, 3071.
- 10) Nikolski N. A. i Nejmand N. W.: Koks i Chimija 7, 54 (1932) cyt. wg. C. 1933 I, 352.
- 11) Daniels C.: Pat. amer. 1831059; cyt. wg. C. 1932 I, 2664.
- 12) Stuart: Pat. amer. 2017424 z 1932 r.; cyt. wg. C. 1936 II, 911.
- 13) Radesch i Broomfield: Pat. amer. 2052722 z 1932 r., cyt. wg. C. 1936 II, 4074.
- 14) Bayer: Pat. niem. 68874.
- 15) Tolkaczer D. W. i Beckermann J. P.: Pat. rosyj. 40969 z 1932 r.; cyt. wg. C. 1935 II, 3581.
- 16) Tujiki i Aoyanne: Pat. Jap. 100609 z 1932 r.; cyt. wg. C. 1933 II, 2355.
- 17) Kinzelberger Co: Pat. niem. 374835 i 389878; cyt. wg. Ullmann: Encyklopedie der technischen Chemie, Berlin B. I. str. 481.
- 18) Vereine für Chemische und Metallurgische Produktion Aussig: Pat. ang. 233734 z 1925 r.; Pat. franc. 597594 z 1925 r.; cyt. wg. C. 1927 II, 2353.
- 19) Świętosławski W. Referat na V Zjeździe Chemików Polskich w r. 1948.
- 20) Bojanowski J., Seniów St., Jędrzyk H., loc. (3) str. 285.
- 21) Postowski J., B. J. Ardaszew, W. Chmielewski Pat. rosyj. 52391 z 1937 r.; cyt. wg. C. 1938 II, 952.
- 22) Poljakowa M. J.: Koks i Chimija 8, 75 (1938); cyt. wg. C. 1939 II, (4150).
- 23) Nikolski N. A.: Koks i Chimija 7, 63 (1937); cyt. wg. C. 1938 II, 1161.
- 24) Zukerman, J. Dajewa i Stepanenko: Promyslnost Organiczeskoj Chimiji 3, 143 (1937); cyt. wg. C. 1938 I, 3969.
- 25) Yole A. C.: Pat. amer. 2213755 z 1938 r.; cyt. C. 1942.
- 26) Andrews C. E.: Pat. amer. 1685624 z 1928 r.
- 27) Grodoń: „Próby oczyszczania surowego antracenu rozpuszczalnikami i przez sublimację“. Zabrze 1949, praca nie opublikowana.
- 28) Jasieńko S.: „Oczyszczanie surowego antracenu przez sublimację“ — praca w przygotowaniu do druku.
- 29) Jäger A. O. i L. C. Daniels: Pat. ang. 364628 z 1930 r.; Pat. ang. 364629 z 1930 r.; cyt. wg. C. 1932 I, 2265.
- 30) Jäger A. O. i L. C. Daniels: Pat. amer. 1905903 z 1933 r.
- 31) Jäger A. O.: Pat. amer. 1930716 z 1932 r.; cyt. wg. C. 1934 I, 3521.
- 32) Jäger A. O.: Chem. Frede Jaur, 86, 141 (1930).
- 33) Jäger A. O.: Ind. Eng. Chem. 20, 1330 (1928).
- 34) Corsan, Dietrich: Chem. Abstr. 1948 II, 3935.

Produkty chemiczne z niskotemperaturowej smoły węgla brunatnego

665. 442

K. Barański

Przystępując do rozważania produkcji chemikali z smoł wylewnych z węgla brunatnego, należy zwrócić uwagę na to, że produkcja smoły wylewnej jest ściśle związana z produkcją surowej benzyny, którą otrzymuje się z gazu wylewnego powstającego podczas procesu wylewania węgla brunatnego — stąd więc oba te surowe płynne produkty są w technice źródłami chemikali. Pomijanie wody wylewnej, jako źródła fenoli jedno- i dwuhydroksylowych, spowodowane jest zapewne względami natury ekonomicznej oraz rentowności.

W pewnych warunkach może być nieekonomiczne wykorzystywanie fenoli bardzo rozcieńczonych wodą wylewną i wyodrębnianie ich z tych wód przez ekstrakcję rozpuszczalnikami np. octanem butylu, tak jak to się stosuje w

przypadku przeróbki wód wylewnych z wylewania węgla kamiennego.

Zagadnienie produkcji chemikali z smoły wylewnej, otrzymywanej z węgla brunatnego, rozpatrywane w oparciu o procesy technologiczne wprowadzone w technice przemysłowej przeróbki smoł wylewnych, łączy się nierozdzielnie z zagadnieniem produkcji paliw płynnych, jako zasadniczym celem przeróbki przemysłowej smoł wylewnych z węgla brunatnego.

Procesy produkcji chemikali, rozpatrywane pod kątem wytworzenia paliw płynnych ze smoły wylewnej, są związane z:

A. Wydzielaniem benzyny z gazu powstającego podczas wylewania węgla brunatnego, pomija-

jąc przy tym, słabo technicznie rozwinięte zagadnienie przeróbki na chemikalia węglowodorów, zawartych w gazie wylewnym, otrzymywanym po wydzieleniu z tegoż gazu benzyny wylewnej.

B. Przeróbką smół wylewnych przez zastosowanie następujących reżimów technologicznych:

- 1) Reżimu polegającego na przeróbce smoły wylewnej dla otrzymywania głównie paliw płynnych, parafiny oraz paku i koksu w oparciu o procesy:
 - a) destylacyjny dla smoły i frakcji otrzymywanych z przeróbki smoły wylewnej,
 - b) rafinacyjny dla destylatów przy użyciu rozpuszczalnika selektywnego lub takich chemikaliów jak wodny roztwór wodorotlenku sodowego i kwas siarkowy,
 - c) odparafinowanie przy użyciu rozpuszczalnika selektywnego lub odparafinowania drogą wykrystalizowania parafiny z oleju parafinowego,
 - d) rafinacyjny dla parafiny — takimi chemikaliami, jak wodny roztwór wodorotlenku sodowego i kwas siarkowy.
 - 2) Reżimu przewidującego przeróbkę smół wylewnych drogą krakowania termicznego dla otrzymywania głównie paliw płynnych, paku lub koksu. Z reżimem tym związane są procesy:
 - a) toppingu smoły wylewnej,
 - b) przygotowanie toppowanej smoły do krakowania,
 - c) krakowanie termiczne smoły toppowanej i oczyszczonej,
 - d) destylacyjny rozdział produktów krakowania,
 - e) rafinacja lżejszej frakcji z toppingu i frakcjonowanych surowych produktów płynnych otrzymywanych z krakowania termicznego,
 - f) redestylacji rafinowanych frakcji paliw płynnych.
- Należy tu zauważyć, że produkcja chemikaliów, związana z tym reżimem, mogłaby się oprzeć na wykorzystaniu węglowodorów z gazu z krakowania. Budowa urządzeń do wykorzystania tego gazu dla produkcji chemicznej, w oparciu o procesy przyjęte w wielkiej syntezie alifatycznej przy przeróbce węglowodorów z gazu otrzymywanego z krakowania termicznego ropy naftowej może być ekonomiczna tylko przy instalowaniu urządzeń o odpowiednio dużej zdolności przerobczej smoły w powiązaniu z odpowiednimi założeniami produkcyjnymi dla paliw płynnych.

- 3) Reżim technologiczny oparty o uwodornianie smół wylewnych przy wysokich ciśnieniach dla otrzymywania takich paliw płynnych, jak benzyna, olej gazowy i nafta, jest także źródłem ubocznej produkcji surowców dla wytwarzania chemikaliów.

C. Oddzielną pozycję stanowi produkcja chemikaliów jako głównego celu przeróbki w oparciu o takie surowce wyjściowe, jak:

- a) frakcja benzynowa o granicach wrzenia 80° — 180°C otrzymywana ze smół wylewnych przy zastosowaniu reżimów technologicznych wymienionych powyżej pod B oraz
- b) węglowodory $C_2 - C_4$ stanowiące składniki tzw. gazów bogatych otrzymywanych z procesu — uwodorniania smół wylewnych, aromatyzacji benzyn, krakowania termicznego smół wylewnych i stabilizacji benzyn, otrzymywanych różnymi drogami, wymienionymi pod A i B.

ad A. Benzyna wylewna niestabilizowana — otrzymywana przez przepuszczanie gazu wylewnego przez płuczkę olejową i wydestylowanie z oleju płuczkowego zaabsorbowanej w nim benzyny — jest źródłem ketonów, które można wydzielić bądź drogą ekstrakcji, bądź

przez destylację azeotropową i fenolu. Głównymi składnikami tych ketonów są aceton i metyloetyloketon. Obydwa te rozpuszczalniki selektywne stosowane są szczególnie w nowoczesnych metodach odparafinowania olejów z ropy naftowej.

Dalszym źródłem produkcji tych ketonów są alkeny zawarte we frakcji gazu płynnego otrzymywanego ze stabilizacji benzyn produkowanych sposobami wymienionymi pod A i B. Sposób przerobu polega na tym, że na alkeny frakcji C_3 i C_4 działa się 75% kwasem siarkowym pod ciśnieniem 12—15 at. w temperaturze około 500°C i następnie produkt reakcji poddawany jest hydrolizie nasyconą parą wodną. Powstałe alkohole izopropylowy i izobutyłowy dehydrogenuje się w obecności takich katalizatorów, jak ZnO lub Zn-Cu w temperaturze około 400°C otrzymując aceton i metyloetyloketon. Zakłady w NRD przerabiające smoły węgla brunatnego drogą uwodorniania podają w prospektach handlowych produkcję rozpuszczalnika, jako oleju ketonowego I i II, inny zakład wymienia w prospekcie produkt handlowy pod nazwą „Reinketon“ o ciężarze właściwym (20°C) — 0,815
 ” początku wrzenia 50°C — 60°C
 ” końcu wrzenia 85°C.

Produkt ten stosowany jest w przemyśle farb i lakierów oraz w przemyśle chemicznym.

ad B. Procesy technologiczne wymienione pod B stosowane w technice produkcji paliw płynnych są głównie źródłem surowców chemicznych do syntezy organicznej w oparciu o pochodne szeregu aromatycznego, znajdujące się w smole wylewnej lub powstające szczególnie podczas procesu krakowania termicznego smoły węgla brunatnego.

Należy przy tym zauważyć, że proces uwodorniania smół węgla brunatnego może być tylko w tym wypadku brany pod uwagę jako źródło dla technicznej produkcji kwaśnych pochodnych szeregu aromatycznego znajdujących się w smole wylewnej, gdy przyjmujemy założenie, że przed uwodornianiem smół będzie się wydzielać fenole z frakcji smolowej wrzącej do 220°C. Pochodne szeregu aromatycznego o charakterze kwaśnym stanowią największą ilościowo bazę surowcową dla produkcji chemikaliów ze smoły węgla brunatnego. Ilość fenoli niżej i wysokowrzących, zawartych w niektórych gatunkach smół wylewnych, dochodzi do około 30% objętości. W technice produkcji i przeróbki surowych związków kwaśnych szeregu aromatycznego, w zakładach przerabiających wylewne smoły z węgla brunatnego, produkuje się surowy olej fenolowy, surowy olej krezotowy, fenol, krezole, ksylenole, ługi krezotowe i fenolowe.

Olej fenolowy

Ze smół wylewnych otrzymywanych z węgla brunatnych środkowo-europejskich produkuje się surowy olej fenolowy o własnościach i składzie:

cięż. właściwy	20°C — 1,07
wody	10%
fenolu	8% — 12%
krezoli	25% — 30%
ksylenoli	7% — 10%

rozpuszczalnych w wodzie kwasów i zasad — do 0,4%.

Surowy olej fenolowy otrzymuje się w technice przez zastosowanie procesu rafinacyjnego rozcieńczonym roztworem wodnym ługu sodowego dla frakcji wrzących do 220°C, otrzymywanych z destylacji czy toppingu smoły wylewnej, rafinacji — benzyn krakowych oraz benzyny wylewnej otrzymanej z gazu wylewnego. Wydzielony w procesie rafinacyjnym fenolan sodowy o ciężarze właściwym około 1,12 poddaje się oczyszczeniu, następnie saturacji za pomocą CO_2 dla oddzielenia surowego oleju fenolowego.

go od węgla sodowego, zakwasza w końcowym stadium kwasem siarkowym oraz odwadnia destylując pod próżnią.

Tak otrzymany surowy olej fenolowy może być poddawany frakcjonowanej destylacji pod próżnią dla produkcji technicznego fenolu, technicznego ortokrezolu, metakrezolu, kwasu karbolowego zawierającego głównie ksylenole oraz produkcji wysokowrzących kwasów smołowych.

Olbrzymie jest zastosowanie tych monohydroksylowych aromatów do syntezy organicznej dla produkcji preparatów farmaceutycznych, antyseptyków, barwników, perfum, żywic syntetycznych, plastifikatorów, środków myjących i zwilżających, środków flotacyjnych, inhibitorów.

Podkreślić należy szczególne zastosowanie ksylenoli dla produkcji parochlorometa-ksylenolu (P.C.M.X) używanego jako jeden ze składników cennych antyseptyków.

Przez działanie na frakcję ksylenolową tlenochlorkiem fosforu otrzymuje się trójksylenofosforan, produkt bez zapachu, bezbarwny, o fluorescencji niebieskiej, używany w przemyśle mas plastycznych jako plastifikator.

Podkreślić należy, że przez działanie chlorku benzylu na mieszaninę fenol/krezol otrzymuje się płynne krezole benzylowe, które są bezwonne. Stosowane one są jako produkty zastępujące antyseptyk P.C.M.X.

Mieszanki, składające się głównie z jednochlorowych ksylenoli o bardzo małej zawartości wolnego fenolu, otrzymywane przez chlorowanie ksylenoli odznaczają się własnościami bakteriobójczymi i wchodzą w skład różnych antyseptyków.

Olejekreozotowy

Otrzymuje się głównie z rafinacji roztworem ługu sodowego:

- frakcji oleju średniego i ciężkiego z destylacji smół wytlewnych,
- frakcji wrzącej powyżej 220°C otrzymywanej z destylacji produktów krakowania termicznego smoły wytlewniej,
- gazu parafinowego otrzymywanego po wydzieleniu parafiny z oleju parafinowego, produkowanego przy zastosowaniu reżimu wymienionego powyżej w punkcie B. 1.

Ług kreozytowy o ciężarze właściwym powyżej 1,1 i zawartości składników kwaśnych około 30% poddaje się oczyszczaniu, następnie saturacji za pomocą CO₂ dla wydzielenia węgla sodowego, z kolei zakwasza się kwasem siarkowym i ewentualnie odwadnia przez odparowanie wody. W ten sposób ze smół wytlewnych produkowanych z węgla brunatnych środkowo-europejskich otrzymuje się olej kreozytowy:

- o ciężarze właściwym (20°C) — powyżej 1
- zawartości kreozytu około 50% — 75%
- punkcie krzepnięcia około +12°C.

Olej ten stosowany jest jako środek konserwacyjny dla drzewa. Ług kreozytowy, stanowiący półprodukt do produkcji oleju kreozytowego, jest także bezpośrednio użytkowany jako ługowy olej impregnacyjny do impregnacji drewna. W polecających prospektach handlowych zakładów NRD (Targi Lipskie 1952 r.) wymieniony jest ługowy olej impregnacyjny o własnościach i składzie:

- ciężar właściwy (20°C) — powyżej 1,1
- składników kwaśnych 25% — 30% objęt.
- rozcieńczonego ługu sodowego 70% — 75%.

Do wydzielania kreozytów, głównie z wyżej wrzących frakcji smoły wytlewniej, dochodzi się także przez selektywną rafinację takimi rozpuszczalnikami, jak etanol, metanol, aceton, zawodniony fenol, płynny SO₃.

Rafinacja etanolem i metanolem prowadzi po regeneracji rozpuszczalnika do produkcji ekstraktów bogatych w kreozyty oraz inne połączenia aromatyczne i olefiny. Niemniej jednak te metody rafinacyjne nie doprowadzają do całkowitego usunięcia kreozytów z rafinatów. Otrzymywane tą drogą ekstrakty nadają się do użytkowania jako środki rozprowadzające i zmiękczające w przemyśle gumowym.

Dla wydzielania kreozytu z frakcji otrzymywanych ze smół wysokoparafinowych stosowano jako selektywny rozpuszczalnik zawodniony fenol, otrzymując ekstrakt zawierający prócz połączeń aromatycznych olefinów i oleju neutralnego, także asfalt. Ekstrakt ten nadaje się jako bitum do celów impregnacyjnych. Tak samo ekstrakt, otrzymywany przez rafinację frakcji smołowych za pomocą SO₂ zawiera asfalt i nie nadaje się do bezpośredniego użytkowania jako olej kreozytowy.

Otrzymywane w wymienionym wyżej sposób ekstrakty, bądź to przed regeneracją rozpuszczalnika lub po jego regeneracji, mogą być poddawane działaniu ługu sodowego dla wydzielania oleju kreozytowego.

Interesujący może być sposób produkcji oleju kreozytowego z olejów parafinowych (opracowany przez Seiden-schnura i Schmidta), polegający na tym, że olej parafinowy miesza się w obniżonej temperaturze z alkoholem i benzołem. Do roztworu rozpuszczalników przechodzi cały olej uwolniony od parafiny. Z roztworu oleju w rozpuszczalniku oddestylowuje się rozpuszczalnik. Przerwywając w pewnym momencie destylację rozpuszczalników, uzyskuje się rozdział pozostałości destylacyjnej na dwie warstwy. Jedna z nich składa się z oleju obojętnego bez kreozytu, a druga zawiera kreozyty z pewną częścią obojętnego oleju w roztworze alkoholu.

Jest to celowa droga wydzielania kreozytów i produkcji oleju kreozytowego przy założeniu, że ze smół wytlewnych będzie się produkować parafinę, czy też gacz parafinowy jako surowiec do syntezy kwasów tłuszczowych.

Kwaśne wysokowrzące składniki smół wytlewnych, stanowiące połączenia aromatyczne zawierające grupę wodorotlenową, wydzielane ze smół przy produkcji paliw płynnych i olejów smarowych używane są do produkcji środków dezynfekcyjnych i grzybobójczych. Ich działanie bakterio-bójcze wyrażone współczynnikiem Rideal-Walker waha się w szerokich granicach.

C. Produkcja chemikaliów jako zasadniczego celu przeróbki smół wytlewnych stosowana jest w dość wąskim zakresie, szczególnie dlatego, że metody przemysłowej przeróbki smół wytlewnych z węgla brunatnego skierowane są zasadniczo na produkcję paliw płynnych.

Produkcja chemikaliów może być oparta na wykorzystaniu jako surowca frakcji benzyny o określonych granicach wrzenia, pozbawionej składników bardzo lekkich, i wykorzystane mogą być alkany oraz alkeny C₂ do C₄, a głównie węglowodory C₃ do C₄, stanowiące składniki gazu płynnego.

Przeróbka na chemikalia benzyny produkowanej ze smół wytlewnych zmierza do wytwarzania głównie takich związków aromatycznych, jak benzen, toluen, ksyleny.

Wprowadzony w technice proces D.H.D. (Dehydrierung — Hoch — Druck) dla aromatyzacji benzyn otrzymywanych ze smół wytlewnych węgla brunatnego oparty jest na tych samych zasadach, co wprowadzony w USA pod nazwą „Hydroforming“ sposób aromatyzacji benzyn, pochodzących z ropy naftowej. Obie metody polegają na przeprowadzeniu ciśnieniowej dehydrogenacji benzyn pozbawionych frakcji wrzących do 85°C, w temperaturach około 500°C,

w atmosferze wodoru i przy użyciu jako katalizatora tlenku molibdenu osadzonego na tlenku glinu. Interesującymi dla przeróbki chemicznej produktami reakcji w tych procesach są:

- benzyna zawierająca około 55% aromatów, w których głównym składnikiem są toluen i ksyleny,
- gazy zawierające około 80% węglowodorów C_2 — C_4 . Pewną odmianą obu tych metod jest proces aromatyzacji benzyn prowadzony w podobnych warunkach ciśnienia i temperatury, ale przy użyciu jako katalizatora platyny — proces ten nosi nazwę „Plattforming“.

W porównaniu z takimi metodami wprowadzonymi dla przeróbki na aromaty surowców pochodzących z ropy naftowej, jak: ekstrakcja aromatów rozpuszczalnikami, piroliza, metoda Sarmiza oparta na aromatyzacji bez użycia katalizatora w połączeniu z selektywnym krakowaniem, aromatyzacja metodą „Catarole“ wprowadzona w przemyśle angielskim — najlepsze wyniki pod względem wydajności aromatów osiąga się przy metodzie D.H.D. W procesie D.H.D. surowcem jest frakcja benzynowa wrząca między $85^\circ C$ a $180^\circ C$, otrzymywana z przeróbki smół z wytłewania węgla brunatnego na paliwa płynne. Produktami reakcji katalitycznej dehydrogenacji, przeprowadzonej przy ciśnieniu 25—70 atm. w temperaturze około $500^\circ C$ są:

- Benzyna aromatyczna, której otrzymuje się około 77%.
- Gaz bogaty w C_2 do C_4 , a szczególnie w butany, których zawartość dochodzi do 40% wag. Gazów tych otrzymuje się około 14%, licząc na surowiec wprowadzony do procesu i biorąc pod uwagę wydajność całego procesu tj. z destylacji surowca, reakcji dehydrogenacji, redestylacji i stabilizacji produktów reakcji.
- Poza tym otrzymuje się około 8% gazu uboższego w węglowodory C_3 i C_4 .

Wydzielanie związków aromatycznych z benzyny aromatycznej przeprowadza się przez ekstrakcję rozpuszczalnikami selektywnymi lub na drodze destylacji azeotropowej względnie superfractionowania.

Z szerokiej skali zastosowań związków aromatycznych, otrzymywanych z procesu aromatyzacji benzyn, wymienię użytkowanie: benzenu do produkcji styrenu jako jednego z zasadniczych surowców do produkcji syntetycznego kauczuku Buna S, toluenu do produkcji kwasu benzoowego, toluidyn, materiałów wybuchowych i ortoksylenu do produkcji bezwodnika ftalowego stanowiącego półprodukt do produkcji barwników.

Ponieważ wydajność ksylenów w metodzie aromatyzacji benzyn metodą D.H.D. jest duża, należy zwrócić szczególną uwagę na opanowaną za granicą produkcję bezwodnika ftalowego z ortoksylenu, który po rozdzieleniu para i metaksylenu jest poddawany w fazie parowej w mieszaninie z powietrzem konwersji na katalizatorze pięciotlenku wanadu.

Przeróbka chemiczna gazów bogatych w węglowodory C_2 do C_4

Gazy te otrzymuje się:

- jako produkty uboczne z procesu aromatyzacji benzyn otrzymywanych ze smół wytłewnych węgla brunatnego,
- przy procesie stabilizacji benzyn otrzymywanych drogą uwodorniania i krakowania termicznego smół wytłewnych lub ze stabilizacji benzyn wytłewnych.

Gazy te zawierają głównie węglowodory C_3 do C_4 .

Oddzielną grupę surowca gazowego dla przeróbki chemicznej (ze względu na skład jakościowy i ilościowy) stanowią gazy otrzymywane podczas krakowania termicznego smół wytłewnych. Gazy zawierające węglowodory C_2 do C_4 mogą być przerabiane na różne chemikalia w oparciu o metody wprowadzone w wielkiej syntezie alifatycznej, która rozwi-

nęła się na gruncie wykorzystania składników węglowodorowych gazów otrzymywanych z przeróbki krakowej ropy naftowej, względnie jej destylatów czy też pozostałości.

Wielka synteza alifatyczna wytknęła głównie nowe kierunki rozwojowe dla syntezy różnych rodzajów kauczuku, mas plastycznych, sztucznych włókien.

Podstawowym procesem tej wielkiej syntezy alifatycznej jest: dehydrogenacja węglowodorów parafinowych i izoparafinowych, którą przeprowadzać można w obecności takich katalizatorów jak tlenki chromu, molibdenu, cynku, manganu, niklu, magnezu, glinu osadzonych na nośniku lub bez nośnika. Zadaniem procesu dehydrogenacji, przebiegającego na ogół w temperaturach około $500^\circ C$ pod normalnym lub niskim ciśnieniem, jest przemiana alkanów w alkeny celem otrzymania głównie etylenu, propylenu, butylenu i izobutylenu jako surowców, do dalszych syntez. W zależności od założeń produkcyjnych stosuje się przed dehydrogenacją proces izomeryzacji dla podniesienia procentowej zawartości izobutanu dla produkcji izobutylenu służącego do otrzymywania kauczuku butylowego. Np. izomeryzacja n-butanu przeprowadzana jest w temp. $150^\circ C$ przy ciśnieniu 10 — 11 at. w obecności chlorku glinu aktywowanego chlorowodorem osadzonego na tlenku glinu. Jako katalizator izomeryzacji stosowany jest także fluorek boru z fluorowodorem, a jako nośnik — boksyt, ziemia okrzemkowa, tlenek magnezu, żel krzemowy.

Dla katalizatorów chlorkowych potrzebna jest obecność chlorowodoru. Obecność połączeń nienasyconych skraca czas aktywności katalizatora. Alkeny, jak etylen, propylen, butylen i izobutylen, poddawane są dalszym procesom szczególnie:

a) Polimeryzacji katalitycznej. W reakcjach polimeryzacji używane są: kwas fosforowy, chlorek cynku i glinu, fluorek boru, nadtlenuki, tlen, kwas siarkowy. Na ogół polimeryzacje przebiegają w temperaturach poniżej $300^\circ C$, katalizatory mogą być umieszczone na nośnikach: pumeksie, żelu krzemowym, węglu aktywnym. Polimeryzacja może zachodzić przy wysokich ciśnieniach, np. etylen polimeryzowany przy ciśnieniach około 1000 at wobec nadtlenuki daje politeny jako masy plastyczne.

Butadien, izopren, styren, izobutylen katalizowane nadtlenukami w niskich temperaturach, dochodzących przy polimeryzacji izobutylenu i izoprenu do $-100^\circ C$, prowadzą do otrzymywania sztucznego kauczuku i mas plastycznych. Polimeryzacja izobutylenu z etylenem w temp. niskich, wobec fluorku boru, daje kauczuk syntetyczny (opanol).

b) Dehydrogenacji katalitycznej poddaje się alkeny dla produkcji dienów np. dehydrogenacja butylenu w obecności tlenków chromu jako katalizatora przy niskim ciśnieniu i temperaturze około $700^\circ C$ prowadzi do otrzymywania butadienu, który w dalszym procesie polimeryzacji ze styrenem daje kauczuk Buna S. Dehydrogenacja etylobenzenu w temp. około $800^\circ C$, w obecności katalizatora i przegrzanej pary wodnej, prowadzi do produkcji styrenu służącego jako surowiec do produkcji sztucznego włókna i kauczuku.

Na drodze dehydrogenacji katalitycznej etylenu w temp. około $800^\circ C$ produkuje się butadien.

c) Alkilacji katalitycznej węglowodorów aromatycznych. Np. alkilacja benzenu etylenem w obecności katalizatora pirofosforowego w temp. $315^\circ C$ przy ciśnieniu 18 at prowadzi do otrzymywania etylobenzenu. Można także z dobrą wydajnością prowadzić alkilację benzenu etylenem w obecności chlorku glinu w temp. $150^\circ C$ przy ciśnieniu 1 at.

Alkilowanie benzenu propylenem w niskiej temperaturze wobec bezwodnego fluorowodoru prowadzi do otrzymywania kumenu (propylobenzenu).

Przez alkilację benzenu butylenem otrzymuje się butylobenzen-victan.

Wymienione wyżej procesy technologiczne stanowią przykład procesów chemicznych przemysłowo opanowanych dla wykorzystania alkenów C_2 do C_4 .

Rozwinięta przemysłowa wielka synteza alifatyczna nie da się oddzielić od zagadnienia produkcji paliw płynnych i dlatego wielkie zakłady przeróbcze smół wytłewnych z węgla brunatnego na paliwa płynne dla całkowitego wykorzystania surowca i produktów ubocznych stają się kombinatami chemicznymi.

Gazów bogatych w węglowodory C_2 do C_4 dla syntezy chemicznej dostarczyć może przeróbka różnych surowców na paliwa płynne, a mianowicie:

- a) Ropa naftowa dostarczyć może gazów z krakowania, gazu ze stabilizacji benzyn, gazów rafineryjnych (ze zbiorników benzyn, gazówek itp.), gazu z aromatyzacji benzyn.
- b) Węgiel kamienny drogą przez syntezę benzyny metodą Fischera-Tropscha dostarczy gazu lub przez uwodornianie da ubocznie gazy bogate w C_2 do C_4 .

- c) Węgiel brunatny przez wytłewanie i przeróbkę smół wytłewnych drogą krakowania termicznego, uwodorniania i aromatyzacji benzyn dostarczy gazów bogatych w C_2 do C_4 .

Całokształt problemu badawczego dla właściwego wykorzystania tych gazów powinien być scentralizowany w jednym instytucie badawczym, którego doświadczenia poczynione z jednym rodzajem surowca umożliwią szybsze osiągnięcie pozytywnych rozwiązań dla wykorzystania innych surowców.

Literatura

1. F. Fürth-Munderloch, Braunkohle und ihre chemische Verwertung. Dresden-Leipzig. 1951.
2. I. B. Rappaport, Iskustwiennoje židkoje toplivo. Leningrad-Moskwa, 1949.
3. A. Oroczo, Teorietičeskie osnowy wiedenja sintezow židkich topliw. Leningrad-Moskwa, 1951.
4. W. Köhler, Chem. Techn., 4, 6 (1952)
5. G. S. Pound, Coke a. Gas, 14, 161 (1952)
6. Z. Tomasik, Paliwa sztuczne i właściwości paliw. PWN Warszawa 1953.
7. St. Bretsznajder, Chemia i Technika T. VIII. PWT Warszawa 1950.
8. K. Barański, Nafta, 7, 48, 81 (1951)

ERRATA

W artykule R. Szczepanika pt. „Izomeryczne monometylnaftaleny“. II. Badania nad możliwością stosowania pewnych frakcji nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu“ na str. 264 bieżącego rocznika naszego czasopisma zdania w pierwszej szpalcie, wiersz 31 do wiersza 16 licząc od dołu, poczynawszy od słów: „Linia kreskowana...“ winny brzmieć: „Krzywe górne na wymienionym rysunku są krzywymi destylacji samej nafty, a krzywe dolne — krzywymi destylacji nafty zawartej w mieszaninach azeotropowych. W wyniku destylacji mieszaniny nafty i czynnika azeotropującego o zasięgu azeotropowym mniejszym od granic wrzenia frakcji nafty użytej do badań otrzyma się przebieg krzywych podany na rys. 1 C. Natomiast w przypadku użycia frakcji nafty wrzących w węższych granicach niż granice zasięgu azeotropowego badanego czynnika otrzyma się fragmenty krzywych podanych na rys. 1 C, które będą przebiegać tak, jak to przedstawiono na rys. 1 A i 1 B. Z rys. 1 C można oznaczyć dolną i górną granicę, z rys. 1 A — żadnej, a z rys. 1 B — tylko dolną granicę zasięgu azeotropowego badanego czynnika azeotropującego“. Ponadto na str. 265 pod wykresem „Krzywa rozpuszczalności naftalenu w nafcie“ powinno być: Rys. 3, a nie Rys. 8 oraz na str. 271 wiersz 3 od góry jest: „n a j w i ę k s z y c h“, a powinno być „n a j w y ż s z y c h“.

W artykule M. Struszyński, Z. Marczenko i T. Nowicka pt. „Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza za pomocą a, a' — dwupirydyli“ na str. 293 bieżącego rocznika czasopisma zauważono następujące błędy:

Drugie zdanie streszczenia rosyjskiego powinno brzmieć:

„Исследованы оптически-аналитические свойства железисто-дипиридинового комплексного соединения и сопоставлены с соответственными свойствами комплексного роданата железа“.

Drugie zdanie streszczenia angielskiego powinno brzmieć:

„The optic analytical properties of the ferrous dipiridyl complex have been investigated and compared with corresponding properties of the ferric thiocyanate complex“.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPSCHEM.

Izomeryczne monometylonaftaleny

V. METODA OZNACZANIA PRZYBLIŻONEJ ZAWARTOŚCI 2-METYLONAFTALENU WE FRAKCJI
IZOMERYCZNYCH MONOMETYLONAFTALENÓW WYDZIELONEJ ZE SMOŁY WĘGLOWEJ

R. Szczepanik
I.Ch.O.

68.736.3:541.123.017.3

Przeprowadzono dyskusję nad znanymi dotychczas metodami oznaczania składu chemicznego obojętnej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów. Oznaczono procentową zawartość zanieczyszczeń w oleju obojętnym otrzymanym z tzw. surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów wydzielonej ze smoły węglowej. Wykazano, że 2-metylonaftalen tworzy roztwory stałe z metyltionaftenem. Opracowano przybliżoną metodę oznaczania procentowej zawartości 2-metylonaftalenu w obojętnej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów. Metoda uwzględnia obecność we frakcji zanieczyszczeń.

Продискутированы известные донные методы определения химического состава нейтральной фракции изомерных монометилнафталинов. Определено процентное содержание загрязнений в нейтральном масле, полученном из так называемой сырой фракции изомерных монометилнафталинов, выделенной из угольной смолы. Показано, что из 2-метилнафталина и метилтионафтена получают твердые растворы. Переработан приблизительный метод определения процентного содержания 2-метилнафталина в нейтральной фракции изомерных монометилнафталинов, при чем принято во внимание присутствие во фракции загрязнений.

The known till now methods of determining chemical composition of neutral fraction of isomeric monomethylnaphthalenes have been discussed. The percentage of content of impurities in neutral oil received from the raw fraction of isomeric monomethylnaphthalenes isolated from coal tar has been determined. It was shown that 2-methylnaphthalene forms solid solutions with methylthionaphthene. An approximate method of determining the percentage of 2-methylnaphthalene in neutral fraction of isomeric monomethylnaphthalenes has been given. The method takes into account the presence of impurities in the fraction.

Charakterystyka frakcji izomerycznych monometylonaftalenów

Dane doświadczalne uzyskane w wyniku prowadzonych badań wskazują, że surowa frakcja izomerycznych monometylonaftalenów wydzielona ze smoły węglowej wysokotemperaturowej zawiera 15–20% składników zasadowych, 4–7% składników kwaśnych, resztę stanowią składniki obojętne, w których 2- i 1-metylonaftalen występują w ilości około 90%.

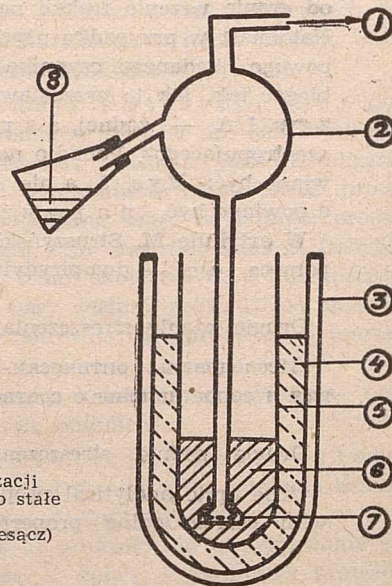
Najbardziej korzystną technologicznie metodą otrzymywania 2-metylonaftalenu z tej frakcji jest wydzielenie tego składnika z oleju obojętnego uzyskanego z surowej frakcji w wyniku oddzielenia z niej składników kwaśnych i zasadowych przez ekstrakcję odpowiednio roztworami ługów i kwasów. Opracowano dwa warianty metody wydzielania 2-metylonaftalenu z oleju obojętnego, a mianowicie:

1. pierwszy wariant polega na tym, że olej obojętny wymraża się w temperaturze około -30°C i odwirowuje wypadające kryształy 2-metylonaftalenu,

2. drugi wariant polega na tym, że olej obojętny poddaje się najpierw destylacji na kolumnie; otrzymuje się dwie frakcje, z których niżej wrząca jest bogatsza w 2-metylonaftalen, a frakcja wyżej wrząca jest bogatsza w 1-metylonaftalen.

Wymrażaniu poddaje się tylko frakcję niżej wrzącą. W obydwóch wariantach tej metody obecność takich ilości składników kwaśnych i zasadowych, w jakich występują one w surowej frakcji, wpływałaby ujemnie na przebieg procesu wydzielania 2-metylonaftalenu. W procesie krystalizacji obecność tych składników powodowałaby obniżenie temperatury krystalizacji. Składniki te spełniałyby rolę rozpuszczalnika, który rozcieńcza roztwór. W drugim wariantcie, który łączy w sobie proces destylacji i krystalizacji, obecność składników kwaśnych i zasadowych powodowałaby dodatkowe trudności wynikające z możliwości tworzenia się skomplikowanych mieszanin azeotropowych pomiędzy składnikami kwaśnymi, zasadowymi i obojętnymi podczas destylacji oleju.

lizacji obecność tych składników powodowałaby obniżenie temperatury krystalizacji. Składniki te spełniałyby rolę rozpuszczalnika, który rozcieńcza roztwór. W drugim wariantcie, który łączy w sobie proces destylacji i krystalizacji, obecność składników kwaśnych i zasadowych powodowałaby dodatkowe trudności wynikające z możliwości tworzenia się skomplikowanych mieszanin azeotropowych pomiędzy składnikami kwaśnymi, zasadowymi i obojętnymi podczas destylacji oleju.



Rys. 1

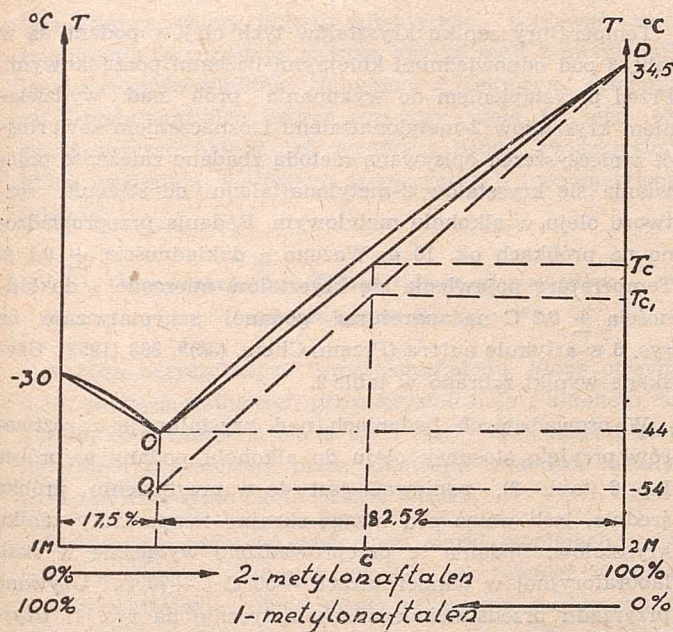
- 1 — do pompy próżniowej
- 2 — naczynie sące
- 3 — naczynie Devara
- 4 — ciecz chłodząca
- 5 — naczynie do krystalizacji
- 6 — mieszanina ciecz-ciało stałe
- 7 — płótno filtracyjne
- 8 — olej odciekowy (przesącz)

Biorąc powyższe pod uwagę opracowano metodę oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu w oleju obojętnym wydzielonym z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, a nie w samej surowej frakcji. W przerobie technologicznym znajdować się będzie taki właśnie olej, jako surowiec w celu wydzielania z niego 2-, ewentualnie 1-metylnaftalenu.

Opracowana metoda oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu oparta jest na zasadzie pomiarów temperatury zaniku kryształów. Zmienna w dość szerokich granicach zawartość składników kwaśnych i zasadowych w surowej frakcji wpływałaby również niekorzystnie na możliwość stosowania tej metody oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu.

Układ dwufazowy: ciecz — ciało stałe złożony z 2- i 1-metylnaftalenów

Wszyscy dotychczasowi badacze układu złożonego z 2-i 1-metylnaftalenów wykazali, że składniki te tworzą ze



Rys. 2.

sobą układ eutektyczny. Z danych zebranych w tabl. 1 widać, że występują znaczne różnice w oznaczaniu wartości stałych fizykochemicznych obydwóch izomerów. Najbardziej wiarogodne wydają się być dane wg Maira i Streiffa, uzyskane w N.B.S.¹⁾ oraz zbliżone do nich dane wg E. A. Coulsona²⁾.

Oznaczenia składu procentowego układu złożonego wyłącznie z obydwóch czystych izomerów można dokonać najprościej przez oznaczenie temperatury stanu równowagi pomiędzy zanikającą fazą stałą i fazą ciekłą w układzie dwufazowym: ciecz — ciało stałe i z krzywych eutektycznych odczytać skład procentowy układu. W przypadku, gdyby brak było dokładnych danych o przebiegu krzywych eutektycznych dla tego układu można, z dużym przybliżeniem, odczytać skład procentowy układu z prostych łączących punkty temperatur topnienia każdego ze składników z temperaturą punktu eutektycznego. Schematycznie przedstawiono to na rys. 2. Zagadnienie komplikuje się jednak znacznie z chwilą, kiedy obok obydwóch izomerów występować będą jeszcze inne składniki smoły. W oleju obojętnym, otrzymanym z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, a więc z frakcji wydzielonej ze złożonej mieszaniny jaką jest smoła węglowa, należało się właśnie spodziewać występowania jeszcze innych składników obojętnych, które destylowały się azeotropowo lub zeotropowo z obydwoma izomerami w granicach temperatur wrzenia tej frakcji. Przy tym składniki te mogły tworzyć z każdym z izomerów roztwory eutektyczne albo też roztwory stałe.

Dalsze badania autora potwierdziły całkowitą słuszność wymienionych wyżej przypuszczeń. Stało się jasne, że nie może być stosowana metoda oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu w oleju obojętnym otrzymywanym z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów wydzielonej ze smoły węglowej, ani w innych olejach otrzymywanych podczas przerobu oleju obojętnego w założeniu, że olej ten stanowi układ złożony wyłącznie z obydwóch izomerów, ponieważ osiągnięte w ten sposób wyniki nie byłyby słusz-

Tablica 1

Zestawienie niektórych danych fizykochemicznych 1- i 2-metylnaftalenu oznaczonych wg kilku autorów

L.p.	A u t o r	Dzieło	Rok	1-metylnaftalen				2-metylnaftalen			
				T. top. °C	T. wrz. °C	gęstość	współcz. refrak.	T. top. °C	T. wrz. °C	gęstość d ₄ ²⁰	współcz. refrak. n _D ²⁰
1.	S. D. M. Co ⁸⁾	Patent	1944	—	—	—	—	35	—	—	—
2.	F. Mayer ⁹⁾	B	1934	—	—	—	—	32	—	—	—
3.	T. Wichelhaus ¹⁰⁾	B	1938	-22	241	1,0287	—	37—38	241—2	—	—
4.	J. H. Perry ¹¹⁾	Ch. E. H.	1941	-22	246,6	1,0005	—	34,1	245	1,029	—
5.	T. Lange ¹²⁾	H. Ch.	1946	-19	244,6	—	1,618	35—36	241—2	0,994	1,6026
6.	M. D. Chodgman ¹³⁾	H. P. Ph.	1946	-22	240—3	1,025	2,618	35,1	245	1,029	1,6026
7.	J. Dans ¹⁴⁾	T. Ch. Ph.	1949	-22	240—3	—	—	34,1	241—2	—	—
8.	B. J. Mair i A. J. Streiff ¹⁾	J. R. N. B. S.	1940	-30,77	244,78	1,0163	1,6149	34,44	241,14	0,9904	1,6019
9.	H. Haldenwanger ³⁾		1938	-32,0	244,7	1,0161	1,16	34,5	241,7	0,9900	1,6012

U w a g a ! Niektóre dane fizykochemiczne obydwóch izomerów oraz utworzonej przez nie mieszaniny eutektycznej podane są wg E. A. Coulsona²⁾ na rys. 2.

ne nawet w przybliżeniu. Z dotychczas ogłoszonych prac wynika, że tylko E. A. Coulson²⁾ i H. Haldenwanger³⁾ podali metody oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu w oleju obojętnym zawierającym obydwa izomery, wydzielonym również ze smoły węglowej. Jednak żaden z wymienionych badaczy nie wspomina zupełnie ani o istnieniu zanieczyszczeń, ani o występowaniu takich składników, z którymi 2-metylnaftalen tworzy roztwory stałe. Różnica między tymi dwoma badaczami polega jedynie na oznaczeniu różnego składu procentowego i różnej temperatury krzepnięcia mieszaniny eutektycznej złożonej z obydwóch izomerów.

Oznaczanie procentowej zawartości zanieczyszczeń w oleju obojętnym otrzymanym z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów

W celu oznaczenia procentowej zawartości zanieczyszczeń w oleju obojętnym otrzymanym z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów przeprowadzono badania nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu przez krystalizację z roztworów oleju obojętnego (surowca) w metanolu w odpowiednio niskich temperaturach (tzn. poniżej temp. punktu eutektycznego 2-i 1-metylnaftalenów) i ilościowym oznaczeniu pozostałości.

Tablica 2

Zależność temperatury zaniku kryształów od stosunku ilości oleju do metanolu w roztworze: olej obojętny — metanol.

Lp	Stosunek ilości wagowych		Temperatura zaniku kryształów w °C
	oleju	metanolu	
1	1	—	+ 1,0
2	1	0,4	+ 0,5
3	1	0,8	— 5
4	1	1,6	— 7
5	1	2,4	— 9,5
6	1	3,2	— 12
7	1	4,0	— 14,5
8	1	4,8	— 17
9	1	5,6	— 20

Tablica 3

Zestawienie wyników wymrażania roztworów oleju w alkoholu metylowym

L. p.	Temp. zaniku krysz. oleju °C	Ilość g		Temperatura wymrażania °C									
				— 50				— 70					
		oleju	alkoholu metylo- wego	otrzymano kryształów 2-metylnaftalenu			Temp. zaniku krysz. odcieku °C	otrzymano kryształów 2-metylnaftalenu			otrzymano odcieku		
				g	%	° C		g	%	° C*)	g	%	temp. zaniku krysz. °C
1		30	96	23,2	73,8	24,8	—28	27,1	90,2	17,8	2,7	8,9	—54
2	+ 1	30	96	19,2	64,1	17,4	—30	26,8	89,4	6,3	2,9	9,6	—55
3	— 3	30	96	17,8	59,2	17,8	—31	27,2	90,4	6,0	2,6	8,7	—54
4	—11	30	96	16,3	54,4	11,7	—30	26,8	89,2	1,2	3,0	9,9	—54

*) temperatura zaniku kryształów w 0C.

Objaśnienia do tablicy:

A. Pomiaru ilości otrzymanych kryształów i odcieku oraz temperatury zaniku kryształów wydzielonego surowego 2-metylnaftalenu i odcieku dokonywano po zupełnym

Do badań użyto typowych olejów, które występują przy rozdzielaniu przez destylację i krystalizację oleju obojętnego otrzymanego z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów i mogą być brane pod uwagę, jako surowce do wydzielania z nich 2-metylnaftalenu przez wymrażanie ze względu na stosunkowo dużą zawartość tego składnika. Były to następujące oleje:

1) Frakcja (niżej wrząca) bogatsza w 2-metylnaftalen wydzielana podczas destylacji oleju obojętnego na aparaturze półtechnicznej.

2) Olej odciekowy otrzymany w wyniku wymrażania frakcji wymienionej w 1 w temp. ok. 0°C (±2°C) i oddzielenia kryształów 2-metylnaftalenu.

3) i 4) frakcje (wyżej wrzące) uboższe w 2-metylnaftalen wydzielono analogicznie jak frakcja podana w 1.

Temperatury zaniku kryształów tych olejów podane są w tabl. 3 pod odpowiednimi kolejnymi liczbami porządkowymi. Przed przystąpieniem do wykonania prób nad wydzielaniem kryształów 2-metylnaftalenu i oznaczaniem zawartości zanieczyszczeń opisywaną metodą zbadano zależność pojawiania się kryształów 2-metylnaftalenu od stężenia roztworu oleju w alkoholu metylowym. Badania przeprowadzono na próbkach ok. 10 g. Ważono z dokładnością ± 0,1 g. Temperaturę pojawienia się kryształów mierzono z dokładnością ± 0,2°C na aparaturze podanej schematycznie na rys. 6 w artykule autora (Przem. Chem. (32)9, 263 (1953). Użyte wyniki zebrane w tabl. 2.

W prowadzonych badaniach nad krystalizacją z roztworów przyjęto stosunek oleju do alkoholu podany w próbce L.p. 6 (tabl. 2), ponieważ jest to w przybliżeniu próbka średnia, jeśli wziąć pod uwagę skrajne temperatury zaniku kryształów. Badania te przeprowadzono wyłącznie w skali laboratoryjnej w temperaturach —50°C i —70°C. Używano przyrządu przedstawionego schematycznie na rys. 1. Uzyskane wyniki zestawiono w tabl. 3. Widać z nich, że po wymrożeniu roztworów w temperaturze —70°C pozostaje jesz-

odpędzeniu alkoholu metylowego i wody z badanych próbek.

B. Różnicę pomiędzy 100% oraz sumą ilości wydzielonych kryształów wyrażoną w % i ilości otrzymanego odcieku również wyrażonej w procentach, stanowią straty.

cze w roztworze około 9% substancji, która nie jest czystą mieszaniną eutektyczną obydwóch izomerów, ponieważ jej temperatura zaniku kryształów jest o ok. 10°C niższa od temperatury zaniku kryształów mieszaniny eutektycznej. Pozostałość ta będzie to mieszanina głównie substancji obcych, ponieważ wymieniona mieszanina eutektyczna musiała już w temperaturze -70°C w przeważającej mierze wykrystalizować z roztworu i znalazła się w surowym 2-metylonafталenie (tzn. w wydzielonych i odsączonych kryształach).

Część substancji obcych aczkolwiek niewielka, znaleźć się również musiała w odsączonym, surowym 2-metylonafталenie, a zatem ilość substancji obcych w oleju (surowcu wyjściowym) wynosiła co najmniej 10%.

Dalsze badania nad oczyszczaniem surowego 2-metylonafталenu wskazują, że ze znaczną częścią zanieczyszczeń 2-metylonafтален tworzy układy eutektyczne, ponieważ zanieczyszczenia te odpadają podczas krystalizacji 2-metylonafталenu z rozpuszczalników. Natomiast z niektórymi składnikami 2-metylonafтален tworzy roztwory stałe. Do tego typu zanieczyszczeń należą, jak wynika z badań, związki siarki, które występują we frakcji izomerycznych monometylonafталenów.

Oczyszczanie 2-metylonafталenu od związków zawierających siarkę

Analiza oczyszczonego 2-metylonafталenu, który otrzymano w próbach wstępnych przez krystalizację z alkoholu, wykazała, że zawiera on około 0,2% siarki. Natomiast 2-metylonafтален oczyszczony przez gotowanie z sodem metalicznym zawierał tylko około 0,005% siarki.

Ilościowych oznaczeń zawartości siarki w olejach, z których wydzielono 2-metylonafтален, jak również w samym 2-metylonafталenie, dokonywała pracownia analityczna Instytutu Chemii Ogólnej w Warszawie według własnej metody analitycznej⁴⁾, albo też dyplomant Zakładu Chemii Fizycznej U. W. — J. Oyrzanowski⁵⁾ również metodą analityczną wymienionej pracowni Instytutu.

Przeprowadzono systematyczne badania nad oczyszczaniem 2-metylonafталenu od związków siarki w ten sposób, że oznaczono przede wszystkim zawartość siarki w oleju, z którego następnie wydzielono surowy 2-metylonafтален. Zbadano tu na zawartość siarki tzw. surową frakcję metylo-naftalenową, w której składnikiem głównym był 2-metylonafтален. Dalej oznaczono zawartość siarki w surowym 2-metylonafталenie wydzielonym z wymienionej frakcji, następnie w surowym 2-metylonafталenie wydzielonym z frakcji 2-metylonafталenowej, otrzymanej w wyniku destylacji frakcji metylo-naftalenowej na aparaturze półtechnicznej (frakcja niżej wrząca) i wreszcie oznaczono zawartość siarki w 2-metylonafталenie o temp. zaniku krysz. 34,35°C otrzymanym przez krystalizację surowego 2-metylonafталenu z alkoholu w skali półtechnicznej. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 4.

Ponieważ, wg dotychczas opublikowanych danych⁶⁾, z wykrytych w smole węglowej związków zawierających siarkę występować mógł we frakcji metylo-naftalenowej metylo-naftalen (posiadający temp. wrzenia 243,8°C), w tablicy 4 podano zawartość metylo-naftalenu obliczoną w odniesieniu do oznaczonej zawartości siarki.

Z uzyskanych wyników widać, że praktycznie biorąc, podobne ilości związków siarki zawiera olej surowy i produkt otrzymany przez krystalizację surowego 2-metylonafталenu z alkoholu. Najbardziej oczyszczony produkt jaki udało się otrzymać przez krystalizację z alkoholu zawierał jeszcze 0,171% siarki, co odpowiada prawie 1% metylo-naftalenu (patrz tabl. 4, L.p. 4).

Dlatego też przeprowadzono dalsze badania nad usuwaniem siarki na drodze czysto chemicznej, a mianowicie przez gotowanie z sodem metalicznym. Jako surowców użyto:

1. 2-metylonafталenu o temp. zaniku kryształów 34,35°C oczyszczonego przez krystalizację z alkoholu metylowego.

2. Frakcji 2-metylonafталenowej, którą wydzielono na kolumnie półtechnicznej.

Badane próbki gotowano pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem 1% metalicznego sodu w ciągu 1 godziny, po czym zlewano płyn znad nieprzereagowanego sodu i przedestylowywano go na zwykłej bezpółkowej aparaturze destylacyjnej.

Po ukończeniu odsiarkowywania krystalicznego 2-metylonafталenu otrzymywano po ostudzeniu destylatu kryształy o

T a b l i c a 4

Wyniki oznaczeń zawartości siarki w 2-metylonafталenie o różnym stopniu czystości.

L.p.	Nazwa substancji badanej	Zawartość w %		Temp. zaniku krysz. w°C	
		siarki	metylo-naftalenu	przed	po
				odsiarkowywaniu	
1	Surowa frakcja metylo-naftalenowa	0,742	3,12	— 4	—
2	Surowy 2-metylonafтален wydzielony z surowej frakcji metylo-naftalenowej przez wymrożenie do temp. — 20°C.	0,249	1,15	21,4	—
3	Surowy 2-metylonafтален, wydzielony z frakcji 2-metylonafталenowej przez wymrożenie do temp. — 2 — 0°C	0,211	0,98	27,8	—
4	Oczyszczony 2-metylonafтален przez krystalizację surowego 2-metylonafталenu z alkoholu etylowego (patrz p. 3)	0,171	0,79	34,35	—
5	2-metylonafтален otrzymany przez odsiarkowywanie sodem metalicznym 2-metylonafталenu oczyszczonego przez krystalizację (patrz p. 4)	0,005	0,023	34,35	34,35
6	2-metylonafтален otrzymany z frakcji 2-metylonafталenowej odsiarkowywanej sodem metalicznym	0,003	0,014	—	34,35
7	2-metylonafтален pochodzenia zagranicznego	0,263	1,22	32,7	—

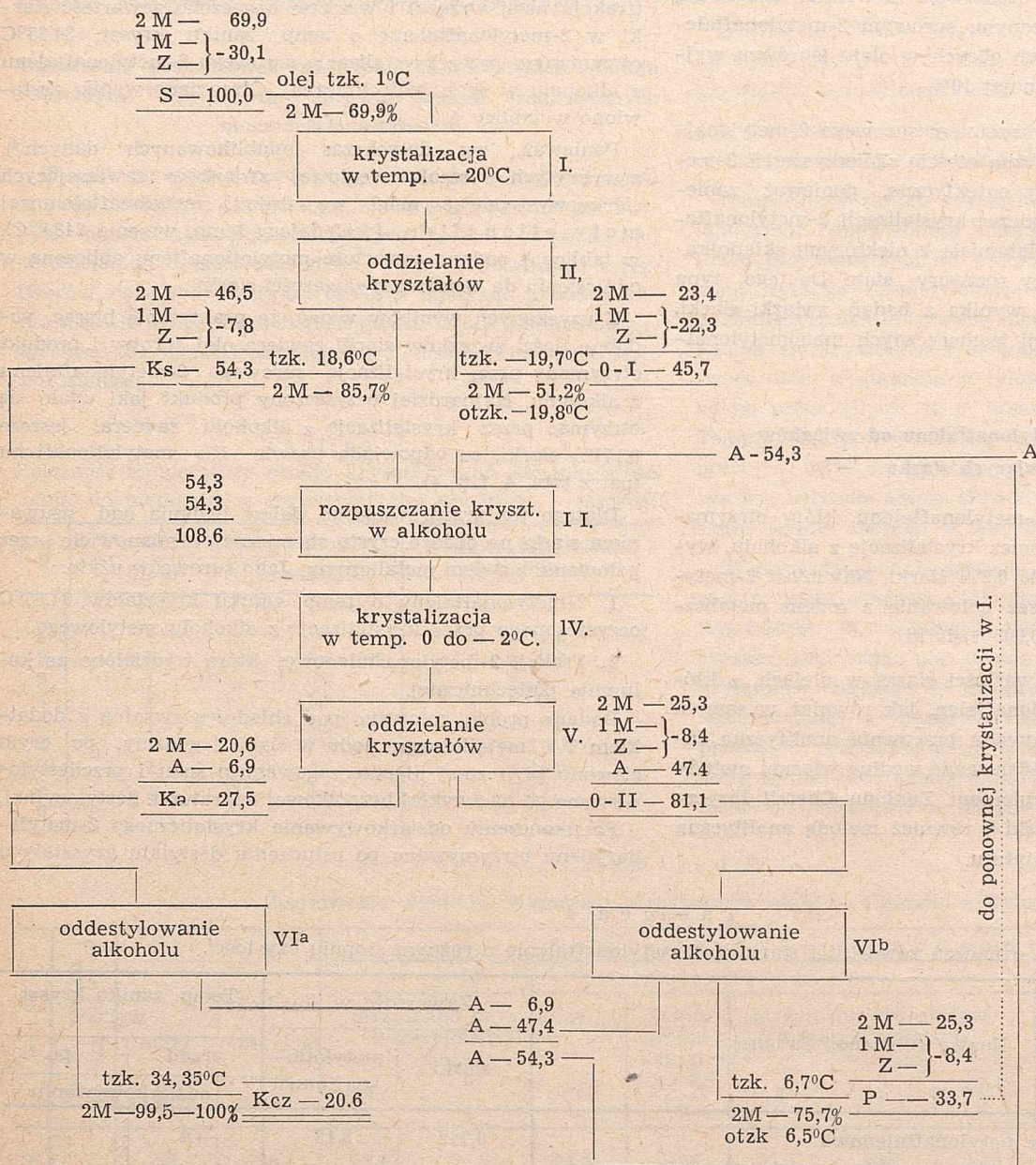
temp. zaniku kryształów $34,35^{\circ}\text{C}$, a więc takiej samej, jak temp. zaniku kryształów surowca wyjściowego, natomiast procentowa zawartość siarki spada w nich do $0,005\%$ (patrz tabl. 4, L.p. 5).

Olej otrzymany w wyniku destylacji odsiarkowywanej frakcji 2-metylnaftalenowej wymrożono w temp. -2 do 0°C ; wydzielone kryształy surowego 2-metylnaftalenu oczysz-

przez analogię z układem naftalen - tionaften, że 2-metylnaftalen tworzy roztwór stały z metylotonaftenem, ponieważ nie udaje się rozdzielić tych składników przez krystalizację z rozpuszczalnika. Zauważono przy tym, że wzrost zawartości metylotonaftenu w 2-metylnaftalenie nie obniża temperatury krzepnięcia tej substancji. Podobnego zjawiska nie notuje się w przypadku tionaftenu i naftalenu.

I Schemat przebiegu wydzielania i oczyszczania 2-metylnaftalenu połączony z bilansem materiałowym

Próba laboratoryjna



Objaśnienie skrótów:

1M — 1 — metylonaftalen
2M — 2 — metylonaftalen
Z — zanieczyszczenia
S — razem w sumie
O — odciek
P — pozostałość

A — alkohol metylowy
Ks — kryształy 2-M surowego
Ka — kryształy 2M z alkoholem
Kcz — kryształy 2M czystego
tzk. — zmierzona temperatura zaniku kryształów
otzk. — obliczona temperatura zaniku kryształów.

czono przez krystalizację z alkoholu. Otrzymano 2-metylnaftalen o temp. zaniku kryształów $34,35^{\circ}\text{C}$, który zawierał $0,003\%$ siarki (patrz tabl. 4, L.p. 6).

Z opisanych wyżej wyników uzyskanych podczas badań nad oczyszczaniem 2-metylnaftalenu można wywnioskować

W żadnej z dotychczas ogłoszonych publikacji nie znaleziono wzmianki na ten temat.

W tablicy 4 — L. p. 7 podano temp. zaniku kryształów oraz zawartość siarki w kryształach 2-metylnaftalenu importowanego do Polski. Jak widać z porównania wymienionych dwóch danych charakterystycznych zebranych w tablicy 4, otrzymano 2-metylnaftalen o znacznie wyższym stopniu czystości od produktu importowanego. Zagraniczny produkt zawierał pokaźne ilości metylotonaftenu.

Oznaczenie procentowej zawartości 2-metylnaftalenu

Przy opracowywaniu przybliżonej metody oznaczania zawartości czystego 2-metylnaftalenu w omawianym tu oleju obojętnym autor korzystał w dużym stopniu z rękopisu pracy W. Świątosławskiego⁷⁾ nad rozdzielaniem etylonaftalenów.

W. Świątosławski otrzymał w pierwszym rzucie kryształy 2-etylnaftalenu o czystości ponad 90% w wyniku krystalizacji z roztworu mieszaniny etylonaftalenów w alkoholu metylowym. Jak stwierdzono tworzył się tam tak zwany doskonały eutektyk z czystymi fazami obu izomerów. W. Świątosławski dysponował produktem syntetycz-

nym (mieszaniną etylonaftalenów) nie zawierającym obcych domieszek. Natomiast w oleju obojętnym otrzymanym z frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, wydzielanej ze smoły węglowej, zawarte są, jak to wykazano wyżej, po-

każne ilości innych składników (oprócz dwóch izomerów: 1- i 2-metylnaftalenu), które tworzą z 2-metylnaftalenem roztwory stałe lub też eutektyki.

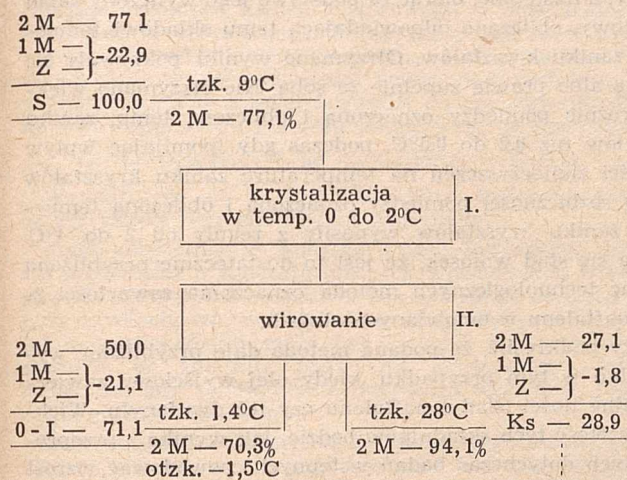
Z opisanych wyżej prób prowadzonych nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu przez krystalizację z roztworów oleju (surowca) w metanolu (w temp. -70°C) wynika, że mieszanina składników, które pozostają w roztworze ma o około 10°C

niższą temperaturę zaniku kryształów od temperatury mieszaniny eutektycznej złożonej z 1- i 2-metylnaftalenu. Nie ustalono czy mieszanina tych składników jest eutektykiem wieloskładnikowym, czy też mieszaniną eutektyków i roztworów stałych. Niemniej jednak obecność tych składników wpływa niewątpliwie na obniżenie temperatury zaniku kryształów oleju i jest przyczyną, że temperatury te będą znacz-

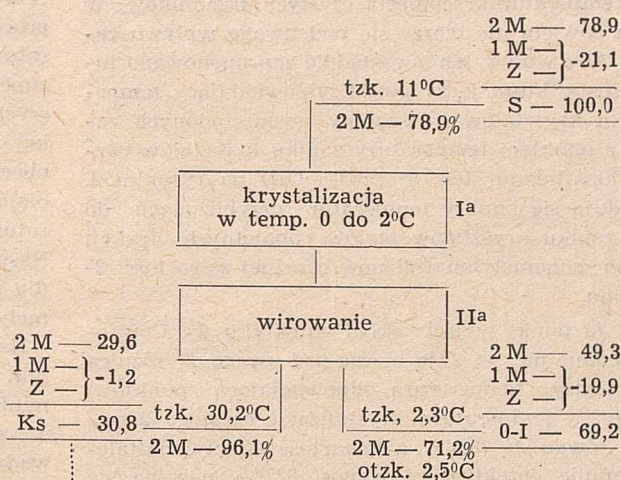
II Schemat przebiegu wydzielania i oczyszczania 2-metylnaftalenu połączony z bilansem materiałowym.

Próba półtechniczna

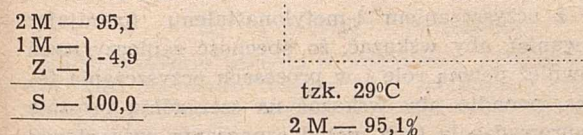
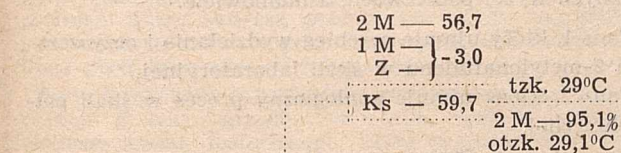
Krystalizacja pierwszej partii oleju



Krystalizacja drugiej partii oleju

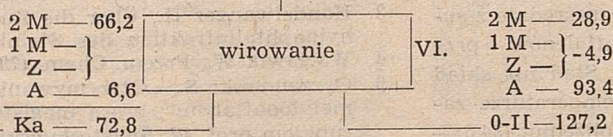


mieszanie kryształów III

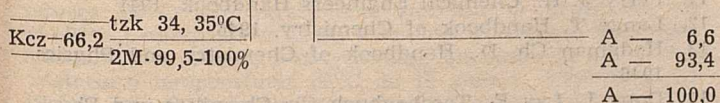


rozpuszczanie kryształów w alkoholu IV.

krystalizacja w temp. 0 do 2°C V.



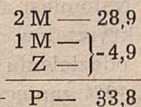
oddestylowanie alkoholu VIIa



regeneracja 96,6% alkoholu

woda

oddestylowanie etanolu VIIb



Uwaga: Zachowano tu znakowanie analogiczne jak na schemacie 1, z tym, że A — oznacza tu alkohol etylowy tzw. rektyfikat.

nie odbiegać od odpowiednich temperatur położonych na krzywej eutektycznej mieszaniny czystych izomerów.

Na rys. 2 przedstawiono schematycznie układ eutektyczny dla mieszaniny 1- i 2-metylnaftalenu wg E. A. Coulsona²⁾.

W skład mieszaniny eutektycznej tych izomerów wchodzi 82,5% 1-metylnaftalenu oraz 17,5% 2-metylnaftalenu.

Jednak składu oleju, a głównie zawartości w nim głównego składnika tzn. 2-metylnaftalenu nie można odczytać z krzywych eutektycznych utworzonych przez te dwa izomery, a tym bardziej z prostych, które łączą punkt eutektyczny z punktami temperatur krzepnięcia czystych składników. W układzie tym bowiem nie bierze się pod uwagę wpływu zanieczyszczeń. Aby wpływ ten uwzględnić zaproponowano hipotetyczną prostą, która łączy punkt odpowiadający temperaturze zaniku kryształów mieszaniny wyodrębnionych zanieczyszczeń z punktem temperatury zaniku kryształów czystego 2-metylnaftalenu. Jest to prosta O₁D na rysunku 2. Na niej znajdują się punkty temperatur przybliżonych do temperatury zaniku kryształów olejów obojętnych frakcji izomerycznych monometylnaftalenów o różnej zawartości 2-metylnaftalenu.

Jeśli wziąć za punkt wyjścia skład eutektyku wg Coulsona²⁾, który podano na rys. 2, to biorąc pod uwagę, że różnica temperatur między temperaturą odpowiadającą punktowi eutektycznemu, a temperaturą krystalizacji czystego 2-metylnaftalenu równa się 78,5°C, a zawartość 1-metylnaftalenu w mieszaninie eutektycznej wynosi 82,5%, nasuwa się wniosek, że na 1°C wypadnie w przybliżeniu co najmniej 1% 1-metylnaftalenu w mieszaninie obydwu izomerów, jeśli składnikiem głównym w tej mieszaninie jest 2-metylnaftalen.

Obecność zanieczyszczeń oleju wpływać będzie na obniżenie temperatury zaniku kryształów. Procentowy skład mieszaniny eutektycznej utworzonej przez obydwie izomery nie ulegnie zmianie. Różnica temperatur pomiędzy temperaturą zaniku kryształów w mieszaninie wyodrębnionych zanieczyszczeń, a temperaturą krystalizacji czystego 2-metylnaftalenu równa się 88,5°C. W oleju obojętnym wpływać będzie na obniżenie temperatury zaniku kryształów obecność 1-metylnaftalenu oraz obecność zanieczyszczeń w ten sposób, że na 1°C wypadnie w przybliżeniu nie 1% a 0,9% 1-metylnaftalenu łącznie z zanieczyszczeniami.

W kryształach 2-metylnaftalenu wydzielonych z oleju zawartość zanieczyszczeń będzie stosunkowo niewielka tak, że można traktować te kryształy jako złożone wyłącznie z obydwóch izomerów. Praktycznie biorąc całą ilość zanieczyszczeń (tzn. około 10%) pozostanie w oleju odciekowym po oddzieleniu kryształów 2-metylnaftalenu. Przy oznaczaniu składu procentowego tego oleju nie można pomijać obecności zanieczyszczeń. Tym bardziej nie wolno pomijać obecności zanieczyszczeń w oleju obojętnym otrzymanym bezpośrednio z surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów przy oznaczaniu składu procentowego tego oleju. Stąd np. skład kryształów surowego 2-metylnaftalenu o temperaturze zaniku kryształów 18°C będzie wynosił w przybliżeniu: $(34,5 - 18) \cdot 0,9 = 14,85 \approx 14,9\%$ 1-metylnaftalenu (łącznie z zanieczyszczeniami) oraz $100 - 14,9 = 85,1\%$ czystego 2-metylnaftalenu. Natomiast skład oleju odciekowego o temperaturze zaniku kryształów równej np. 13°C, otrzymanego po krystalizacji i oddzieleniu kryształów surowego 2-metylnaftalenu, byłby: 10% zanieczyszczeń, $(34,5 - 13) \cdot 0,9 - 10 = 9,45 \approx 9,5\%$ 1-metylnaftalenu oraz $100 - 19,5 = 80,5\%$ 2-metylnaftalenu. Podobnie należy obliczać skład procentowy oleju obojętnego otrzymanego bezpośrednio z frakcji izomerycznych monometylnaftalenów.

W podany sposób sporządzano bilanse materiałowe procesów wydzielania 2-metylnaftalenu przez krystalizację z olejów. Na tej podstawie obliczono skład oleju wyjściowego (surowca) i skład kryształów 2-metylnaftalenu wydzielonego z tego oleju przez krystalizację.

Skład procentowy oleju odciekowego otrzymanego w tym procesie obliczano z różnicy pomiędzy składem procentowym oleju wyjściowego i składem procentowym wydzielanego surowego 2-metylnaftalenu. Oznaczono temperaturę zaniku kryształów w oleju odciekowym, obliczano jego skład procentowy, a następnie, biorąc za podstawę jego wyliczony skład procentowy, obliczano odpowiadającą temu składowi temperaturę zaniku kryształów. Otrzymane wyniki pokrywały się zupełnie albo prawie zupełnie ze sobą. Nie otrzymano większych różnic pomiędzy oznaczoną i obliczoną temp. zaniku kryształów niż 0,2 do 0,5°C, podczas gdy (pomijając wpływ obecności zanieczyszczeń na temperaturę zaniku kryształów olejów) rozbieżności pomiędzy oznaczoną i obliczoną temperaturą zaniku kryształów wynosiły z reguły od 2 do 4°C. Nasuwa się stąd wniosek, że jest to dostatecznie przybliżona dla prac technologicznych metoda oznaczania zawartości 2-metylnaftalenu w omawianych olejach.

Należy podkreślić, że podana metoda daje przybliżone wyniki tylko w tym przypadku, kiedy olej wyjściowy zawiera minimalne ilości (ślady) naftalenu czy też dwufenylu. Większa zawartość tych składników będzie, jak wynika z przeprowadzonych dotychczas badań wstępnych, powodować wzrost temperatury zaniku kryształów omawianych olejów. W dobrze wydzielonej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów składniki te nie powinny występować w ogóle albo tylko w minimalnych ilościach.

Dla przykładu podano dwa bilanse materiałowe oparte na wyjaśnionych wyżej podstawach, a mianowicie:

- 1) bilans 1, który ujmuje przebieg wydzielania i oczyszczania 2-metylnaftalenu w skali laboratoryjnej,
- 2) bilans 2, który ujmuje analogiczny proces w skali półtechnicznej.

W bilansach tych ujęto celowo również przebieg procesów związanych z oczyszczaniem 2-metylnaftalenu (pomijając odsiarkowywanie), aby wskazać, że obecność zanieczyszczeń odgrywa również pewną rolę i w procesach oczyszczania tego składnika, ponadto aby wskazać na szczególną prostotę i łatwość wprowadzenia tych metod oznaczania procentowej zawartości 2-metylnaftalenu i na skutek tego przydatność zaproponowanej metody w dużej skali fabrycznej.

Otrzymano 11. VII. 53.

Literatura

1. Mair B. J., Streiff A. J., J. Res. nat. Bur. Standards, **24**, 395 (1940)
2. Coulson E. A., J. chem. Soc. Ind., **60**, 123 (1941)
3. Handelwanger H., Über die Zusammensetzung der Methylnaphthalinfraktion des Steinkohlenteeres. 1939.
4. Wacławik W., Przem. Chem. (29) **6**, 208 (1950)
5. Oyrzanowski S., „Otrzymywanie chemicznie czystego 2-metylnaftalenu“, praca magisterska wykonana pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego.
6. Weissgerber R., Brennstoff-Chem. **2**, 1(1921)
7. Świętosławski W., praca wykonana w USA, nie ogłoszona drukiem
8. Shionogi Ding Manufg. Co, Japan, C. A. **43**, 3848 (1949)
9. Mayer F., B. **67**, 67, 10/1 (1934)
10. Wichelhaus T., B. **3918** (1892)
11. Perry J. H., Chemical Engineers Handbook. 1941
12. Lange T. Handbook of Chemistry. 1946
13. Hodgman Ch. D., Handbook of Chemistry and Physics. 1946.
14. Dans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 1949.

Dział wymiany doświadczeń

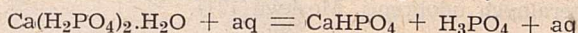
Zagadnienie amonizacji superfosfatu

J. Schroeder

Politechnika Wrocławska

661.632.2

Superfosfat wysyłany z fabryk do odbiorców zawiera jeszcze około 5% P_2O_5 pod postacią wolnego kwasu fosforowego. Obecność wolnego kwasu fosforowego w superfosfacie jest niezbędna w okresie jego dojrzewania, natomiast powoduje higroskopijność gotowego produktu, co utrudnia jego wysiew. Pochłaniania wilgoć rozpuszcza pewną ilość fosforanu jednowapniowego, a to z kolei prowadzi do powstawania fosforanu dwuwapniowego i kwasu fosforowego w myśl reakcji ¹⁾:



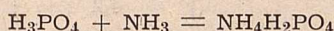
Wywiązujący się w tej reakcji kwas fosforowy powoduje dalszy wzrost higroskopijności superfosfatu.

Przez zobojętnienie wolnego kwasu fosforowego uzyskuje się superfosfat o znacznie lepszych własnościach fizycznych; ułatwia to wysiew i umożliwia wprowadzanie do gleby w małych dawkach, tzn. w ilości około 10 kg P_2O_5 na ha. ²⁾ Zobojętniony superfosfat może być również wysiewany wraz z ziarnem, co znacznie podwyższa skuteczność nawożenia, zwłaszcza, gdy zobojętnienie poprzedza względnie jest połączone z granulowaniem ³⁾.

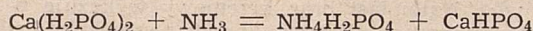
Zobojętnianie wolnego kwasu fosforowego można przeprowadzać przy pomocy mączki kostnej i fosforytowej, mielonego wapienka, dolomitu, magnezytu oraz amoniaku bezwodnego lub wody amoniakalnej, względnie amoniaków. Za pomocą każdego z tych dodatków można całkowicie zobojętnić zawarty w superfosfacie wolny kwas fosforowy.

Najbardziej atrakcyjne jest zobojętnienie superfosfatu amoniakiem z uwagi na to, że amonizacja prowadzi nie tylko do polepszenia własności fizycznych superfosfatu, ale daje produkt, który zawiera pewną ilość łatwo przyswajalnego i najtańszego azotu, a przy stosowaniu amoniaków umożliwia produkcję nawozu mieszanego.

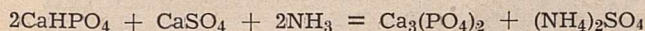
Przy wysycaniu superfosfatu amoniakiem przebiega szereg reakcji. A więc przede wszystkim reakcja zobojętniania wolnego kwasu fosforowego, która prowadzi do powstawania fosforanu jednoamonowego:



Po zakończeniu procesu zobojętniania, przy dalszym wprowadzaniu amoniaku reaguje on z fosforanem jednowapniowym z powstaniem fosforanu jednoamonowego i fosforanu dwuwapniowego:



Reakcja ta powoduje wprawdzie obniżenie zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, ale nie wywołuje zmian w ilości P_2O_5 przyswajalnego. Dopiero dalsze wprowadzanie amoniaku powoduje retrogradację superfosfatu wywołaną reakcją amoniaku z fosforanem dwuwapniowym i siarczanem wapnia, która prowadzi do powstawania fosforanu trójskrajowego i siarczanu amonowego:



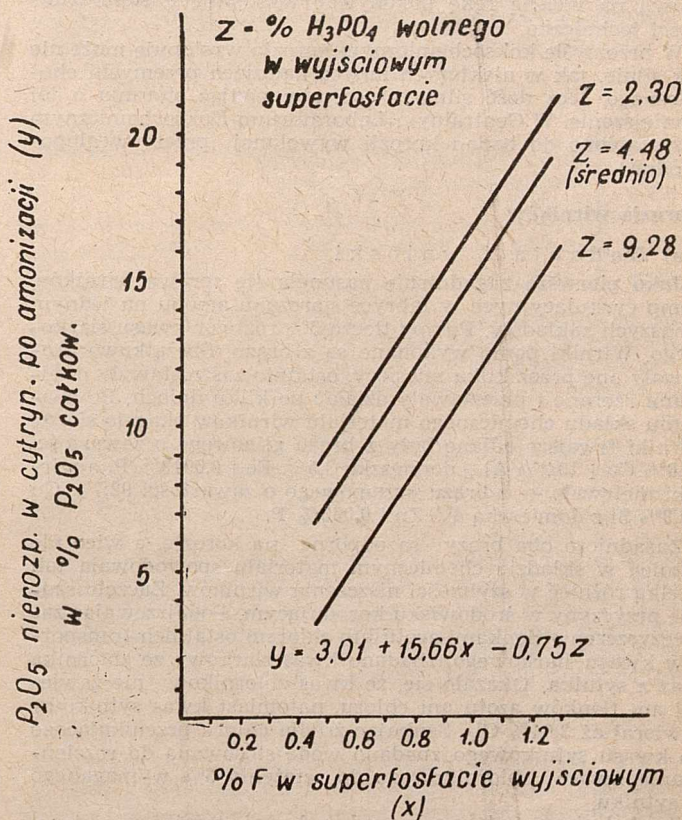
Według sugestii Macintirea ⁴⁾ fosforan trójskrajowy łączy się z fluorkiem wapniowym zawartym w superfosfacie tworząc fluoroapatyt. W myśl tej hipotezy to właśnie powstawanie fluoroapatytu jest istotną przyczyną retrogradacji superfosfatu. Zagadnieniem tym zajął się Datin ⁵⁾ wraz z współpracownikami przeprowadzając amonizację próbek superfosfatu spreparowanych w laboratorium. Wszystkie próbki zostały sporządzone z fosforytu Floryda stosowanego w praktyce przemysłowej do produkcji superfosfatu. Probki fosforytu 23-kilogramowe o odpowiedniej granulacji umieszczano w mieszalniku, wlewano odpowiednią ilość kwasu siarkowego (stosunek wagowy kwasu do fosforytu = 0,61) o temperaturze 85°C i o określonym stężeniu w granicach od 60–90% i mieszano w ciągu 1 minuty. Następnie wylewano mieszaninę do tacek i natychmiast umieszczano je w termostacie o temperaturze 85°C na 18 godzin względnie na 45 dni. Tak długotrwałe prowadzenie „procesu komorowego” oraz odpowiedni dodatek do fosforytu ziemi okrzemkowej

miał na celu uzyskanie żądanej zawartości fluoru w próbkach superfosfatu. Amonizację próbek superfosfatu przeprowadzano po upływie jednego miesiąca od chwili zakończenia „procesu komorowego”.

Zobojętnienie wszystkich próbek superfosfatu przeprowadzano w identycznych warunkach przy pomocy amoniaku zawierającego 21,7% amoniaku, 65,0% azotanu amonowego i 13,3% wody. Zawartość wody w próbkach superfosfatu korygowano przed amonizacją tak, aby we wszystkich próbkach wynosiła 10%. Wszystkie próbki amonizowano do takiego stopnia, aby 2,27 kg wolnego amoniaku przypadało na 9,07 kg przyswajalnego P_2O_5 w wyjściowym superfosfacie. Po amonizacji przechowywano próbki w zalakowanych słojach w ciągu 30 i 66 dni w temperaturze 50°C, a następnie po odpowiednim rozdrobnieniu i przesianiu analizowano.

Ponieważ wszystkie próbki były sporządzone z tego samego fosforytu, zawierały mniej więcej tę samą ilość wody, były identycznie amonizowane i przechowywane, Datin przyjął, że uzyskane wyniki są zależne od procentowej zawartości fluoru, wolnego kwasu fosforowego, P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie..

Zastosowana przez Datina do analizowania wyników metoda statystyczna wykazała, że można nie brać pod uwagę wpływu zmian zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i cytrynianie na retrogradację. Natomiast wyniki tych badań wykazują ścisłą współzależność między retrogradacją a zawartością fluoru w zakresie od 0,47 do 1,27%. Współzależność ta wyraża się funkcją liniową, co najlepiej obrazuje załączony wykres zaczerpnięty z pracy Datina.



Brak takiej współzależności dla próbek zawierających od 0,91–2,02% fluoru nasunął Datinowi przypuszczenie, że prawdopodobnie powyżej pewnej zawartości fluoru nie wpływa już dalej na wielkość retrogradacji. Jednakże sam autor zastrzega się, że wyniki są jeszcze niedostateczne dla ścisłego określenia tej granicznej zawartości fluoru.

W każdym razie wyniki tych badań można traktować jako potwierdzenie hipotezy Macintirea o wtórnym powstawaniu fluoroapatytu wywołanym przez amonizację superfosfatu. Wskazują one również i na to, że usunięcie fluoru z superfosfatu obniżyłoby jego retrogradację.

Amonizacja superfosfatu jest stosowana od 20 lat, zwłaszcza w tych krajach gdzie produkuje się nawozy mieszane. Praktyka wykazała, że bez obawy wywołania daleko idącej retrogradacji można wprowadzać do superfosfatu zwykle nie więcej jak 2 do 3% amoniaku.⁶⁾ Sokołow²⁾ stwierdza, że dobrą przyswajalność P_2O_5 zapewnia nieprzekraczanie stosunku N: P_2O_5 wynoszącego około 1:6. Im wyższy stopień wysycenia superfosfatu amoniakiem powyżej tej doświadczeniowo określonej granicy, tym bardziej daleko idącej retrogradacji ulega amonizowany superfosfat.

Na skutek wywiązującego się ciepła zubożniania podnosi się temperatura amonizowanego superfosfatu do 60–90°C.

Zapobiega do pewnego stopnia retrogradacji intensywne chłodzenie w czasie amonizacji i przesyptywanie amonizowanego superfosfatu³⁾.

Proces amonizacji, sam przez się prosty, wymaga stałej i bardzo czujnej kontroli. Przy niedość sprawnej kontroli tego procesu, zamiast przewidywanych korzyści mogą powstać straty.

Otrzymano 4.IV.53

Literatura

1. M. E. Pozin, *Tiechnologia mineralnych solej*. Moskwa 1949.
2. A. W. Sokołow, *Agrochimia fosfora*. Moskwa 1950.
3. W. Bobrownicki, *Przem. Chem.*, (31)8, 163 (1952)
4. W. H. Macintire, L. J. Hardin, F. D. Oldham, *Ind. Engng. Chem.* 28, 48 (1936)
5. R. C. Datin, E. A. Worthington, G. L. Poudrier, *Ind. Engng. Chem.* 44, 903 (1952)
6. A. M. Dubowickij, A. J. Szereszewskij, *Tiechnologia mineralnych udobrenij*. Moskwa 1947.

Korozja w przemyśle koksochemicznym

H. Wolk-Łaniewska

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

668.734:620.193

W dniu 5 sierpnia 1950 roku została powołana w Polsce Komisja do Walki z Korozją. Zadaniem tej komisji jest koordynacja wysiłków zmierzających do lepszego niż dotychczas wykorzystania wszystkich środków, które mają przyczynić się do obniżenia szkód wyrządzonych przez korozję w różnych gałęziach gospodarki.

Ukazało się również wiele artykułów i książek na temat powstawania korozji oraz walki z nią.

Natomiast nie spotyka się niemal wcale wskazówek na temat samych badań korozji. Nie ukazały się jeszcze polskie normy badania korozji. Laboratoria prowadzące te badania muszą na własną rękę pokonywać występujące stale trudności techniczne.

W przemyśle koksochemicznym korozja występuje może nie tak silnie, jak w niektórych innych gałęziach przemysłu chemicznego, lecz dość silnie na to, aby podjąć starania o jej zmniejszenie. W Centralnym Laboratorium Koksochemicznym przystąpiono do badań korozji wywołanej przez węglowodory.

Korozja wirników

a) Badania i wnioski

Jako pierwsze zagadnienie nasunęła się sprawa wirników pomp cyrkulacyjnych w fabryce siarczanu amonu na jednym z naszych zakładów. Pompy tłoczą 5% roztwór kwasu siarkowego. Wirniki pomp wykonane są z brązu. Początkowo pracowały one przez kilka miesięcy, ostatnio zaś zostawały miejscami zżerane i przestawały działać po kilku dniach. Po zbadaniu składu chemicznego materiału wirników okazało się, że wirniki trwalsze odlane były z brązu glinowego o zawartości 85,8% Cu i 10,2% Al z domieszką 3,5% Fe i 0,0013% P, a wirniki nietrwałe — z brązu krzemowego o zawartości 92,7% Cu i 2,3% Si z domieszką 4% Zn i 0,053% P.

Zasadniczo oba brązy są odporne na korozję, a więc nie różnica w składzie chemicznym materiału spowodowała tak wielką różnicę w szybkości niszczenia wirników. Zaczęto szukać przyczyny w środowisku korodującym. Podejrzewając zanieczyszczenie tlenkami azotu lub chlorem ostatnich transportów kwasu siarkowego, zbadano kwas siarkowy ze zbiornika oraz z sytnika. Okazało się, że kwas zbiornikowy nie zawierał ani tlenków azotu ani chloru, natomiast kwas sytnikowy zawierał aż 3,64% Cl_2 . Szukając źródła chloru przenikającego do kwasu sytnikowego zbadano wodę stosowaną do rozcieńczania kwasu zbiornikowego do stężenia 5% wymaganego w sytniku.

Zakład używa w tym celu wody z dwóch stawów na zmianę. Po zbadaniu na zawartość chloru stwierdzono, że woda ostatnio używana zawiera aż 1,15% chloru, podczas gdy woda z drugiego stawu zawiera zaledwie 0,0032%, a woda wodociągowa 0,0021%.

Z różnych związków chloru występujących w wodzie najbardziej korodująco działa chlorek magnezu, który łatwo

rozkłada się z wydzieleniem chlorowodoru. Badając wodę ostatnio używaną do rozcieńczenia kwasu stwierdzono, że zawiera ona aż 0,32 g Mg/l. Jest to zawartość około 15 razy wyższa od zawartości magnezu w wodzie wodociągowej. Badania korozji obu stopów przez kwas siarkowy ze zbiornika (rozcieńczony jak w sytniku do stężenia 5% wodą wodociągową oraz z dwóch stawów) w temperaturze około 80°C dało wyniki podane w tabeli 1.

Tabela 1

Pochodzenie wody służącej do rozcieńczania	Korozja w g/m ² /dobę	
	wirnika z brązu glinowego	wirnika z brązu krzemowego
staw miejski	6,05	11,3
staw kopalni	4,4	78,3
wodociąg	4,2	8,5

Wyniki wskazują, że na korozję brązu glinowego, z którego był zrobiony wirnik wytrzymujący kilkumiesięczne używanie, pochodzenie wody służącej do rozcieńczania nie ma wielkiego wpływu. Korozja jest tu mniej więcej jednakowa przy użyciu różnych wód. Natomiast brąz krzemowy wykazuje w ogóle wyższy stopień korozji niż brąz glinowy, a szczególnie szkodliwy jest wpływ wody ze stawu kopalni, która używana była ostatnio do rozcieńczania kwasu.

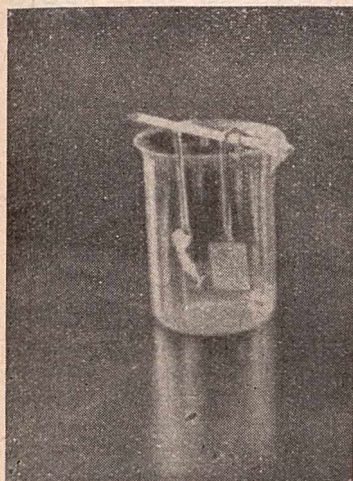
W wyniku badań zalecono zainteresowanemu zakładowi stosowanie wody raczej ze stawu miejskiego (woda wodociągowa jest zbyt kosztowna), a gdy zachodzi konieczność stosowania wody z kopalni, uwalnianie jej od chloru lub od magnezu przez przeprowadzenie chloru w sól trudniej rozkładającą się niż chlorek magnezowy.

b) Metoda badań

Dla przeprowadzenia badania korozji na próbkach brązu wycięto z nich płytki prostokątne lub kwadratowe, oznaczono je przez wytłoczenie liczb i zrobiono otwory do zawieszania. Próbkę miały różne grubości zależnie od miejsca na wirniku, z którego je wycięto.

Stwarzało to trudności przy obliczaniu powierzchni i stopnia korozji. Trzeba było obliczać powierzchnię każdej próbki osobno i korozję po każdym oznaczeniu przeliczać na jednostkę powierzchni. Poza tym pewną trudność stanowiło oczyszczanie płytek od produktów korozji. Otwory do zawieszania i wgłębienia znakowania nie dawały się dokładnie oczyścić. Czyszczenie bibułą i watą, mimo równoczesnego spłukiwania strumieniem wody, powodowało, że drobne włókna przyczepiały się do bardziej zżartej a więc chropowatej powierzchni, co wpływało na nieprawidłowy pomiar ubytku ciężaru.

Początkowo oba rodzaje brązu umieszczano na haczykach szklanych zawieszonych na poprzecznym przeciku w jednym naczyniu (fot. 1).



Fot. 1

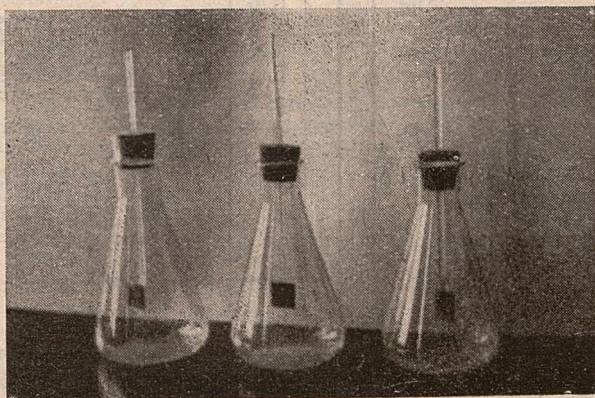
Pomiarów dokonywano co dzień przez kilka dni. Naczynie trzymano na ogrzewanej płycie. Temperatura roztworu wahała się w granicach 50–80°C. Początkowo obie płytki traciły na wadze. Po pewnym czasie ubytek ciężaru płytki z brązu glinowego stawał się coraz mniejszy, potem był równy zeru, a dnia następnego nastąpił przyrost ciężaru i płytka zabarwiła się na czerwony kolor czystej miedzi. Powstało więc ogniwo galwaniczne. Rolę przewodu odprowadzającego elektrony spełniały przeciki szklane, na których skraplała się para wodna. Jony miedzi (których pewna ilość powstała w roztworze kwasu siarkowego po rozpuszczeniu pierwszych warstw powierzchni obu płytek w początkowym okresie badań) wydobywały się na płytce z brązu glinowego, którego potencjał elektryczny był widocznie wyższy od potencjału brązu krzemowego i pokrywały ją warstwą wolnej miedzi.

Spostrzeżenie to przekonało o konieczności umieszczania przy badaniu korozji różnych materiałów w różnych naczyniach w celu uniknięcia ich wzajemnego wpływu na siebie.

Badania powtórzone zawieszając każdą próbkę brązu w oddzielnej kolbie Erlenmayera z roztworem na haczyku szklanym umocowanym do korka (fot. 2). Korek był lekko osadzony w szyjce kolby dla zapobieżenia pęknięciu naczynia przy podwyższeniu temperatury i utrudnienia odparowywania wody z roztworu.

Postanowiono na przyszłość zmienić sposób przygotowywania i umieszczania próbek oraz usuwania produktów korozji.

Zagadnienie wirników pomp cyrkulacyjnych było zasadniczo tematem pobocznym. Stanowiło ono pierwszy krok do dalszych badań korozji, które mają obejmować właściwe węglowodory (w powyższych badaniach środowiskiem korodującym był kwas siarkowy, a właściwie woda zanieczyszczona chlorem).



Fot. 2

Korozja aparatury CDS

Przechodząc do głównego tematu zajęto się przede wszystkim urządzeniami do ciągłej destylacji smoły (CDS).

Dla stwierdzenia agresywności poszczególnych frakcji i stopnia rozpuszczalności żeliw, z których zbudowane są istniejące aparaty, przeprowadzono badania na zawartość żelaza w różnych olejach otrzymanych z rozmaitych CDS w porównaniu ze „ślepych próbkami”. Równocześnie przeprowadzono także badania na zawartość chloru dla oceny skuteczności i celowości dotychczas stosowanych metod zobojętniania smoły.

1) Porównanie metod oznaczania żelaza w olejach i smole

Przystępując do oznaczania żelaza należało obrać metodę. Dokładnej i prostej kolorymetrycznej metody oznaczania małych ilości żelaza nie można było zastosować ze względu na ciemną barwę olejów.

Przeprowadzono próby z innymi metodami w celu porównania wyników i obrania metody najdokładniejszej.

Jeśli chodzi o benzol, czyli olej lekki, to ze względu na jego łatwą zapalność nie spalano go od razu na popiół, lecz predestylowano, a dopiero pozostałość spalano. Otrzymano jednak zaledwie ślady popiołu, a więc i żelaza, co oznacza że olej lekki (benzol) nie nagryza aparatury. Olej karbolowy spalano bezpośrednio i w popiele oznaczano żelazo przez stapianie w tyglu platynowym z sodą, rozpuszczenie stopu w kwasie solnym i zmiareczkowanie za pomocą KMnO_4 zredukowanych chlorkiem cynawym związków żelaza w obecności roztworu siarczanu manganowego. Otrzymano 0,0023% Fe. Drugą partię tego samego oleju predestylowano, a pozostałość spalono na popiół, w którym oznaczano żelazo. Znalezione go zaledwie 0,0006%, co wskazuje na to, że w czasie destylacji część związków żelaza ulatnia się razem z parami benzolu. Do oleju płuczkowego nie stosowano więc destylacji, tylko część od razu spalano na popiół i znaleziono w nim 0,009% Fe, a drugą część przemyto kilkakrotnie w rozdzielaczu gorącym kwasem solnym w celu rozpuszczenia żelaza. W odparowanym i wyprażonym ekstrakcie znaleziono 0,0012% Fe. Kwas solny rozpuścił więc tylko małą część żelaza. Poszukując reszty w oleju pozostałym po wymyciu, spalono go na popiół i znaleziono 0,0045% Fe. Jest to więcej niż w ekstrakcie, ale w sumie obie wielkości dają 0,0057% Fe zamiast 0,009, co oznacza, że gdzieś powstają straty.

W podobny sposób zbadano olej acenaftenowy i naftalenoowy z tą różnicą, że nie przemywano ich w rozdzielaczu, a (jako występujące w temperaturze pokojowej w stanie krystalicznym) wygotowano w zlewce z kwasem solnym. Przemyte w ten sposób i wykrystalizowane po ostygnięciu oleje odsączono za pomocą pompy próżniowej, spalono je na popiół i oznaczano żelazo.

Resztę żelaza oznaczano w odparowanych i wyprażonych wyciągach kwasowych obu olei. Równocześnie spalono je także bezpośrednio, nie płuczac ich i w popiele oznaczono żelazo. Wyniki oznaczeń podano w tabeli 2.

Tabela 2

	Olej nie- płukany % Fe	Ekstrakt kwasowy % Fe	Olej prze- płukany % Fe	Razem % Fe
Olej acenaftenowy	0,009	0,0075	0,0048	0,012
Olej naftalenoowy	0,003	0,0017	0,0046	0,006

Z powyższych oznaczeń wynika, że kwas solny nie rozpuszcza całego żelaza zawartego w oleju. Możliwe, że rozpuszcza tylko żelazo wolne zawieszone w oleju, a pozostałe żelazo w związkach chemicznych, które rozkładają się dopiero pod wpływem prażenia.

Wyplukany więc olej należy jeszcze spalić i oznaczyć w nim resztę żelaza. Z tabelki wynika także, że większe straty zachodzą przy bezpośrednim spalaniu oleju. Tłumaczy się to łatwo tym, że przy spalaniu oleju unosi się w powietrzu duża ilość sadzy, która potem nie zostaje wyprażona na popiół. A jeżeli przedtem wypłucze się część żelaza kwasem solnym, mniejsze będą przy spalaniu straty żelaza. Ponieważ jednak bezpośrednie spalanie bardzo skraca czas pracy (nie chodzi tu o wyniki bezwzględne a raczej porównawcze) zdecydowano się na oznaczanie żelaza w oleju tą ostatnią metodą przyjmując, że straty we wszystkich oznaczeniach są jednakowe.

2) Metoda oznaczania chloru w olejach

Początkowo gotowano olej z wodą i w wyciągu wodnym oznaczano chlor. Ponieważ do wyciągu wodnego przechodziły oprócz chloru niektóre składniki organiczne nadające cieczy ciemne zabarwienie, utleniono je za pomocą długotrwałego (2–3 godz.) gotowania z nadmanganianem potasu aż do utrzymania prawie klarownej cieczy nad wytrąconym osadem braunsztynu. Po przesączeniu oznaczano w cieczy chlor za pomocą wytrącania chlorków azotanem srebra i odmiareczkowania jego nadmiaru rodankiem. Ponieważ zachodziła jed-

T a b e l a 3
Smole surowa
Zawartość Fe i Cl₂ w smole, olejach i paku
0,0175 % Fe 0,075 % Cl₂ Smole zubożona
0,0189 % Fe 0,088 % Cl₂ Zakład A

Frakcje	Wydajność %	C. D. S.						Destylacja laboratoryjna			
		% Fe		% Cl ₂		we frakcji		% Fe		% Cl ₂	
		w przedl. z. na smole		w przedl. z. na smole		przed zubożen.		we frakcji		w przedl. z. na smole	
		przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	we frakcji	na smole	we frakcji	na smole
Olej naftalenowy	8,05	0,0353	0,02773	0,002842	0,002323	0,0712	0,0970	0,00573	0,00781	0,0002448	0,00035
Olej płuczkowy	10,3	0,03647	0,03508	0,003756	0,003613	0,1641	0,1197	0,01679	0,01232	0,0000792	0,01333
Olej antracen. I	21,73	0,0299	0,02209	0,006497	0,007592	0,0357	0,0311	0,00776	0,02603	0,0000310	0,00136
Pak	52,7	0,0323	0,01695	0,017022	0,008932	0,0885	0,1063	0,04639	0,05602	0,011874	0,03482
				0,030117	0,021460			0,07667	0,09218	0,01132208	0,04988

T a b e l a 4
Zawartość Fe i Cl₂ w smole, olejach i paku
Smole surowa — 0,0145 % Fe 0,04436 % Cl₂ Zakład B

Frakcje	Wydajność %	C. D. S.						Destylacja laboratoryjna			
		% Fe		% Cl ₂		we frakcji		% Fe		% Cl ₂	
		w przedl. z. na smole		w przedl. z. na smole		przed zubożen.		we frakcji		w przedl. z. na smole	
		przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	we frakcji	na smole	we frakcji	na smole
Olej karbolowy	1,33	0,0003	0,000004	0,01754	0,000233	0,0963	0,000233	do 230°	5,8	0,1109	0,01463
" naftalenowy	8,71	0,03681	0,003206	0,0963	0,008678	0,07698	0,004796	do 270°	13,2		
" płuczkowy	6,23	0,03497	0,002179	0,07698	0,004796	0,01582	0,000696				
" antracenowy 1	4,40	0,02625	0,001155	0,01582	0,000696	0,02264	0,003964	do 340°	16,1	0,08435	0,01358
" " 2	17,51	0,02357	0,004147	0,02264	0,003964	0,01114	0,01114	Pak (70°)	63,8	0,01341	0,008580
Pak (77,5°)	55,54	0,08708	0,04837	0,02006	0,01114		0,029507				0,03679
			0,059041								

T a b e l a 5
Zawartość Fe i Cl₂ w olejach, smole i paku
Smole surowa — 0,0116 % Fe 0,028 % Cl₂ Zakład C

Frakcje	Wydajność %	C. D. S.						Destylacja laboratoryjna			
		% Fe		% Cl ₂		we frakcji		% Fe		% Cl ₂	
		w przedl. z. na smole		w przedl. z. na smole		przed zubożen.		we frakcji		w przedl. z. na smole	
		przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	przed zubożen.	po zubożen.	we frakcji	na smole	we frakcji	na smole
Smole zubożen. i odwod.	0,65	0,01132	—	0,02588	—	0,02588	—	do 230°	9,38	0,00001876	0,0004155
B e n z o l	0,7	—	—	ślady	—	ślady	—				
olej karbolowy	12,4	0,00133	0,000093	0,0133	0,001649	0,0133	0,001649				
" naftalenowy	8,0	0,00149	0,000174	0,0044	0,000352	0,0044	0,000352	do 270°	11,26	0,00006789	0,0024884
" płuczkowy	11,0	0,00279	0,000223	0,00324	0,000324	0,00324	0,000324				
" antracenowy	6,0	0,0041	0,000246	0,0088	0,000264	0,0088	0,000264	do 310°	14,19	0,00007662	0,005647
" chryzenowy	3,0	0,00497	0,000149	0,04002	0,026	0,04002	0,026	Pak	60,6	0,01100496	0,012058
Pozost. z dołu kolumny	65,0	0,02193	0,014254								
Pak			0,015463							0,01116823	0,0196089

nak obawa, że podczas długiego gotowania część chlorków (np. NH_4Cl) może się rozłożyć, ostatecznie zastosowano inną metodę.

Ogrzewano mianowicie olej lub smołę z mieszkanką Eschki (2 części palonej magnezji i 1 część bezwodnej sody) w piecu mufowym podnosząc temperaturę bardzo powoli do 450°C i utrzymując w tej temperaturze przez 20 godzin aż do zupełnego spalania próbki. Produkt spalania rozpuszczano w wodzie i w zakwaszonym kwasem azotowym roztworze wytrącano chlor azotanem srebra odmiareczkując jego nadmiar rodankiem przy użyciu alunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika.

W tej metodzie nie zachodzi obawa straty chloru, ponieważ podczas ogrzewania z sodą wszystkie chlorki powinny przejść w NaCl .

3) Badania smoły, olejów i paku na zawartość żelaza

Mając już obrane metody oznaczania żelaza i chloru, przystąpiono do badań smół podlegających destylacji oraz poszczególnych olejów i paków z trzech istniejących CDS podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Koksochemicznego. Równocześnie przeprowadzono destylację laboratoryjną tych samych smół i badano na zawartość żelaza i chloru poszczególnie frakcje i pak tą drogą otrzymane.

Spośród trzech, wziętych pod uwagę zakładów prowadzących ciągłą destylację smoły, dwa (zwane w dalszym ciągu zakładami A i B) posiadają aparaturę starą, laną z krajowego żeliwa, a jeden zakład C ma urządzenia nowe sprowadzone z zagranicy, także żeliwne.

Oznaczanie żelaza we wszystkich olejach wykazało przede wszystkim ogromną różnicę korozji aparatury nowej w porównaniu do aparatur starych. Zawartość żelaza w olejach zakładu C jest rzędu tysięcznych części procenta zaś zakładów A i B rzędu części setnych procenta. Także ogólna suma zawartości żelaza we wszystkich frakcjach ciągłej destylacji smoły w przeliczeniu na ich wydajność jest większa od pierwotnej ilości żelaza w smole surowej, podczas gdy „ślepe próby“ (destylacja laboratoryjna) nie wykazują przyrostu żelaza. (Raczej wykazują ubytek powodowany stratami przy oznaczaniu).

Wyniki badań ujęte są w trzech tabelach 3, 4 i 5, z których każda odnosi się do jednego zakładu. Porównanie wyników wykazuje także dużą różnicę w ogólnym przyroście żelaza pomiędzy starymi aparaturami do ciągłej destylacji smoły (A i B) a aparaturą nową (C).

W aparaturze A ilość żelaza zwiększyła się prawie dwukrotnie, w aparaturze B — czterokrotnie, podczas gdy w aparaturze C ilość żelaza we wszystkich frakcjach i paku w sumie jest tylko nieznacznie większa od ilości żelaza w smole wyjściowej.

Widać także, że w zakładach A i B największą agresywność wykazują oleje naftalenowy i płuczkowy, zaś w zakładzie C agresywność frakcji zwiększa się równocześnie ze wzrostem temperatury wrzenia.

Po zbadaniu korozji aparatury przez oznaczenie zawartości żelaza w środowiskach korodujących, przystąpiono do badania przyczyn różnicy korozji pomiędzy aparaturą starą a nową. Przyczyn należy szukać tak w środowisku jak w materiale aparatury.

4) Badanie środowiska korodującego

a) Wpływ chloru na korozję.

W smole surowej znajduje się zawsze pewna ilość chloru. Występuje on przeważnie jako chlorek amonu, który pod wpływem wysokiej temperatury rozkłada się z wydzielaniem chlorowodoru przedostającego się do kolumny destylacyjnej i nagrzającego materiał aparatury.

Aby zapobiec przedostawaniu się chloru do aparatury przeprowadza się na niektórych zakładach zobojętnienie smoły za pomocą roztworu sody. Przy dobrze przeprowadzonym zobojętnieniu chlorki powinny przejść w chlorek sodu, który się nie rozkłada i pozostaje w paku.

Sprawdzono skuteczność zobojętniania smoły przez oznaczenie zawartości chloru w smole i w poszczególnych frakcjach destylacji.

Okazało się, że w poszczególnych olejach zakładu C, który przeprowadza zobojętnianie, występują tylko ślady lub ślęczne części procentu chloru, a prawie całkowitą jego ilość ze smoły surowej odnajduje się w paku.

Równolegle przeprowadzone „ślepe próby“ w laboratorium wykazały w poszczególnych frakcjach, odpowiadających mniej więcej frakcjom destylacji ciągłej, zawartość chloru nieco większą (setne części procentu) oraz o wiele mniejszą zawartość chloru w paku (mniej niż połowę chloru zawartego w smole surowej). Ogólna suma chloru we frakcjach i paku nie daje całej jego ilości w smole, co dowodzi, że chlor z rozłożonych chlorków częściowo ulatnia się, a częściowo przechodzi do poszczególnych frakcji.

Zobojętnianie stosuje się również na zakładzie B. Tutaj jednak nie daje ono zadowalających wyników, ponieważ wszystkie oleje zawierają setne części procentu chloru prawie tak, jak w odpowiednich frakcjach destylacji laboratoryjnej tej samej smoły surowej (niezobojętnionej), a w paku pozostaje tylko niewielka jego część.

Tabela wyników dla zakładu B wykazuje, że zsumowana ilość chloru w olejach i paku ciągłej destylacji nie daje ilości chloru w smole wyjściowej. Może tu występować częściowe ulatnianie przy odbiorze olejów, a mogą to być też niedokładności oznaczenia.

Przy uwzględnieniu tych strat tym wyraźniej występuje różnica zawartości chloru w olejach zakładów C i B. Na zakładzie A zobojętniania się nie przeprowadza. Dla wypróbowania ewentualnych efektów przeprowadzono je tam jednocześnie. Tabela wyników tego zakładu wykazuje, że wprawdzie przyrost zawartości żelaza w olejach i paku po zobojętnieniu jest mniejszy niż przed nim, ale chlor prawie w tym samym stopniu się rozkłada i przechodzi do aparatury przed zobojętnieniem jak i po.

Opierając się na powyższych badaniach można stwierdzić, że stopień korozji, a więc ilość żelaza w olejach, idzie w parze z ilością chloru w tych olejach, a więc z jakością zobojętnienia smoły surowej. Musi być jakaś różnica między sposobami zobojętniania smoły na zakładzie A i zakładach B i C, jeśli skuteczność jej w pierwszym przypadku jest niezaprzeczalna, w drugim zaś bardzo wątpliwa.

Ustalenie sposobu zobojętniania smoły na zakładach ciągłej destylacji smoły jest kwestią otwartą.

b) Wpływ składników kwaśnych na korozję

Na korozję aparatury destylacyjnej mogą poza chlorem mieć wpływ także składniki kwaśne (fenole) występujące w olejach. Najwięcej fenoli jest w oleju karbolowym, mniej w oleju naftalenowym i płuczkowym. Tabele wykazują, że korozja w oleju karbolowym jest bardzo mała, wydawałoby się więc, że temperatura jest jeszcze za niska, bo już w wyższej temperaturze, choć przy niższej zawartości składników kwaśnych, korozja występuje najsilniej w olejach naftalenowym i płuczkowym w zakładzie A i B, podczas gdy we frakcjach wyższych, które nie zawierają już składników kwaśnych, korozja maleje.

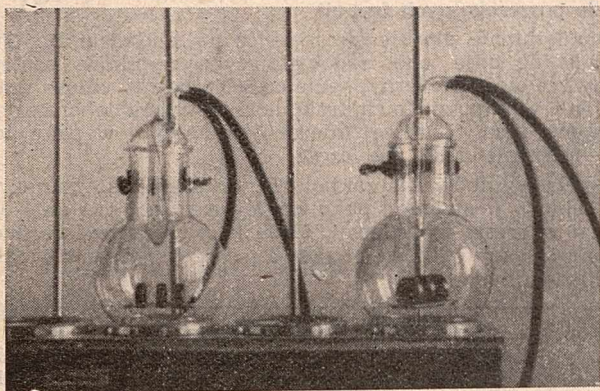
Próbowano z początku wyciągnąć wniosek, że składniki kwaśne wpływają silnie na wzrost korozji. Jednak na zakładzie C, gdzie fenole tak samo występują, korozja rośnie równomiernie i w ogóle jest bardzo nieznaczna. Wcale nie jest największa w olejach płuczkowym i naftalenowym, a raczej podobnie jest związana z obecnością chloru, którego największa ilość na zakładach A i B występuje właśnie w olejach płuczkowym i naftalenowym.

Aby upewnić się o prawdziwości twierdzenia, że zawartość fenoli w olejach nie wpływa w wyraźny sposób na korozję, przeprowadzono próby laboratoryjne badania korozji.

W tym celu przygotowano olej płuczkowy o zawartości składników kwaśnych około 15%, część jego odkwaszono do 8%, a część całkowicie. Otrzymano więc trzy próby tego samego oleju o różnej zawartości składników kwaśnych. Umieszczono w tych olejach próbki najprostszego żeliwa szarego bez odbioru na przeciąg 2 tygodni. Ponieważ nie udało się praktycznie utrzymać temperatury wrzenia oleju przez cały czas, więc grzało się go tylko w przeciągu 8 godzin pracy, a przez resztę czasu olej miał temperaturę otoczenia. W wyniku badania nie otrzymano w ogóle żadnej korozji. Możliwe, że czas przebywania żeliwa w oleju i to dłużej w temperaturze niskiej niż wysokiej, był zbyt krótki na wystąpienie korozji, ale gdyby składniki kwaśne oleju powodowały korozję, to nawet w tak krótkim czasie przynajmniej w najbardziej kwaśnym oleju musiałyby wystąpić jakiekolwiek oznaki nagryzienia.

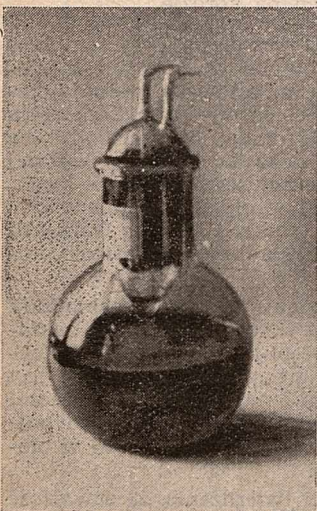
Tym razem do laboratoryjnego badania korozji użyto kolb dwulitrowych z szeroką krótką szyjką ze szkła jenajskiego.

Z takiego samego szkła wykonano dopasowane do szyjki chłodnice grzybkowe (fot. 3 i 4). Jednakowej wielkości krążki żeliwne do badania umieszczono w kolbie na niskim stojaczku wykonanym z pręcika szklanego. Krążki stykały się z dwoma pręcikami stojaczka tylko minimalnymi odcinkami swojej powierzchni bocznej, więc nie zachodziła obawa niedokładnego obliczania powierzchni podlegających korozji.



Fot. 3

Próbki przed badaniem poddano odtłuszczeniu przez gotowanie w roztworze sody. Ten sposób okazał się nieodpowiedni, gdyż soda pozostawiała na powierzchni próbek nie dające się odczyścić plamy. Następne próbki odtłuszczano już w benzolu, który nie rozkłada tłuszczu lecz go rozpuszcza. Kolby z olejem przykrywającym całkowicie próbki umieszczono na łożni elektrycznej i ogrzewano do temperatury wrzenia oleju. Olej grzał się nierównomiernie i kilkakrotnie „przerzucił” unosząc nawet chłodnicę grzybkową całkowicie wypełnioną wodą, a więc stosunkowo ciężką. Zastosowano wobec tego uprzednie odwadnianie oleju.



Fot. 4

Na chłodnicy z przepływającą wodą szybko krystalizował naftalen i co pewien czas spadał do oleju. Powodowało to zaburzenia w cieczy oraz przewracanie się próbek. Wstrzymano więc stały przepływ wody przez chłodnicę, która wobec tego ogrzewała się nieco oparą i naftalen nie krystalizował. Po dwutygodniowym przetrzymaniu w oleju, próbki wyjęto odpowiednimi szczypcami, odmyto przez płukanie w benzolu i zważono. Okazało się, że wszystkie próbki przybrały na wadze zamiast stracić. Przypuszczając, że olej został pochłonięty przez pory żeliwa, gotowano próbki w pirydynie i w benzolu, usiłując uwolnić pory od oleju pod próżnią i choć waga stop-

niowo spadała, była jednak jeszcze większa od wagi początkowej próbek przed korozją.

Trudno przypuszczać, że sprawa ta jest związana z niedokładnym usuwaniem produktów korozji, ponieważ powierzchnia próbek była zupełnie gładka i po oczyszczeniu bibulą nasączoną benzolem nie zostawiała już żadnych śladów na bibule suchej. Zastosowano więc nasycenie próbek olejem na gorąco i płukanie powierzchni w gorącym benzolu aż do uzyskania stałej wagi przed rozpoczęciem badania korozji.

Dalsze badania nad rozwiązaniem kwestii przyrostu wagi próbek są w toku.

5) Badania materiału aparatury

Aparatura do ciągłej destylacji smoły odlewana jest z żeliwa bez odbioru. Do przeprowadzenia porównawczych badań wzięto dwa zapasowe dzwony przeznaczone do wymiany na

połkach dzwonowych, a więc wykonane z tego samego materiału co cała kolumna destylacyjna.

Jeden dzwon pochodził z zakładu C, a więc z aparatury zagranicznej wykazującej małą korozję drugi z zakładu A, a więc z żeliwa krajowego. Przełomy obu dzwonów nie wykazały dużej różnicy, ziarno żeliwa zagranicznego jest nieco grubsze od ziarna żeliwa krajowego, a barwa nieco jaśniejsza. Analiza chemiczna i badania twardości wg Brinella dały wyniki podane w tabeli 6.

Tabela 6

Składnik	Żeliwo A. (krajowe)	Żeliwo C. (zagraniczne)
C	3,56	3,39
P	0,57	1,29
Mn	0,82	0,81
Si	2,21	2,37
Ni	ślady	nikłe ślady
Cr	0,17	0,18
S	0,28	0,077
H _B	166 środek 171 bok	194 środek 182 bok

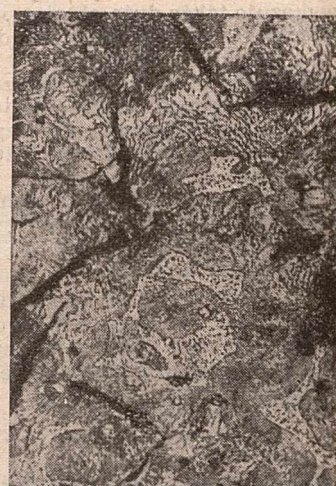
Duża różnica w zawartości siarki i fosforu rzuca się tu w oczy. Zasadniczo żeliwo powinno posiadać ok. 0,1–0,5% fosforu i 0,03–0,08% siarki. Do odlewów cieniściennych (jakimi są właśnie dzwony) stosuje się żeliwo fosforowe zawierające 0,5–1,2% fosforu, który powoduje rzadkość płynności wtopu.

Fosfor w żeliwie występuje jako odporny na korozję eutektyk potrójny Fe-Fe₃P — Fe₃C. Siarka w żeliwie jest zawsze szkodliwą domieszką, a więc na pewno duża jej ilość w żeliwie A wpływa źle na jego jakość. Domieszka chromu w obu żeliwach pochodzi być może ze złomu stalowego, który dodaje się do żeliwiaka i jest o wiele za mała, aby mieć jakikolwiek wpływ na własności przeciwkorozyjne żeliwa.

Badanie mikrograficzne obu żeliw uzupełniło analizę chemiczną. Załączone fotografie (5A i 5C) dają obrazy obu powierzchni wytrawionych 2% roztworem alkoholowym kwasu azotowego w powiększeniu 380-krotnym.



Fot. 5C



Fot. 5A

Obraz żeliwa A nie nasuwa żadnych wątpliwości. Jest to żeliwo szare perlityczne. Perlit jest to eutektoid powstający przy przemianie allotropowej w stanie stałym austenitu czyli roztworu stałego węgla w żelazie przechodzącego w żelazo α poniżej temperatury 910°C. Składa się on z płytek ferrytu (roztwór graniczny węgla w żelazie) i cementytu (związek chemiczny węgla z żelazem Fe₃C) i zawiera w sumie 0,8% węgla.

Czarnymi wężykami lub węzłami zaznaczają się płatki grafitu ułożone w różnych kierunkach, a więc i przecięte pod różnymi kątami.

Dość duże niekształtne pola kropkowane są to potrójne eutektyki fosforowe, o których była wyżej mowa.

Czarne „kropki” to cementyt. Przy większej ilości fosforu „kropki” są bardzo nieznaczne, widać je dopiero przy silniejszym powiększeniu. Dość gęsto porożrzucane na całej po-

wierzchni małe szare plamki — to szkodliwe siarczki. Obraz żeliwa C jest nieco inny. Bez wątpienia jest tu dużo perlitu pasemkowego. Grafit w większej ilości niż w poprzednim żeliwie jest także wyraźnie widoczny.

Jedynie wielka ilość białych pól może podlegać dyskusji. W pierwszej chwili wydaje się, że są to pola cementytu, a więc byłoby to żeliwo połowiczne czyli pstre, w którym cementyt występuje obok grafitu. Twardość żeliwa musiałaby jednak wtedy być ponad $H_B = 300$, a nie jak tu poniżej 200.

Sprawę wyjaśniło przeszlifowanie wytrawionego zglądu i następne wytrawienie powierzchni przez ½-godzinne gotowanie w pikrynianie sodowym, aby otrzymać ewentualnie zabarwienie cementytu na brązowo.

Okazało się, że zabarwił się tylko cementyt zawarty w perlicie, a przy większym powiększeniu ukazały się drobne ciemne kropki na białych nie zabarwionych polach.

ZE ŚWIATA

RÓWNOCZESNE OZNACZANIE FLUORU, WODORU I WĘGLA W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH

N. E. Gielman, M. O. Korszun, Dokł. Ak. N. SSSR, 89, 685 (1953)

Celem pracy było wypracowanie metody umożliwiającej oznaczanie w jednej odwadze zawartości fluoru, wodoru i węgla. Wobec tego, że wydzielanie fluoru w postaci fluorowodoru pociąga za sobą konieczność stosowania platynowej aparatury, ilościowe zaś przeprowadzenie fluoru w czterofluorek krzemu w obecności wodoru okazało się praktycznie niewykonalne, autorzy poszli inną drogą.

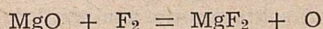
Zasada opracowanej przez nich mikrometody polega na następującym postępowaniu. Substancję spalano w strumieniu tlenu lub powietrza w rurce kwarcowej. Dla oznaczenia węgla i wodoru stosowano ogólnie przyjęte metody, a fluor w momencie rozkładu substancji przeprowadzano w trudnotopliwy nietopny fluorek przez reakcję z tlenkiem metalu. Reakcja ta odbywa się w tymże naczynku kwarcowym, w którym spala się substancję badaną. Różnica wagi naczynka daje ilość fluoru. Ta zasada oznaczania fluoru jednocześnie z wodorem i węglem została po raz pierwszy zastosowana do analizy związków fluorowych. Nową jest tu także możliwość oznaczania fluoru jednocześnie z wodorem, co posiada specjalne znaczenie, gdy zachodzi konieczność stwierdzenia ile wodoru pozostało w związkach perfluorowanych.

Należy podkreślić, że przy takim sposobie analizy, kiedy fluor w chwili wydzielenia z rozkładającej się substancji przechodzi od razu w nietopny związek z metalem, wyklucza się wszelkie błędy powodowane oddziaływaniem fluoru na kwarc i szkło a skutkiem tego i błędy związane z tworzeniem się i hydrolizą czterofluorku krzemu.

Przy wyborze substancji do pochłaniania fluoru uwzględniono fakt, że substancja ta będzie znajdowała się w temperaturze około 1000° . Powinna ona w tej temperaturze w atmosferze tlenu i w obecności węgla i pary wodnej utrzymywać stałą wagę, nie pochłaniać CO_2 i wody. Utworzony fluorek powinien być trudnotopliwy i nietopny.

Badania wykazały, że warunkom tym odpowiada tlenek magnezowy MgO , który topi się przy 2800° a wrze — przy 3600° . Temperatury topności i wrzenia fluorku magnezowego są też dostatecznie wysokie, wynoszą bowiem: 1225° i 2260° . Tlenek magnezowy łatwo otrzymać w stanie czystym, szybko osiąga przy wyżarzaniu stałość wagi i zachowuje tę stałą wagę w obecności spalanych substancji organicznych nie zawierających wodoru.

Pochłanianie fluoru zachodzi wg reakcji:



Przeprowadzenie analizy różni się tym tylko od zwykłego oznaczania węgla i wodoru, że przed spalaniem do kwarcowego naczynka oprócz odważki substancji organicznej wsypuje się 150 — 200 mg tlenku magnezowego. Naczynko zamknięte przyszlifowanym korkiem waży się przed i po spalaniu. Metoda nadaje się do analiz ciał stałych i ciekłych. Sprawdzono ją dla substancji zawierających: C, H, O, N i F stosując odważki od 4,5 do 9 mg.

Całe podłoże stanowi więc eutektyk fosforowy, który rozgraniczając pola metalu (perlitu) utrudnia korozję.

Na różnicę podatności na korozję między aparatami A i C może także wpływać sprawa naskórka odlewniczego.

Każdy odlew bezpośrednio po wykonaniu ma całą powierzchnię utlenioną podczas stygnięcia. Tworzy się dzięki temu tzw. naskórek odlewniczy, który jest bardzo odporny na korozję.

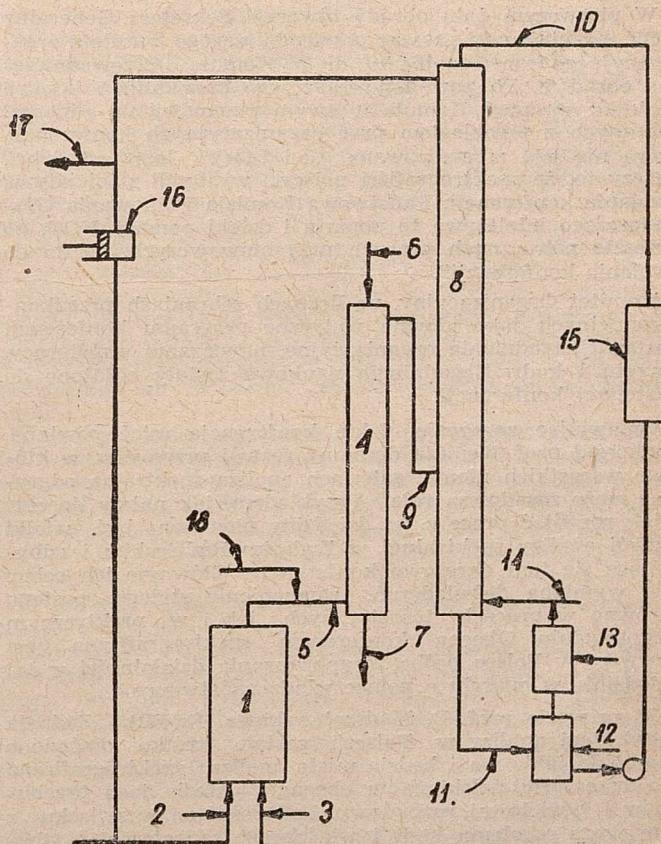
Możliwe, że naskórek odlewniczy istnieje jeszcze na powierzchni wewnętrznej nowej kolumny destylacyjnej na zakładzie C, podczas gdy w starej aparaturze zakładu A i B został już dawno rozpuszczony.

Otrzymano 4.III.53

OTRZYMYWANIE NITRYLU AKRYLOWEGO

Pat. ang. Nr 691.248 z dn. 10.I.50

Zastrzeżona została ulepszona metoda produkcji ciągłej nitrylu akrylowego polegająca na przepuszczaniu acetyleny i cyjanowodoru przez ciekły katalizator. Katalizatorem jest roztwór chlorku miedziowego z chlorkiem lub chlorkami metali alkalicznych lub z chlorkiem amonu. Metoda daje produkt czysty, który może być użyty bezpośrednio do produkcji polimerów i kopolimerów, a wydajność metody w stosunku do acetyleny jest wyższa. Otrzymany w dawniejszych metodach nitrylu akrylowy zawierał winyloacetylen lub dwuwinyloacetylen. Ten ostatni związek jest specjalnie trudny do usunięcia, gdyż tworzy azeotrop z acetylenem. Domieszki te wpływają na obniżenie własności fizycznych ostatecznego produktu otrzymywanego z nitrylu akrylowego. Próbowano usunąć tę trudność, nie osiągnięto jednak pozytywnych rezultatów. Winyloacetylen może być usunięty z powodzeniem przez przeprowadzanie w przeciwnym kierunku do bogatej w acetylen mieszaniny gazów (zawierających winyloacetylen) niezbyt lotnego rozpuszczalnika dla tego ostatniego.



Na załączonym schemacie instalacji pokazano reaktor (1), do którego w punktach (2) i (3) wprowadza się acetylen i cyjanowodór. Reaktor zawiera 20 l roztworu: 41% chloru miedziawego, 21% chloru amonu i 0,5% HCl (procenty wagowe) w temperaturze 70 — 75°C. Acetylen (czystość 90% wag.) dodaje się w ilości 1,660 l/godz., cyjanowodór — w ilości 182 g/godz. Gazy z reaktora przechodzą przez (5) do wieży (4); temperatura ich odpowiada przeciętnej temperaturze panującej u dołu wieży. Woda o temperaturze 2°C wchodzi od góry wieży przez (6) w ilości tak ustalonej, aby wyciek wychodzący przez (7) zawierał około 2% nitrilu akrylowego. Temperatura jego wynosi około 30°C. Pozostała mieszanina gazowa zawierająca pewną ilość winyloacetyleny i bogata w acetylen opuszcza wieżę (4) przy temperaturze 5°C i wchodzi do wieży (8) przez (9). Wyśokość wieży (8) wynosi 4 m, średnica 0,14 m i jest ona wypełniona pierścieniami Raschiga 12 X 12 mm. Przez (10)

wprowadza się olej gazowy nasycony siarką o temperaturze 4°C w ilości 50 l/godz. Roztwór winyloacetyleny wypływający z wieży (8) przez (11) jest odgazowywany przez ogrzanie do temperatury 140 — 150° w zespole (12). Po ochłodzeniu w (13), połowę zawraca się do dołu wieży (8), resztę wycofuje się jako cenny produkt uboczny przez (14). Roztwór z dolnej części (12) po ochłodzeniu do 4°C w chłodnicy (15) jest zawracany do górnej części wieży (8). Aceton wychodzący z górnej części wieży (8) zawraca się do reaktora (1) przez pompę (16). Do tego acetyleny dodaje się świeżego acetyleny w ilości równej sumie acetyleny zużytego w reakcji plus niewielka ilość potrzebna na przedmuchanie dla usunięcia gazów obojętnych wprowadzonych wraz z acetylenem. To przedmuchanie następuje przez (17). Przez przewód (18) można dodawać parę wodną w tym czasie, gdy mieszanina wychodzi z roztworu - katalizatora.

H. S.

KRONIKA

SPRAWOZDANIE Z KONFERENCJI NA TEMAT SPEKTRALNEJ ANALIZY EMISYJNEJ

W dniach 29 i 30 maja br. obradowała w Warszawie w Domu Technika Konferencja na temat spektralnej analizy emisyjnej. W obradach brało udział 155 osób reprezentujących 84 instytucje. Wśród reprezentowanych instytucji znajduje się 13 wyższych uczelni oraz 22 instytucje naukowo-badawcze. Większość z nich zajmuje się zagadnieniami metalurgicznymi. Tematykę chemiczną reprezentowały Instytut Chemii Ogólnej, (którego Zakład Fizyki Technicznej pod kierunkiem mgr J. Świętosławskiej ma wielkie zasługi w rozwoju spektrochemii analitycznej w Polsce i jej zastosowaniu w zagadnieniach chemicznych), Instytut Chemii Stosowanej, Instytut Chemii Nieorganicznej, Instytut Technologii Krzemianów oraz Instytut Przemysłu Gumowego. Ponadto udział w konferencji brali przedstawiciele instytutów o tematyce geochemicznej, tematyce poświęconej zagadnieniom pracy i szeregu innych. Wśród reprezentowanych na konferencji zakładów przemysłowych ogromną większość stanowiły zakłady przemysłu metalowego i maszynowego. Przemysł chemiczny reprezentowały jedynie dwa zakłady.

W pierwszym dniu obrady utworzył Sekretarz Generalny NOT inż. Gajewski prosić przewodniczącego komitetu organizacyjnego konferencji prof. dr W. Kemulę o przewodniczenie obradom. Po powołaniu roboczego prezydium i komisji wnioskowej, prof. Kemula w swym przemówieniu zapoznał zebranych z przebiegiem prac organizacyjnych konferencji, która nie jest zorganizowana „od góry” lecz „od dołu”, znaczy to, że spektrografici polscy... wystąpili z inicjatywą zwołania konferencji. Państwowa Komisja Planowania Gospodarczego inicjatywę tę poparła i dzięki pomocy NOT, po przesłaniu półrocznych pracach przygotowawczych, doszło do zwołania konferencji.

Komitet Organizacyjny, na licznych zebraniach przedkonferencyjnych jako główne wytyczne programu konferencji postawił zagadnienia organizacyjne, nawiązania współpracy, sprzętu i kadr. Zagadnienia naukowe zostały odłożone do następnej konferencji.

Omawiając znaczenie, jakie konferencja mieć powinna, podkreślił prof. Kemula ogromny rozwój przemysłu, w którego wszystkich niemal gałęziach analiza spektralna odgrywać może zasadniczą rolę. Przykładem, jak należy docenić i jak rozwijać prace z tej dziedziny powinien być wielki rozwój analizy spektralnej w Związku Radzieckim i odbywające się tam okresowo konferencje. Głównym ich celem jest wymiana doświadczeń, zapewnienie stałego postępu zarówno w pracach teoretycznych jak i w praktycznym zastosowaniu. Obecna konferencja spektrograficzna jest pierwszą w Polsce próbą zorganizowania działalności w tej dziedzinie w oparciu o pomoc władz państwowych.

W referacie prof. B. Modrzejewskiego (PKPC) „Zadania spektralnej analizy w Polsce” zostało krótko omówione znaczenie jakie ma i będzie miała analiza spektrograficzna dla przemysłu polskiego w obecnym okresie jego przebudowy i żywiołowej rozbudowy. Podkreślił on w związku z tym wagę szkolenia kadr i właściwego zaopatrzenia laboratoriów.

Dyr. inż. J. Wechsberg (Centr. Zarz. Przem. Met. Nieżelaznych) w swym referacie pt. „Czego żąda przemysł od analizy spektralnej”, nawiązując do swej wypowiedzi na naradzie modernizacji metod analitycznych wskazał na postępy w dziedzinie analizy fizykochemicznej na odcinku przemysłu metali nieżelaznych oraz wykazał, omówione szczegółowo w następnych referatach, bolączki laboratoriów spektralnych.

Referat mgr Z. Czajkówny (Instytut Odlewnictwa) pt. „Obecny stan spektrografii w Polsce” był referatem sprawozdawczym i podawał wyniki przeprowadzonych ankiet. Interesujące dane statystyczne przytoczone w tym referacie obejmowały przegląd ilości spektrografów z podziałem na typy, rodzaj produkcji oraz rozmieszczenie w ośrodkach krajowych. W przemyśle znajduje się 13% aparatów, w instytutach naukowo-badawczych — 17%, na uczelniach wyższych — 70%. W dalszym ciągu zostały omówione ważniejsze osiągnięcia ośrodków spektrograficznych w Polsce. Przykładem zorganizowania współpracy wyższych uczelni, instytutów i przemysłu są stałe odbywające się od półtora roku konwersatoria spektralne w Zakł. Chemii Nieorg. U. W.

Serię referatów o charakterze zaopatrzeniowym rozpoczął referat prof. T. Gutkowskiego (Zakład Optyki Inst. Mechaniki Precyzyjnej) pt. „Możliwości produkcji aparatury spektralnej w kraju”. Omawiając ogólne założenia projektowania i budowy spektrografów, staloskopów oraz niektórych urządzeń pomocniczych, jak mikrofotometri, spektroprojektorów, wykazał, że w Zakładzie Optyki I.M.P. istnieją realne możliwości wykonania prototypów większości aparatów szklanych. Aparatura kwarcowa nie może być narazie produkowana ze względu na brak krajowego surowca. Zespół fachowców, którym dysponuje Zakład Optyki, jest gwarancją, że postawione zagadnienie będzie wykonane. Przy realizacji prototypów konieczna jest oczywiście ścisła współpraca z użytkownikami.

W referacie mgr inż. J. Gałązki (Zakł. Technologii Lotn. P. W.) pt. „Zaopatrzenie laboratoriów spektrograficznych” zostały szeroko przedstawione braki w wyposażeniu, wskazano na szereg konkretnych możliwości rozwiązania tego problemu na drodze importu, a przede wszystkim produkcji krajowej. Uzupełnienie niekompletnej aparatury istniejącej, zaopatrzenie nowopowstających pracowni i stały rozwój wszystkich placówek wymaga planowego zorganizowania i kontroli nadrzędnej jednostki, która by współdziałała z zainteresowanymi zakładami i władzami państwowymi. Do najważniejszych braków w zaopatrzeniu należy zaliczyć niewystarczającą ilość generatorów iskry, stabilizatorów napięcia, zegarów automatycznych, prostych obrabiarek do elektrod, filtrów i sektorów do analizy ilościowej oraz brak odpowiedniego materiału fotograficznego. Większość tych trudności powinna być rozwiązana przez uruchomienie produkcji w kraju. Produkowane w kraju elektrody węglowe mogą w zupełności zaspokoić potrzeby krajowe. Dla zapewnienia stałego postępu bardzo istotne jest planowe zorganizowanie importu książek i czasopism zagranicznych. Dużym osiągnięciem byłoby ponadto wydawanie stałego biuletynu spektrograficznego umieszczającego ważniejsze artykuły i prace własne oraz przegląd literatury.

W referacie pt. „Produkcja i analiza wzorców spektralnych” mgr inż. J. Minczewskiego (Instytut Chemii Ogólnej) została poruszona jedna z największych bolączek laboratoriów, jaką jest brak wzorców. W obecnym stadium należy jak najprędzej przystąpić do ustalenia asortymentu wzorców, wytypowania laboratoriów odlewniczych oraz laboratoriów analizujących wykonane wzorce. Analiza ich, niejednokrotnie bardzo trudna do wykonania, musi być prowadzona przez doświadczonych analityków. Po starannym opracowaniu metody produkcji i analizy wzorców winny być znormalizowane. Zagadnieniami tymi, jak również racjonalną gospodarką wzorcami, powinna zająć się specjalnie powołana komisja do spraw analizy spektralnej.

Drugi dzień obrad konferencji rozpoczął referat mgr inż. W. Klimeckiego (Instytut Metalurgii im. Staszica) pt. „Współpraca ośrodków naukowych z przemysłem”. Szczegółowe omówienie typów wzorców wyprodukowanych w Instytucie Metalurgii i trudności związanych z ich stosowaniem pozwoliło na wykazanie, że mamy tu typowe zagadnienie, które powinno być rozwiązane wspólnie w ramach współpracy wyższych uczelni i instytutów. Rozwój i postęp jest w dużym stopniu uzależniony od organizacji tej współpracy. Przeprowadzenie rozdziału tematyki naukowej pomiędzy wyższymi uczelniami a instytutami jest trudne i odpowiedzialne. Instytuty będą zawsze zainteresowane w tematyce naukowej, jednak przerasta ona często ich możliwości wykonawcze, choćby ze względu na jej wielokierunkowy charakter. Poznawanie zagadnień teoretycznych powinno być główną dziedziną pracy wyższych uczelni, zaś doświadczenie i umiejętności analityczne sił naukowych powinny być wykorzystywane w ramach indywidualnych prac zleconych.

Głównym ogniwem współpracy w zakresie analiz spektralnych winna być komisja do spraw analizy spektralnej, która rozpatrywałaby i kierowała zapotrzebowaniami przemysłu oraz oceniała celowość i pilność wysuniętego tematu oraz ustalała przybliżony czasokres i potrzebne środki materialne na jego opracowanie. Powołanie takiej komisji pozwoli na radykalne usunięcie dotychczasowych niedociągnięć, wpłynie na wydajność pracy i zwiększy specjalizację laboratoriów spektrograficznych.

Referat mgr J. Świętosławskiej (Instytut Chemii Ogólnej) pt. „Zadania szkoleniowe w zakresie spektralnej analizy emisyjnej” sprecyzował problem szkolenia na wszystkich szczeblach, poczynając od opanowania praktycznych podstaw metody, a kończąc na pogłębianiu wiadomości teoretycznych, doskonaleniu stosowanych metod, krytycznego stosunku do własnych osiągnięć i w wyniku końcowym zapewnienia rozwoju danej gałęzi wiedzy w oparciu o pracę myśli twórczej. Celem szkolenia powinno być wszechstronne i właściwe zastosowanie analizy spektralnej, całkowite wykorzystanie aparatury, celowe spożytkowanie literatury oraz nieustanny rozwój i specjalizacja wszystkich pracowników spektralnych.

Dotychczas stosowane metody szkoleniowe poświęcone analizie spektralnej ograniczyły się do jednego wykładu i ćwiczeń specjalnych, prowadzonych przez Katedrę Chemii Nieorganicznej U.M.C.S., nielicznych ćwiczeń w ramach zajęć kursu magisterskiego studentów chemii i fizyki, praktyk indywidualnych na wyższych uczelniach i w instytutach, praktyk wakacyjnych i nielicznych w stosunku do potrzeb kursów specjalnych. Szczegółowa analiza zalet i wad wszystkich tych form szkolenia doprowadziła do sformułowania następujących zadań i metod:

1. Rokrocznie należy organizować kursy dla niezaawansowanych pracowników.
2. Laboratoria o wyraźnej specjalizacji winny szkolić jedynie zaawansowanych pracowników na praktykach indywidualnych.
3. Dla sił pomocniczych — laborantów — muszą być zorganizowane kursy zapoznające z podstawową techniką prac.
4. Na wyższych uczelniach powinny być prowadzone prace metodyczne na najwyższym poziomie. Analiza spektralna winna być wprowadzona jako kierunek specjalizacji, szczególnie na studiach chemicznych.
5. Konwersatoria i seminaria spektralne powinny być ośrodkami pogłębiania wykształcenia pracowników naukowych, którzy muszą brać w nich czynny udział. Okresowo powinny być organizowane ogólnokrajowe konferencje naukowe o tematyce spektralnej.
6. Zaawansowani pracownicy winni być delegowani na praktyki i zjazdy do krajów zaprzyjaźnionych.

7. Powinna powstać stała komisja nadzorująca i organizująca wszelkie formy szkolenia, troszcząca się o należyte wykorzystanie literatury spektralnej oraz o nowe wydawnictwa w tej dziedzinie.

Mgr A. Hulanicki (Katedra Chemii Nieorganicznej U. W.) wygłosił referat pt. „Uporządkowanie słownictwa spektralnego” nawiązując do częstych dyskusji terminologicznych, które miały miejsce na konwersatoriach spektralnych w Z. Ch. N. U. W. Uporządkowanie słownictwa technicznego i naukowego w dziedzinie spektrochemii jest sprawą pilną wobec perspektyw rozwojowych tej dziedziny w Polsce. Prace te winny być powierzone komisji, która w swej pracy musi się oprzeć na wypowiedziach jak najszerszego grona fachowców, spektrochemików i specjalistów językoznawców oraz na porozumieniu z komisjami słownictwa innych dziedzin, jak również pozostać w kontakcie z PAN, PKN, PWT, PTCh i PTF. Zadaniem tej komisji winno być opracowanie słownika, obejmującego poprawny termin polski, odpowiedniki obcojęzyczne i ścisłą jednoznaczność definicji pojęcia. Ze względu na pokrewny charakter innych gałęzi spektrochemii, prace terminologiczne winny objąć wszystkie dziedziny.

Ożywiona dyskusja, która przebiegała po każdej z trzech grup referatów, oświadczyła o dużym zainteresowaniu poruszonymi tematami. Właściwy procent rozdziału aparatury był szeroko rozważany przez wielu przedstawicieli uczelni, przemysłu i instytutów naukowych. Pewne nieporozumienie wniosła duża ilość aparatury znajdująca się na wyższych uczelniach, w przeciwieństwie do przemysłu i instytutów naukowych. Tłumaczy się to tym, że część jej jest stosowana w pracach z dziedziny analizy absorpcyjnej, Ramanowskiej oraz do prac teoretycznych, w których przemysł nie jest bezpośrednio zainteresowany. Mimo tego dyskutanci stanęli na stanowisku, że właściwy rozdział aparatury winien być sprawdzony, a część pilnych zagadnień przekazana przez przemysł do wykonania uczelniom. Koordynacja prac wszystkich ośrodków jest istotna dla rozwoju spektrografii i winna być wprowadzona jak najprędzej na szeroką skalę.

Odbicie w dyskusji znalazł również brak wzorców, zarówno do analizy metali jak i substancji niemetalicznych, rud i surowców przemysłu ceramicznego. Wśród produkowanych w przyszłości wzorców winny się znaleźć wzorce pomocnicze, których produkcja i analiza są prostsze; dokładność wykonywanych analiz nie potrzebuje być duża. Interesujące dane dotyczące wzorców zostały podane odnośnie wzorców produkowanych w CSR.

Wiele głosów w dyskusji padło w „obronie” rzekomo niedocenianej analizy spektralnej rud, surowców niemetalicznych a nawet materiałów biologicznych, które to dziedziny posiadają duże znaczenie dla gospodarki narodowej.

Odnosnie racjonalnego szkolenia fachowców przedstawiciele przemysłu wysunęli szereg propozycji uruchomienia kursów. Aby ułatwić szkolenie na niższych szczeblach pożądanym byłoby uruchomienie produkcji szklanych spektrografów niskiej jakości. W dyskusji poruszono również sprawę utworzenia czasopisma fachowego o charakterze znanego miesięcznika „Zawodskája Laboratoria”.

Większość mówców podkreślała konieczność utworzenia komisji lub zrzeszenia, które by centralnie koordynowało i kierowało wszelkimi pracami z dziedziny spektrochemii za przykładem Komisji do Spraw Spektroskopii w Związku Radzieckim lub Zrzeszenia Spektrografistów w Czechosłowacji.

Z zadowoleniem wysłuchano szeregu głosów, które były zapowiedzią wydania polskich oraz tłumaczonych podręczników analizy spektralnej, rychłego wypuszczenia przez przemysł serii polskich staloskopów, poprawy jakości polskich węgli spektralnych oraz perspektyw produkowania w kraju odczynników spektralnie czystych i kwarcowych przyrządów.

W wyniku dwudniowych obrad została uchwalona następująca rezolucja:

„Zebrani na Pierwszej Konferencji Naukowo-Technicznej poświęconej Spektralnej Analizie Emisyjnej zwołanej przez Naczelną Organizację Techniczną z inicjatywy PKPG przedstawiciele polskich ośrodków spektrograficznych: przemysłu, instytutów naukowo-badawczych i wyższych uczelni stwierdzają, że w dobie intensywnego rozbudowy polskiego przemysłu hutniczego i maszynowego w ramach planu 6-letniego i zbliżającego się nowego planu 5-letniego, placówki analizy spektrograficznej mają do spełnienia olbrzymie zadanie zmierzające do zabezpieczenia nale-

żytej kontroli analitycznej surowców i produktów tego przemysłu. Przede wszystkim analiza spektrograficzna może zapewnić prawidłową kontrolę procesów metalurgicznych wielkich zakładów przemysłowych jak: Nowej Huty, hut Częstochowy i Warszawy, szybkie sprawdzanie surowców dla Fabryki Samochodów Osobowych na Żeraniu, Fabryki Samochodów Ciężarowych w Lublinie, Ursusa i wielu innych. Najpełniejsze wykorzystanie wszelkich surowców a szczególnie bogactw mineralnych naszego kraju może być spełnione przy szerokim zastosowaniu analizy spektrograficznej w poszukiwaniach geochemicznych.

Racjonalnie zaplanowana i dobrze wyposażona sieć czynnych laboratoriów spektralnej analizy emisyjnej usunie cały szereg istniejących niedociągnięć i zahamowań w kontroli technicznej tych gałęzi przemysłu, doprowadzi do właściwej oceny jakości surowca i produktu z punktu widzenia nowoczesnej techniki.

Szerokie zastosowanie najnowszych zdobyczy naukowych z dziedziny analizy spektrochemicznej w przemyśle krajowym prowadzi do realizacji postępu technicznego, do usprawnienia stosowanych, często przestarzałych metod analitycznych, które odgrywają dominującą rolę przy kontroli produkcji wielu gałęzi przemysłu socjalistycznego.

Realizując wskazania zawarte w przemówieniu Prezesa Rady Ministrów Bolesława Bieruta na VII Plenum KC PZPR w oparciu o bogate doświadczenia Związku Radzieckiego należy dążyć do wprowadzenia najnowszych przodujących metod analizy spektralnej wszędzie tam, gdzie zastosowanie ich może przyspieszyć i ulepszyć kontrolę procesów produkcyjnych.

POLSKI ATLAS WIDMA ŻELAZA

W związku z podsumowaniem osiągnięć polskich spektroanalityków na Konferencji Spektralnej Analizy Emisyjnej chcielibyśmy, jako użytkownicy, pokrótce scharakteryzować atlas widma żelaza, który stanowi ważną pozycję w naszym ubiegłym dotychczas dorobku wydawniczym.

Atlas widma żelaza został opracowany i wykonany przez Pracownię Spektrograficzną Zakładu Technologii Lotnictwa Politechniki Warszawskiej w 1951 r. Atlas składa się z 13 plansz obejmujących widmo żelaza wzbudzonego do świecenia w łuku prądu zmiennego ($U = 220 \text{ Volt}$, $i = 4 \text{ amp.}$) w zakresie długości fal od 2240 Å do 4680 Å . Atlas jest najdogodniejszy do odczytywania widm wykonanych na spektrografach kwarcowych o średniej dyspersji, do których należy spektrograf radziecki ISP-22, najpopularniejszy w naszych laboratoriach. Atlas, który stanowi obraz negatywowego widma, wykonany jest w sposób bardzo kontrastowy. Widmo żelaza w miarę bogate w linie jest wyraziste i pozbawione utrudniającego odczytu tła.

Jako analityczne oznaczono linie ostatnie padające, przy każdej linii — linie przeszkadzające. Należy podkreślić, że wyszczególnienie tych linii jest ważną zaletą atlasu. Ze względu na niezbyt dużą liczbę podanych linii ostatnich, mniejszą od liczby linii w atlasie Kalinina i współpracowników, większą zaś od liczby tych linii w atlasie Gösslera, atlas jest łatwy w użyciu nawet dla początkującego spektroanalityka. Wobec jednak małego stosunkowo zakresu

widma objętego przez atlas (2240 do 4680 Å) zdarza się niekiedy konieczność identyfikacji pierwiastka za pośrednictwem tylko jednej linii (gdy inne linie zaznaczone w atlasie są słabe, a mocniejsze leżą poza zakresem objętym przez atlas). Trzeba wtedy korzystać z atlasu bogatszego w linie analityczne, np. atlasu Kalinina. W związku z tym przy następnych wydaniach i atlasach innych widm, na które czekają wszystkie pracownie, należałoby rozszerzyć zakres objętego przez atlas widma i może nieco powiększyć liczbę linii ostatnich. Ważne to jest szczególnie dla tych pracowni, które mają do dyspozycji tylko jeden atlas.

Atlas wykonany przez Zakład Technologii Lotnictwa P. W. oddaje od dwu lat ogromne usługi w codziennej pracy laboratoriów spektralnych wykonujących bieżące analizy jakościowe różnorodnych próbek. Atlas jest dzięki dużej kontrastowości obrazu i nieprzeładowaniu w szczegóły łatwo czytelny i nie męczący wzrok. Najważniejszą zaletą atlasu jest bardzo staranne wykonanie i brak błędów, na co należy położyć szczególnie mocny nacisk. Z zadowoleniem dowiadujemy się, że Zakład Technologii Lotnictwa nie poprzestał na tej jednej pracy i korzystając z nabytego doświadczenia przygotowuje nowy atlas, tym razem widma żelaza wzbudzonego na drodze wyładowań iskrowych.

Zakład Fizyki Technicznej — Instytut Chemii Ogólnej
Zakład Fizyko-Chemiczny — Inst. Technologii Krzemianów

KRONIKA PRZEMYSŁU GUMOWEGO

Uchwałą Rady Ministrów z dnia 17 stycznia 1953 r. Centralne Laboratorium Przemysłu Gumowego zostało przekształcone na „Instytut Przemysłu Gumowego”.

Zadaniem Instytutu jest prowadzenie prac naukowo-badawczych mających na celu rozwój techniki przemysłu gumowego, a w szczególności:

- 1) Organizowanie i prowadzenie prac naukowo-badawczych dla stworzenia podstaw zarówno teoretycznych jak i praktycznych dla nowych działów produkcji lub nowych metod wytwarzania i organizacji pracy.
- 2) Śledzenie postępu technicznego i naukowego oraz udzielanie opinii w sprawach związanych z postępowaniem wiedzy i techniki.
- 3) Udoskonalenie i usprawnienie metod już stosowanych w przemyśle.
- 4) Inicjowanie nowych działów produkcji i współpraca przy ich organizowaniu.
- 5) Przeprowadzanie ekspertyz, zleconych prac technicznych i naukowo-badawczych.
- 6) Kształcenie przyszłych naukowców dla potrzeb własnych i innych instytutów naukowych oraz kształcenie personelu przemysłu w zakresie nowych metod lub nowych gałęzi przemysłu, nie uwzględnionych w programie szkolnictwa.
- 7) Współdziałanie w pracach zbiorowych, organizowanych przez inne instytuty i pracownie szkół wyższych i innych ośrodków badawczych w celu rozwiązania bardziej złożonych zagadnień.
- 8) Nawiązywanie i utrzymywanie łączności z odpowiednimi instytucjami i organizacjami za granicą.
- 9) Prowadzenie dokumentacji i informacji naukowej i naukowo-technicznej.

A. O.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Dyrektor Instytutu Badań im. A.N. Bacha, członek Akademii Nauk ZSRR, A.I. Oparin w wywiadzie udzielonym korespondentowi „Prawdy” stwierdził, że Instytut poświęca wiele uwagi badaniom fermentów przyspieszających procesy chemiczne w organizmach żywych. W latach ostatnich kolektyw Instytutu przeprowadzał w swych pracowniach szereg badań związanych z polepszeniem procesów technologicznych i podwyższeniem jakości produktów spożywczych. Laboratorium Instytutu zajmujące się badaniem witamin zbadało w ostatnich latach krajowe surowce roślinne i zwierzęce przydatne do produkcji witamin. Opracowano oryginalną metodę otrzymywania witaminy A z wątroby ryb i ssaków morskich. Metoda ta została już zastosowana w przemyśle. Specjalne znaczenie mają ostatnie prace tego laboratorium — opracowanie metody otrzymywania witaminy B₁₂ z odpadków fermentacyjnych produkcji penicyliny i innych antybiotyków. Równocześnie rozpoczęto pró-

by kliniczne stosowania witaminy B₁₂ przeciw anemii żłodziwej.

* * *

W okresie obecnego planu 5-letniego (1951—55) przemysł farmaceutyczny w Rumunii w oparciu o pomoc ZSRR i swoje instytuty naukowo-badawcze produkuje już więcej niż 350 artykułów dotychczas importowanych. Po raz pierwszy ma być produkowany DDT i około 30 innych preparatów syntetycznych, w liczbie których: witamina B₁, witamina PP i progesteron. Dwa instytuty przygotowują specjalne zastrzyki i serum. Od r. 1950 produkuje się kwas salicylowy i jego pochodne np. kwas acetosalicylowy, a ostatnio nawet w takiej ilości, że produkty te są przedmiotem eksportu. Na wielką skalę produkowane są preparaty rtęciowe, jak sublimat, kalomel i tlenek rtęciowy. Rozpoczęto również produkcję sulfamidów, chloraminy i sach-



ryny. Sulfatiazol produkowany jest od r. 1951, a wypracowano również metodę otrzymywania fityny i fosforanu magnezu z otrąb pszennych. Rozpoczęto niedawno produkcję insuliny, której jakość nie ustępuje zagranicznej. Produkuje się adrenalinę, eter i katgut (ten ostatni na eksport). Bardzo rozbudowany jest przemysł leków otrzymywanych z roślin lekáarskich jak beladonna, digitalis itp. Dla maksymalnego wyzyskania bazy surowcowej zwierzęcej i roślinnej utworzono nad Morzem Czarnym stację badawczą fauny i flory morskiej. Specjalnie bada się otrzymywanie witamin z ryb morskich i jodu z wodorostów.

* * *

Badania wykazały, że dodanie środków powierzchniowo czynnych przy produkcji nawozów sztucznych wpływa na przyspieszenie samego procesu, a nawóz staje się bardziej drobnoziarnisty i nie kawi się. Przeprowadzono badania laboratoryjne dla określenia wpływu różnych środków powierzchniowo czynnych na nawozy o bardzo różnej zawartości azotu, potasu i fosforu. Najlepsze rezultaty przy stosunkowo niskich kosztach otrzymano przy stosowaniu substancji powierzchniowo czynnych typu alkiloarylowych związków sulfonowych.

* * *

Osiągnięciem nazywa fachowa prasa chemiczna umożliwienie operowania tak aktywnym pierwiastkiem jak sód w bardziej dogodnych warunkach. Uzyskuje się to przez osadzenie cienkiej („atomowej“) powłoki sodu na ciałach stałych obojętnych, jak soda kalcynowana, NaCl, tlenek glinu. Osadzenie odbywa się przez mieszanie stopionego sodu z dowolnym obojętnym ciałem stałym. Operację przeprowadza się w stalowych naczyniach w atmosferze azotu. W temperaturze 100—200°C sód z łatwością pokrywa suche gorące powierzchnie ciał stałych. Te obojętne nośniki posiadają różną zdolność utrzymywania na powierzchni sodu. Sól kuchenna może być nośnikiem dla 2—10% Na, tlenki glinu — dla 20—25%, a węgiel koloidalny — powyżej 30%. Sód w tej postaci jest bardzo aktywny w takich reakcjach, jak redukcja soli lub tlenków innych metali do metalu w postaci drobnoziarnistej lub koloidalnej, rafinacja węglowodorów, oczyszczanie eteru, produkcja wodoru sodu o wielkości cząsteczek poniżej 10 mikronów.

* * *

Produkcja hydrazyny (stosowanej w produkcji hydrazynu kwasu izonikotynowego, tiosemikarbazonów, środków niszczących chwasty, a także używanej jako silny środek redukcyjny) jest dotychczas droga. Pewne możliwości przemysłowe ma metoda polegająca na wyładowaniach elektrycznych w atmosferze amoniaku, jakkolwiek wydajność procesu jest niska. Przy studiowaniu mechanizmu tej reakcji odkryto, że jeśli w szklanej rurce stanowiącej reaktor umieścić pręt platynowy, wydajność hydrazyny w pobliżu pręta wzrasta. Najwidoczniej platyna jest tu katalizatorem usuwającym wodór, który przyczynia się do rozkładu utworzonej hydrazyny. Następnym krokiem w badaniach było wyłożenie całej wewnętrznej powierzchni rury reakcyjnej platyną. Wydajność wzrosła czterokrotnie. Surowiec — amoniak — jest tani i łatwo dostępny. Aby proces był ekonomiczny, należy jeszcze opracować metodę wydzielenia gotowego produktu z mieszaniny z azotem, wodorem i nieprzereagowanym amoniakiem. Istnieją widoki na pomyślne rozwiązanie tego zagadnienia przez kombinowane działanie wysokiej temperatury i katalizatorów.

* * *

Opatentowano ulepszony sposób otrzymywania hydrazyny z mocznika. Ogrzewanie mocznika i alkalicznego roztworu podchlorynu dawało bardzo małą wydajność, ale w obecności soli manganowej wydajność wzrastała. Optymalnym okazał się roztwór podchlorynu o zawartości 5% aktywnego chloru. Dalsze podwyższanie stężenia chloru wpływa na stopniowe zmniejszenie wydajności hydrazyny. Temperatura nie odgrywa roli zasadniczej ale reakcja zachodzi lepiej poniżej 0°C. Dla podwyższenia wydajności w charakterze środka absorbującego uwolniony z mocznika amoniak stosowano żelatynę o stężeniu 0,3 — 0,6%.

* * *

Chemiczna prasa zwraca uwagę na fakt, że wiele związków chemicznych może oddziaływać szkodliwie na wzrok ludzki nie bezpośrednio lecz poprzez wpływ

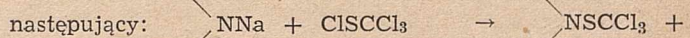
ogólny na cały organizm. Związki te mogą działać na nerw wzrokowy, siatkówkę lub naczynia krwionośne oka. Zaburzenia takie często przejawiają się na razie mętnością obrazu i zacieśnieniem pola widzenia. Do specjalnie szkodliwych związków należą tu: nitrobenzen, dwusiarczek węgla, metanol, związki arsenowodoru, preparaty rtęciowe, ołów, nikotyna i niektóre leki, jak chinina, salicylany i santonina. Ochronę stanowi tutaj zabezpieczenie przed przenikaniem tych związków do organizmu. Zależnie więc od natury związku i od sposobu, w jaki może on zaatakować organizm, ochrona musi polegać na maskach względnie ubraniach ochronnych, czy na higienie osobistej. W większości wypadków zaburzenia wzrokowe stanowią tylko przejaw ogólnego zaatakowania organizmu. Podkreśla się znaczenie przekonania robotnika o konieczności korzystania z wszelkich przyrządów ochronnych przewidzianych dla jego bezpieczeństwa, jak również obznajmienia go z tym niebezpieczeństwem oraz z metodami jego unikania. Kompletnie bezpieczeństwo zapewnić może tylko indywidualna współpraca zainteresowanych robotników.

* * *

Za najlepsze powłoki ochronne dla rurociągów stalowych w ziemi lub zanurzonych w wodzie uznaje się ogólnie smołę z węgla kamiennego i bituminy. Często spotyka się twierdzenie, że smoła absorbuje mniej wody niż bituminy. Co prawda z ogłoszonych cyfr wynika, że waga smoły zanurzonej w wodzie rzeczywiście wzrasta w mniejszym stopniu niż waga bituminów. Nie można jednak zapominać, że woda wymywa ze smoły pewne rozpuszczalne składniki, wobec czego cyfry rzekomej absorpcji wody przez smołę są na ogół nieścisłe. Twierdzenie, że smoła lepiej niż bituminy przylega do powierzchni stalowych, może być słuszne dla powierzchni niedostatecznie oczyszczonych. Jednak dla czystej i suchej powierzchni bardzo jest trudno stwierdzić różnicę adhezji obu typów powłok. Nie ulega natomiast wątpliwości, że powłoki ze smoły są mniej rozpuszczalne w olejach naftowych. Wobec tego wszędzie tam, gdzie może występować ropa naftowa, należy unikać powłok bituminowych łatwo w niej rozpuszczalnych. Powłoki bituminowe są jednak mniej kruche i bardziej odporne na uderzenia niż powłoki ze smoły o podobnych punktach topliwości. Tam, gdzie rury powlekane są warstwą ochronną w miejscu montażu, sprawa kruchości nie ma znaczenia zasadniczego. Jeżeli jednak w fabryce przygotowuje się rury powlekane — lepiej oddać pierwszeństwo mniej kruchym powłokom bituminowym. Rozstrzygająca zresztą jest zwykle kwestia ceny smoły czy bituminów.

* * *

Przez reakcję soli sodowych amidów lub imidów z ClSCCl_3 można w łatwy sposób i z dobrą wydajnością otrzymywać bezbarwne i pozbawione zapachu substancje stanowiące doskonałe fungicydy. Reakcja przebiega w sposób



Zwłaszcza produkt otrzymany przez działanie ClSCCl_3 na czterohydroftalimid daje produkt, który posiada wszelkie dane do zastosowania w rolnictwie.

* * *

Nowy aparat ultradźwiękowy Ultra-Viscon przeznaczony jest do wzmoczenia precyzji kontroli jakości produktów chemicznych, zwłaszcza tworzyw sztucznych i petrochemikali. Konstruktorzy twierdzą, że aparat ten jest jedynym przyrządem, który mierzy momentalnie w sposób ciągły lepkość cieczy dzięki zastosowaniu fal dźwiękowych o bardzo wysokich częstotliwościach. Pomiar, który wymagał dotychczas ok. 45 min. (na pobranie próbek i oznaczenie), za pomocą aparatu Ultra-Viscon można przeprowadzić w ciągu ułamka sekundy. Ponieważ liczne cieczce przemysłowe (np. w przemyśle tworzyw czy włókien sztucznych) ulegają stałym zmianom w ciągu cyklu produkcyjnego, metody pomiarów, które polegały na pobieraniu próbek, nie dawały gwarancji, że próbki pobierane były we właściwym czasie. Nowy aparat może być stosowany w reaktorach pod wysokim ciśnieniem i w próżni, w zakresie temperatur od — 130 do + 345°C, tj. umożliwia pomiary, których dotąd nie można było przeprowadzać. Prócz stosowania w przemyśle może on być również stosowany w medycynie do badania zaburzeń w obiegu krwi oraz chorób, przy których czas koagulacji krwi stanowi wskaźnik diagnostyczny.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BALASIŃSKI T.: Podstawy wykończalnictwa tkanin. 1953, s. 166, zł 7.—
- BOCZKOWSKI D., SIECH R., ANTONIAK M.: Odpadki w tkalni wełny i ich wykorzystanie. 1953, s. 66, zł 4.50
- BORMAN H., MAJCHERT - Planeta N., Perec M.: BORMAN H., MAJCHERT - PLANETA N., PEREC M.: Pokrycia galwaniczne. 1953, s. 171, zł 11.70
- BOŚAKIRSKI M.: Roboty szklarskie. 1953, s. 84, zł 5.—
- Chemiczna obróbka włókien. Tom. I — Surowce, pranie, klejenie i bielenie. Praca zbiorowa. 1953, s. 204, zł 25.— (w oprowie)
- DOBRZAŃSKI T.: Rysunek techniczny. Wydanie czwarte uzupełnione. 1953, s. 168, zł 9.—
- GRZEGORZEWICZ J.: Podział tusz zwierząt rzeźnych. 1953, s. 88, zł 6.30
- HOBLER T.: Ruch ciepła i wymienniki. 1953, s. 536, zł 57.— (w oprowie)
- HUPERT S.: Połączenia spawane konstrukcji stalowych w budownictwie. 1953, s. 175, zł 17.—
- JABŁOŃSKI S.: Mały poradnik hartownika. 1953, s. 259, zł 17.20 (w oprowie)
- JASIONOWICZ W., HRYNIEWICZ J., NOŻYCKOWSKI J.: Klejenie osnów. 1953, s. 333, zł 21.50
- KARLIC S.: Maszyny i urządzenia wyciągowe w kopalnictwie naftowym. 1953, s. 272, zł 28.10 (w oprowie)
- KLIMCZYK W.: Odlewanie wlewków stalowych. 1953, s. 214, zł 22.50 (w oprowie)
- KOWALCZYK S.: Tolerancje i pasowania w budowie maszyn. 1953, s. 128 zł 12.50 (w oprowie)
- KRZYWICKI E.: Technologia garbarska. Część 1. Skóry surowe, warsztat mokry, garbowanie roślinne. 1953, s. 372, zł 18.30 (w oprowie)
- LEWICKI M.: Zagadnienia chemii w pożarnictwie. 1953, s. 95, zł 6.60
- MAKIEWICZ S.: Narzynki. Konstrukcja. 1953, s. 68, zł 5.—
- MAZANEK T.: Obsługa pieca martenowskiego. 1953, s. 104, zł 6.70
- MOSZYŃSKI W.: Wytrzymałość zmęczeniowa części maszynowych. 1953, s. 279, zł 24.60 (w oprowie)
- PANFIŁOW M. I.: Szybkościowe wytapianie stali w piecach martenowskich. Tłum. z ros. K. Radzwicki. 1953, s. 168, zł 10.60
- PERSZ T.: Analiza techniczna w przemyśle garbarskim. 1953, s. 276, zł 23.60 (w oprowie)
- POPIEL Z.: Produkcja lodów. 1953, s. 88, zł 5.—
- Poradnik techniczny „Mechanik”. Tom II. Część 2-Metaloznawstwo. Praca zbiorowa. Wyd. 3 całkowicie przerobione. 1953, s. 752, zł 65.40 (w oprowie)
- PROWANS S.: Pomiary temperatur. 1953, s. 212, zł 22.20 (w oprowie)
- ROKOTIAN E. S.: Współczesne walcownictwo w Związku Radzieckim. Tłum. z ros. J. Warzański. 1953, s. 47, zł 3.50
- RÓŻAŁSKI R.: Błędy wykończalnicze w tkaninach wełnianych. 1953, s. 66, zł 4.50
- RÓŻYCKI J.: Krótki zarys odwzorowań kartograficznych. Część 2. 1953, s. 200, zł 22.20 (w oprowie)
- RYBAK I.: Fermentacja główna brzezki w browarze. 1953, s. 51, zł 3.50
- SCHWARTZ T.: Elektrotermia. Tom II. 1953, s. 272, zł 16.40
- SUDOPLATOW A. P.: Systemy eksploatacji grubych pokładów węgla. Tłum. z ros. K. Izdebski. 1953, s. 44, zł 3.—
- SZCZERBAKOW I. M., BURMAN M. E.: Kontrola produkcji krochmalu ziemniaczanego. Tłum. z ros. M. Sucharczuk i Z. Wasilewski. 1953, s. 124, zł 8.90
- SZELIGA J.: Ubój i obróbka poubojowa drobiu. 1953, s. 64, zł 4.—
- TYSZOWIECKI J., BYCHAWSKI Z.: Belki strunobetonowe. Projektowanie i obliczanie. 1953, s. 104, zł 6.60
- WALIDUDA A.: Ogólne wiadomości o nafcie. 1953, s. 88, zł 5.50
- WOODROFFE D.: Podstawy nauki o skórze. Tłum. z ang. B. Galicki. 1953, s. 148, zł 13.70
- WOREK F.: Obróbka szczeciny i włosia. 1953, s. 123, zł 8.40
- Wskazówki dla nowoprzyjętych do pracy w kopalniach węgla. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Górnictwa. Związek Zawodowy Górników w Polsce. 1953, s. 64, zł 4.50
- ZAGAJEWSKI T., MALZACHER S., KULISZKIEWICZ W.: Elektronika przemysłowa. 1953, s. 387, zł 33.— (w oprowie)

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

WARUNKI PRENUMERATY NA ROK 1954

Komunikat Państwowego Przedsiębiorstwa Kolportażu „RUCH”

Zgodnie z § 2 Zarządzenia Ministra Finansów z dnia 6. IX. 1952. („Monitor Polski” Nr A 88 poz. 1374) „w sprawie ewidencji towarowej i zasad fakturowania w Państwowym Przedsiębiorstwie Kolportażu „Ruch”, sprzedaż towarów prenumeratom winna się odbywać po cenie detalicznej na zasadzie pełnych przedpłat”.

W związku z powyższym zawiadamiamy, że zamówienia na prenumeratę dzienników i czasopism na rok 1954 dla potrzeb urzędów, instytucji i przedsiębiorstw uspołeczniionych będą realizowane jedynie na warunkach pełnych przedpłat.

Przy składaniu zamówień ustala się następujące zasady:

Wszystkie zamówienia i przedpłaty na rok 1954 należy kierować do urzędów pocztowych w nieprzekraczalnym terminie do dnia 10 grudnia 1953 r.

Instytucje, urzędy i przedsiębiorstwa zamawiające prenumeratę dla podległych jednostek wg rozdzielnika i opłacające ją z kredytów centralnych mogą zamówienia kierować bezpośrednio do P. P. K. „Ruch” nie później jednak jak do dnia 1 listopada 1953 r.

Zamówienia należy w tym wypadku sporządzić w dwóch egzemplarzach i wycenić, podając tytuły zamawianych czasopism, ilość egzemplarzy, cenę i wartość, oraz ogólną sumę wartości całego zamówienia.

Zamówienia należy składać w oddziałach wojewódzkich P. P. K. „Ruch” zamawiając dokładnie tylko te tytuły, które są w administracji danego oddziału wojewódzkiego.

P. P. K. „Ruch” po sprawdzeniu zamówienia, potwierdzi na kopii do dnia 20 listopada 1953 r. przyjęcie prenumeraty do realizacji podając ostateczną sumę należności, którą należy uregulować do dnia 10 grudnia 1953 r.

Ze względu na to, że P. P. K. „Ruch” nie będzie wystawiało faktury potwierdzenie zamówienia posłuży za podstawę do uregulowania należności.

Zaznacza się, że P. P. K. „Ruch” będzie mogło realizować tylko te zamówienia, które zostaną złożone w ustalonym terminie, tj. do dnia 1 listopada br. i będą poparte przedpłatą do dnia 10 grudnia br.

W związku z powyższym prosimy o uwzględnienie w preliminarzu budżetowym na IV kwartał 1953 r. odpowiednich sum potrzebnych na opłacenie prenumeraty czasopism na rok 1954.

Aktualny cennik dzienników i czasopism znajduje się w każdym urzędzie pocztowym oraz w delegaturach i oddziałach P. P. K. „Ruch”, które udziela wszelkich informacji o warunkach prenumeraty.

GENERALNY DYREKTOR

(E. HERBST)