

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 5

MAJ 1955

TREŚĆ

	Str.		
L. Drożdż — Uwagi o rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa w przemyśle chemicznym	213	L. Wasilewski i A. Kobyłczyk — Analiza procesu periodycznego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu	235
R. Sierbin — Recyrkulowanie gazów kominowych metodą racjonalnego ogrzewania aparatów technologicznych	215	L. Wasilewski i A. Kobyłczyk — Warunki tworzenia się krystalicznego nadsiarczanu amonowego w procesie ciągłym	241
P. Zabyszczyński — Zagadnienie smoły w budownictwie	221	L. Wasilewski i A. Kobyłczyk — Znaczenie katody w procesie ciągłego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu	247
J. Szafnicki — W sprawie możliwości zużytkowania żużli wielkopieczowych w rolnictwie i przemyśle nawozów sztucznych	223	J. Gronowska — Próby otrzymywania leukorubrofenu z gwajakolu i chloroformu	251
M. Samowski, J. Krawczyk i I. Ścieńska — Otrzymywanie nowej soli kompleksowej: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	228	Z. Marczenko i I. Pacewska — Oznaczanie miedzi, manganu i ołowiu w surowcach przemysłu gumowego	253
W. Krygielowa i J. Kucharski — Próby odkrzemiania wody do celów kotłowych za pomocą odpadkowego szlamu z oczyszczania solanki w zakładach przemysłu sodowego	230	W. Czerwiński i J. Pohoska — Metody ilościowego oznaczania kauczuków w gumach	258
L. Wasilewski i A. Kobyłczyk — Rozpuszczalność nadsiarczanu amonu w wodnych roztworach kwaśnego siarczanu amonu	232	H. Wołk-Łaniewska — Korozja żeliw przez smołopochodne	261
		KRONIKA	262
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	264
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	стр.		P
Л. Дрождж — К вопросу социалистического соревнования в химпромышленности	213	On the Socialistic Competition in Chemical Industry — by L. Drożdż	213
Р. Сербин — Рециркуляция отходящих газов как метод рационального нагревания технологических аппаратов	215	Recirculation of Flue Gases by the Method of Rational Heating Technological Apparatus — by R. Sierbin	215
П. Забытшан — Вопрос смолы в строительстве	221	The Problem of Tar in Building Technique — by P. Zabytshzan	221
И. Шафницкий — Возможности использования доменных шлаков в сельском хозяйстве и в промышленности искусственных удобрений	223	On Possible Utilization of Slag from Blast-Furnace in Agriculture and Fertiliser Industry — by J. Szafnicki	223
М. Сарновский, Я. Кравчик и И. Сценская — Получение новой комплексной соли: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	228	Preparation of a New Complex Compound: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — by M. Sarnowski, J. Krawczyk and I. Scieńska	228
В. Кригель и И. Кухарский — Попытки обезкремнивания котельной воды при помощи отбросного шлама (после очистки рассола) на заводах содовой промышленности	230	Tests of Removal of Silicon Compounds from Boiler Water Using Waste Slurry of Brine Purification in Soda Industry — by W. Krygielowa and J. Kucharski	230
Л. Василевский и А. Кобылчик — Растворимость надсернистого аммония в водных растворах однозамещенного сернистого аммония	232	Solubility of Ammonium Persulphate in Aqueous Solutions of Ammonium Bisulphate — by L. Wasilewski and A. Kobyliczyk	232
Л. Василевский и А. Кобылчик — Анализ периодического процесса получения кристаллического надсернистого аммония	235	Analysis of the Batch Process of Preparing Crystalline Ammonium Persulphate — by L. Wasilewski and A. Kobyliczyk	235
Л. Василевский и А. Кобылчик — Условия образования кристаллического надсернистого аммония в непрерывном процессе	241	Conditions of Obtaining Crystalline Ammonium Persulphate in a Continuous Process — by L. Wasilewski and A. Kobyliczyk	241
Л. Василевский и А. Кобылчик — Значение катода в процессе непрерывного получения кристаллического надсернистого аммония	247	Part Played by Cathode in the Continuous Process of Manufacturing Crystalline Ammonium Persulphate — by L. Wasilewski and A. Kobyliczyk	247
Я. Гроновская — Попытки получения лейкоруброфена из гваякола и хлороформа	251	Check Experiments to Prepare Leucorubrophen from Guaiacol and Chloroform — by J. Gronowska	251
З. Марченко и И. Пацевская — Определение меди, марганца и свинца в сырье для химпромышленности	253	Determination of Copper, Manganese and Lead in Raw Materials of Chemical Industry — by Z. Marczenko and I. Pacewska	253
В. Червинский и Я. Похоская — Методы количественного определения каучуков в резинах	258	Methods of Quantitative Determination of Rubber in Rubber Compounds — by W. Czerwiński and J. Pohoska	258
Е. Волк-Ланевская — Коррозия чугунов продуктами из каменноугольной смолы	261	Corrosion of Iron through By-Products of Coke Industry — by H. Wolk-Łaniewska	261
ХРОНИКА	262	CHRONICLE	262
ИЗ НОВЫХ КНИГ	264	BOOK REVIEW	264
БИБЛИОГРАФИЯ		BIBLIOGRAPHY	

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna

Kwartalna	27,—
Półroczna	54,—
Roczna	108,—

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze więcej i miejsca. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Prenumerata ulgowa

(1/2 ceny prenum. norm.)

Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przez oddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przyjmuje PPK „Ruch”, Warszawa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr I-14000/110.

Pojedyncze zeszyty „Przemysłu Chemicznego” można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, I-21338/113, z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł 9,— porto zł 0,45.

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, inż. Borucki Tadeusz, inż. Miernik Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Marla, inż. Szatański Bolesław

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

Nakł. 3.000 egz. Obj. ark. druk, 4,25. Pap. druk. sat. kl. V, 60 g. 86 × 122.
Oddano do składania 21.III.55. Podpisano do druku 28.IV.55. Druk ukończono 5.V.55.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 358c/55. B-6-4283.

Uwagi o rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa w przemyśle chemicznym

L. Drożdż

331.876.1



Przed przemysłem chemicznym postawiono w bieżącym roku wielkie i trudne zadania. Plan produkcyjny jest wyższy od planu ubiegłego roku o 4,1%. Wydajność pracy ma wzrosnąć o 9,1% w stosunku do 1954 r. Mamy obniżyć koszty własne produkcji o 2,4%. Zadania te będziemy mogli wykonać jedynie wtedy, gdy do ich realizacji włączy się jaknajwiększą ilość pracowników przemysłu chemicznego, jeżeli w dostatecznym stopniu zostanie wyzwolona twórcza inicjatywa robotników, majstrów, techników i inżynierów. Jednym z czynników wyzwalających tę inicjatywę jest socjalistyczne współzawodnictwo pracy. Współzawodnictwo pracy — szlachetna rywalizacja pomiędzy poszczególnymi pracownikami, oddziałami, brygadami, między zakładami jednej branży oraz zakładami całego resortu, to czynnik prowadzący do tego, że każdy pracownik jest głęboko zainteresowany w jaknajlepszym wykonaniu zadań jakie stoją przed nim osobiście, czy przed całym kolektywem. Stąd płynie ta ogromna siła, pozwalająca przełamywać największe trudności w walce o wykonywanie planów produkcji i wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Współzawodnictwo pracy w przemyśle chemicznym rozwinęło się nieco później niż np. w przemyśle węglowym i przez długi okres nie miało tak masowego zasięgu, jak to obserwowaliśmy w innych przemysłach w naszym kraju. Przyczyną niedostatecznego rozwoju współzawodnictwa w przemyśle chemicznym — zwłaszcza w jego początkowym etapie — były trudności związane ze znalezieniem form współzawodnictwa zespołowego, gdyż współzawodnictwo indywidualne w przemyśle chemicznym nie mogło wówczas znaleźć szerszego zastosowania. Było również wielu pracowników, którzy uważali, że w przemyśle chemicznym w ogóle nie można prowadzić współzawodnictwa pracy. Większość jednak pracowników, a zwłaszcza robotnicy — od chwili zapoczątkowania współzawodnictwa przez Wincentego Psrowskiego — zrozumieć jego znaczenie, dając temu wyraz w coraz szerszym udziale w podejmowaniu zobowiązań.

W drugim etapie rozwoju współzawodnictwa pracy w naszym przemyśle staje się ono ruchem masowym.

Obejmuje swym zasięgiem dziesiątki tysięcy zatrudnionych, stosowane są metody nowatorów radzieckich, jak metoda Żandarowej, Kowalowa, Korabielnikowej i inne.

Z masowym rozwojem współzawodnictwa pracy nie idzie jednak w parze robota organizacyjna, ruch ten nie zawsze jest kierowany i często widoczne są objawy żywiołowości. Częstym zjawiskiem jest brak kontroli wykonania podjętych zobowiązań, co prowadzi do formalizmu i biurokratycznych wypaczeń w ruchu współzawodnictwa pracy. Organizacje związkowe w zakładach pracy w pogoni za cyframi podają w sprawozdaniach do instancji związkowych zmyślane cyfry uczestniczących we współzawodnictwie pracy. Np. organizacja związkowa ZPA „Kędzierzyn” wykazuje w sprawozdaniach, że metodą Żandarowej pracuje tam 1612 pracowników, metodą Korabielnikowej 760 pracowników, Masłowej 102 pracowników itd. Cyfry te są od początku do końca zmyślane i nie odpowiadają prawdzie.

Opracowujący sprawozdania „fachowcy” od czerpania danych z sufitu nie zadali sobie nawet trudu, aby się zapoznać z metodami pracy stosowanymi we współzawodnictwie, gdyż w sprawozdaniu podali, że metoda Dąbrowy i Wrony stosowana jest w oddziale saletrzaku w workowni. Każdy znający choćby pobieżnie tę metodę wie, że w workowni nie może ona być w ogóle stosowana.

Drugi etap współzawodnictwa pracy w przemyśle chemicznym charakteryzuje masowy rozwój wszędzie oraz pojawienie się — zwłaszcza w końcowym jego okresie — wielu cennych inicjatyw naszych nowatorów produkcji. W przemyśle gu-

Artykuł niniejszy napisany został na prośbę naszego Komitetu Redakcyjnego

nowym zrodziła się cenna inicjatywa Ostrowskiego, w przemyśle włókien sztucznych metoda siostr Gorzkowskich, w Syntezie metoda Dąbrowy i Wrony oraz szereg innych nowych, produkujących metod pracy, które stały się poważnym czynnikiem wpływającym na rozwój przemysłu chemicznego. Powstawanie nowych metod pracy w naszym przemyśle stało się możliwe dzięki znacznemu podwyższeniu kwalifikacji zawodowych pracowników oraz wzrostowi świadomości politycznej załóg. Ta właśnie świadomość, że są gospodarzami zakładów pracy, skłania załogi do szukania nowych metod pracy, przy pomocy których mogą lepiej wykonywać swoje zadania.

Trzeba stwierdzić, że cenne inicjatywy nowatorów produkcji nie zawsze i nie wszędzie spotykały się z należytyym zrozumieniem i pomocą ze strony administracji zakładów. Kierownictwo Zakładu „Stomil” i CZP Gumowego dopuściły do tego, że inicjatywa Ostrowskiego przestała być stosowana w samym „Stomilu” i nie została podchwyciona w innych podobnych zakładach. Niezwykle cenna inicjatywa siostr Gorzkowskich nie została w dostatecznym stopniu upowszechniona i nie przeniesiono jej do innych zakładów włókien sztucznych. Centralny Zarząd Syntezy i Departament Techniki MPChem. nie okazały pomocy w rozwijaniu i upowszechnianiu inicjatywy Dąbrowy i Wrony w Z. A. Tarnów. Ministerstwo Przemysłu Chemicznego przez trzy miesiące odkładało termin odbycia kolegium, na którym miała być dyskutowana i zatwierdzona metoda Dąbrowy i Wrony.

Nie udało się też dotychczas wciągnąć do współpracy w rozwijaniu nowych metod pracy instytutów naukowych, które — poza Instytutem Syntezy w Tarnowie — dotychczas temu zagadnieniu nie poświęcają większej uwagi.

Mimo braku należytej opieki i pomocy ruch nowatorski w przemyśle chemicznym rozwija się i staje się coraz bardziej masowy. Dlatego też uwzględniając ten rozwój możemy mówić o przejściu współzawodnictwa pracy w naszym przemyśle do następnego — wyższego etapu. Etap ten charakteryzuje postawienie na pierwszym miejscu nowej formy współzawodnictwa — współzawodnictwa o wzorowe prowadzenie procesów technologicznych. Na czym polega ta forma współzawodnictwa? W przemyśle chemicznym końcowe efekty produkcyjne tak ilościowe, jak i jakościowe uzależnione są w głównej mierze od tego, w jaki sposób prowadzony jest proces produkcyjny w aparaturze chemicznej. Wiemy z praktyki, że mimo istnienia instrukcji technologicznych i ruchowych, według których winien być prowadzony proces technologiczny, poszczególni aparaturowi na tej samej aparaturze i przy tych samych surowcach osiągają różne wyniki końcowe. Jeden aparaturowy osiąga większą produkcję i lepszą jakość, drugi odwrotnie. Przyczyną tego stanu jest fakt, że ogromne doświadczenie jakie zdobyli niektórzy aparaturowi skłoniło ich do prowadzenia procesu produkcyjnego nie według instrukcji technologicznych, a według własnego doświadczenia. Stąd wzięło się w chemii zjawisko, że w czasie odbierania aparatury przez następną zmianę następuje gwałtowny spadek produkcji, gdyż aparaturowi, którzy odebrali pracę od poprzedniej zmiany, zaczynają każdy na swój sposób nastawiać aparaturę, co powoduje częściowe rozregulowanie procesu i spadek produkcji. Po pewnym czasie ten spadek wyrównuje się, a produkcja się zwiększa, przebiegając już mniej więcej równomiernie. Z faktu istnienia takiego zjawiska można wyciągnąć cały szereg wniosków. Jednym z zasadniczych wniosków to fakt, że praktyka produkcyjna wyprzedziła w wielu gałęziach produkcji instrukcje technologiczne, które często przestały służyć produkcji, gdyż są przestarzałe. Należy się przeto zastanowić co należy uczynić, aby to doświadczenie aparaturowych wykorzystać, a ich inicjaty-

wę, która nosi jeszcze cechy żywiołowości, ująć w pewne ramy organizacyjne i pokierować nią. Wydaje się, że celowe byłoby wykorzystanie w tym względzie doświadczeń towarzyszy z Z. A. Tarnów, którzy moim zdaniem poszli po właściwej drodze w upowszechnianiu przodujących metod pracy. Towarzysze w Tarnowie zaczęli od dokonywania przy pomocy aparatury kontrolno-pomiarowej obliczeń wydajności pracy osiągananej przez poszczególnych aparaturowych. Przy dokonywaniu pomiarów ujawniono aparaturowych osiągających najwyższą wydajność aparatury.

Następnym etapem było dociekanie techników i naukowców w jaki sposób przy pomocy jakich metod osiągają swoje wyniki najlepsi aparaturowi. Po ujawnieniu tych metod grupa pracowników inżynieryjno-technicznych, naukowców i robotników-aparaturowców opracowywała specjalne plansze, w których w sposób plastyczny wskazywano jak należy prowadzić proces technologiczny, by osiągać takie wyniki, jakie osiąga najlepszy aparaturowy.

Podobną pracę przygotowawczą do wprowadzenia współzawodnictwa o wzorowe prowadzenie procesów technologicznych przeprowadzili towarzysze z przemysłu kwasu siarkowego. Na podstawie dokonywanych pomiarów wydajności pracy pieców prażalnych we wszystkich zakładach kwasu siarkowego stwierdzili, że najlepsze wyniki osiąga piecowy w Lubiniu tow. Piekielny.

Metody, przy pomocy których osiąga on swoje wyniki, zostały opublikowane na specjalnych naradach z piecowymi wszystkich zakładów kwasu siarkowego. Zorganizowano specjalne szkolenie, w czasie którego tow. Piekielny zapoznawał piecowych ze swoją metodą prowadzenia reżimu technologicznego na piecu prażalnym.

Wydany został plakat, w którym w sposób przystępny została podana metoda pracy tow. Piekelnego oraz wypowiedź ministra przemysłu chemicznego i przewodniczącego związku zawodowego chemików, stwierdzająca jej przydatność w przemyśle chemicznym.

Po dokładnym zapoznaniu z przodującymi metodami pracy robotników i personelu inżynieryjno-technicznego zaczyna się okres przenoszenia tych metod do innych robotników i innych zakładów pracy. Rozpoczyna się współzawodnictwo o osiąganie wyników uzyskiwanych przez najlepszych — współzawodnictwo o wzorowe prowadzenie procesów technologicznych.

Byłoby jeszcze przedwcześnie mówić o tym, jakie korzyści da ta nowa forma socjalistycznego współzawodnictwa. Jedno jest jednak pewne, że pomoże ona uporządkować procesy technologiczne, w wielu produkcjach zaostrzy reżimy technologiczne i wzmocni ich przestrzeganie przez aparaturowych, co jest gwarancją podniesienia wydajności aparatury i poprawienia wskaźników ekonomicznych.

Ta forma współzawodnictwa będzie niewątpliwie mobilizowała i pobudzała myśl twórczą robotników i personelu inżynieryjno-technicznego do postępu technologicznego na codzień. Będzie ona elementem pobudzającym do ciągłych dociekań technologicznych i technicznych w zakładach pracy, co wpłynie na podniesienie na wyższy poziom pracy zakładów.

Samo przenoszenie przodujących doświadczeń i metod pracy musi być w przemyśle chemicznym bardziej energiczne i w sposób lepiej zorganizowany dokonywane. Chodzi przede wszystkim o to, aby tym nowym inicjatywom zapewnić trwałe podstawy organizacyjne. Niezbędny jest tutaj aktywny udział personelu inżynieryjno-technicznego i administracji.

Za postanowieniem wprowadzenia nowej metody pracy musi nastąpić jej gruntowne opracowanie technologiczne, musi być ona ujęta w ścisły harmonogram, ustalający etapy robót przygotowawczych.

Konieczna jest stała kontrola ze strony kierownictwa zakładu, operatywna pomoc w przewyżnianiu trudności, wyłaniających się w toku realizacji podjętych zamierzeń. Nowatorzy produkcji muszą być przez organizację partyjną, przez kierownictwo zakładu i organizację związkową otoczeni troskliwą, serdeczną opieką.

Dla należytego rozwoju współzawodnictwa pracy i przenoszenia przodujących metod w przemyśle chemicznym, musi nastąpić radykalna zmiana stosunku do tych zagadnień ze strony poszczególnych departamentów Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, a zwłaszcza Departamentu Techniki tego Ministerstwa. Jest to konieczne dlatego, że całą pracę w zakresie rozpowszechniania i przenoszenia przodujących metod pracy i doświadczeń naszych nowatorów produkcji, należy koordynować i kierować w skali całego resortu. Departament Techniki winien badać i uogólniać, planować i kontrolować wprowadzenie w życie wszystkich nowości rodzących się w przemyśle chemicznym, zarówno z dziedziny metod i sposobów pracy, jak również techniki technologii i organizacji produkcji.

Nie znaczy to jednak, że inne departamenty nie powinny się zajmować rozwojem współzawodnictwa pracy i przenoszeniem przodujących metod pracy. Pracy tej powinny poświęcać wiele uwagi wszystkie departamenty Ministerstwa. Rozpowszechnianie przodujących doświadczeń da pożądane rezultaty tylko wtedy, gdy praca ta będzie prowadzona w sposób zorganizowany i planowy tak, aby każdy zakład, centralny zarząd i ministerstwo miały nakreślony plan: co, kiedy i za pomocą jakich środków należy zbadać, opracować i wprowadzić do produkcji. Takie postawienie sprawy przenoszenia przodujących doświadczeń pozwoli centralnemu zarządowi i ministerstwu w każdej chwili sprawdzić, jak są opracowywane przodujące doświadczenia na poszczególnych odcinkach produkcji i okazać niezbędną pomoc w razie zaistnienia trudności.

Dużą pomoc w tej pracy mogą okazać instytuty naukowo-badawcze. Winny one wziąć udział w pomocy udzielanej nowatorom w rozpracowywaniu pewnych problemów natury technicznej i technologicznej, a szczególnie tam, gdzie potrzebna jest myśl i rada naukowca.

W wymianie przodujących doświadczeń i rozpowszechnianiu nowych metod pracy w naszym przemyśle większy niż dotychczas udział winny wziąć czasopisma przemysłu chemicznego. Należałoby także wydać kilka broszur, które poinformowałyby pracowników przemysłu chemicznego o przodujących metodach pracy nowatorów tego przemysłu.

Dla przenoszenia przodujących metod pracy z jednych zakładów na inne wyjątkowo duże znaczenie ma ścisła łączność między załogami zakładów pokrewnych i zaznajamianie się robotników z tymi metodami na miejscu. Dlatego wydaje się celowe, aby robotnicy bywali w tych zakładach, gdzie stosowane są przodujące metody pracy i na miejscu zapoznawali się z nimi.

Jeżeli wszystkie instancje Związku Zawodowego Chemików oraz administracja otoczą te nowe metody i ich twórców należyłą opieką, to niewątpliwie twórcza inicjatywa nowatorów będzie coraz obficiej wzbogacać przemysł chemiczny w nowe formy i metody podnoszenia wydajności pracy.

**Niech żyje 1 Maja — dzień międzynarodowej solidarności
mas pracujących, dzień braterstwa wszystkich ludów wal-
czących o pokój, niepodległość, demokrację i socjalizm!**

Recykulowanie gazów kominowych metodą racjonalnego ogrzewania aparatów technologicznych

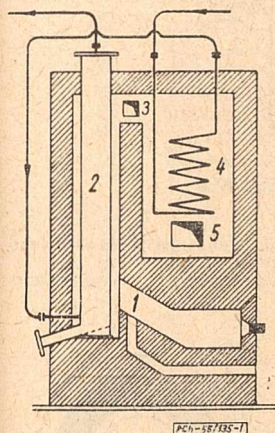
R. Sierbin

662.613.5:66.987.2

Duże rozpowszechnienie procesów termicznych w technologii chemicznej uzasadnia zwrócenie większej uwagi na ekonomiczną stronę ich przeprowadzania. Znaczna część reakcji a także duża część operacji fizycznych, wymagających łagodnego doprowadzania ciepła, może być przeprowadzona jedynie w zakresie ściśle określonych temperatur. Zależnie od kaloryczności użytego środka opałowego, podczas spalania z minimalnym najekonomiczniejszym nadmiarem powietrza, otrzymuje się różne, lecz zazwyczaj zbyt wysokie temperatury nie nadające się dla przeprowadzenia wspomnianych procesów. Można wprowadzić obniżenie temperaturę spalin stosując duży nadmiar powietrza lub poprostu rozcieńczyć nim gazy wychodzące z paleniska, ale pogarsza się w ten sposób znacznie współczynnik sprawności cieplnej instalacji zwiększając tym samym koszt produkcji.

Istnieje także inna metoda obniżenia początkowej temperatury spalin umożliwiająca osiągnięcie bardzo dobrych wskaźników ekonomicznych. Metoda ta polega na recykulowaniu gazów kominowych (1). Szczególnie często stosuje się ją przy ogrzewaniu aparatury chemicznej, ponieważ ściśle trzymanie się ustalonych parametrów oraz zachowanie przepisów bezpieczeństwa pracy (2) posiada tu decydujące znaczenie. Korzyści osiągane przez zastosowanie zawracanych gazów kominowych dla częściowego ostudzenia świeżych spalin nie są u nas dostatecznie oceniane i nadal buduje się urządzenia według przestarzałych wzorów.

Na załączonym rysunku 1 przedstawiono jedną z typowych starszych konstrukcji pieca służącego do przeprowadzenia reakcji endotermicznych na stałym katalizatorze. W piecu

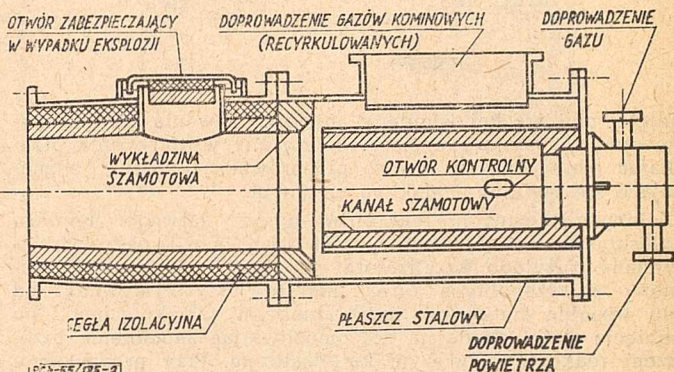


Rys. 1. Piec kontaktowy typu blokowego

1 — doprowadzenie zimnego powietrza dla ochładzania świeżych gazów spalinowych, 2 — płaska rura kontaktowa, 3 — doprowadzenie chłodnego powietrza dla obniżenia temperatury gazów idących do komory przegrzewacza, 4 — przegrzewacz, 5 — kanał odprowadzający gazy spalinowe do kominu

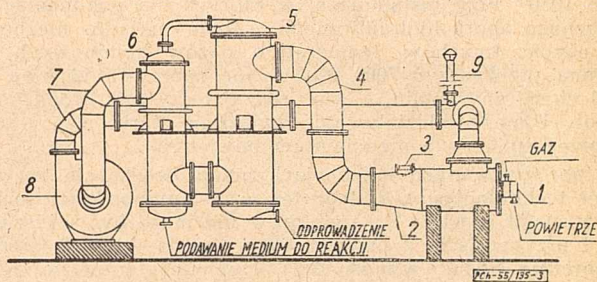
tym ogrzewane są gazami spalinowymi (rozcieńczonymi zimnym powietrzem dla obniżenia początkowej wysokiej temperatury) równolegle zamontowane płaskie rury wypełnione kontaktem. Ochłodzone częściowo gazy kierowane są do następnej komory, w której zamontowane zostały przegrzewacze. Mimo dodatkowego wykorzystania ciepła spalin na ogrzewanie w przegrzewaczach medium podawanego do reakcji, instalacja ta pracuje nieekonomicznie wskutek dużej objętości gazów kominowych oraz słabo rozwiniętej powierzchni wymiany ciepła rur kontaktowych. Budowa rur kontaktowych w postaci oddzielnych retort nie tylko utrudnia prowadzenie procesu ale również wpływa ujemnie na jego przebieg. Stosunkowo dość gruba warstwa katalizatora, stawiającego znaczny opór dla ruchu ciepła (w przekroju poprzecznym), powoduje nierównomierny rozkład temperatury, a to z kolei jest przyczyną intensyfikacji procesów ubocznych obniżających wydajność oraz czystość produktu gotowego.

Najczęściej obecnie stosowane nowoczesne instalacje do ogrzewania reaktorów kontaktowych a także i innych aparatów technologicznych lub wymienników ciepła metodą recykulowania gazów różnią się w swej budowie od urządzeń



Rys. 2. Cylindryczna komora spalań (z palnikiem dla bezpłomienno-go spalania mieszanki gazowo-powietrznej) uwzględniająca zawracanie gazów kominowych

starszych wyraźnym wyodrębnieniem cylindrycznej komory spalań (rys. 2). Gazy spalinowe doprowadzane są do ogrzewania aparatów stalowymi rurami wyłożonymi od wewnątrz ce-



Rys. 3. Instalacja dla ogrzewania reaktora kontaktowego metodą recykulowania gazów kominowych

1 — palnik dla bezpłomienno-go spalania mieszanki gazowo-powietrznej, 2 — cylindryczna komora spalań przystosowana do recykulowania gazów spalinowych, 3 — otwór zabezpieczający w wypadku eksplozji, 4 — rura (izolowana od wewnątrz cegłą izolacyjną i szamotową) służąca dla doprowadzenia przemieszczanych spalin do reaktora, 5 — reaktor kontaktowy, 6 — przegrzewacz medium podawanego do procesu, 7 — rury — doprowadzające i przesyłające gazy spalinowe (ochłodzone) od wentylatora do komory spalań, 8 — wentylator przystosowany do pracy w wyższych temperaturach, 9 — rura kominowa z zasuwą

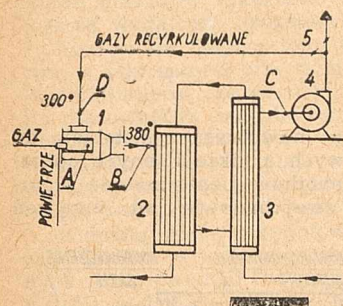
glą izolacyjną i szamotową (rys. 3). Rozwiązania konstrukcyjne tego rodzaju posiadają następujące podstawowe zalety:

1. łatwiejszy montaż oraz możliwość bardziej elastycznego zlokalizowania aparatury w budynku produkcyjnym,
2. znaczne zmniejszenie ciężaru aparatury,
3. szybsza i prostsza wymiana poszczególnych elementów urządzenia a w związku z tym zmniejszenie do minimum ew. przerw awaryjnych,
4. zmniejszenie niebezpieczeństwa pożarowego w przypadku używania do produkcji łatwo palnych materiałów.

Celem tej pracy jest porównanie obu wymienionych poprzednio sposobów ogrzewania wskazujące korzyści połączone

z zastosowaniem metody zawracania gazów spalinowych w praktyce przemysłowej. Tematem analizy są dwie różne instalacje reaktorów kontaktowych, typu pękowego wymiennika ciepła, ogrzewanych spalinami otrzymywanymi z oczyszczonego gazu kokсового.

Reaktory wspomnianego typu stosowane są zazwyczaj dla prowadzenia w sposób ciągły reakcji endotermicznych lub egzotermicznych w obecności katalizatorów. Dzięki dobrze roz-



Rys. 4. Schemat instalacji dla ogrzewania reaktora kontaktowego metodą ochładzania gorących spalin zawierającymi gazami kominowymi
1 — komora spalań, 2 — reaktor, 3 — przegrzewacz, 4 — wentylator, 5 — urządzenie dla regulowania przepływu gazu

winiętej powierzchni wymiany, mimo ogrzewania gazami spalinowymi posiadającymi mały sumaryczny współczynnik przenikania ciepła, można w nich przeprowadzać procesy odznaczające się wybitnym efektem cieplnym.

Zaletą opisywanych reaktorów oprócz łatwego montażu i nieskomplikowanej budowy jest także możliwość szybkiej wymiany zużytego katalizatora. Kontakt umieszczony wewnątrz poszczególnych rurek aparatu, przytrzymywany od dołu wspólną siatką lub indywidualnymi zamknięciami, po usunięciu siatki opada na dół umożliwiając zapelnienie przestrzeni reakcyjnej świeżym katalizatorem. Przy prowadzeniu reakcji ze związkami korodującymi aparaty te budowane są ze stali uszlachetnionych odpornych na korozję chemiczną. Drugim zasadniczym czynnikiem wpływającym na wybór tworzywa jest temperatura procesu. Normalna węglowa stal nie może pracować powyżej 500°. Dla ostrzejszych warunków termicznych stosuje się stale z podwyższoną zawartością krzemu, chromu, niklu i aluminium. Najlepszą stal ognioodporną w reaktorach pracujących metodą ciągłą można stosować do około 1050°. Przy instalacjach, w których dla pokonania wewnętrznego oporu hydraulicznego całego układu niezbędne jest użycie dmuchów, temperatura gazów kominowych nie powinna przekroczyć 700°. Na wybór tworzywa wpływa też skład chemiczny spalin, a więc rodzaj i czystość środka opałowego. Ujemne oddziaływanie związków siarki można osłabić przez spalanie z niedomiarem powietrza.

W porównywanych instalacjach przeprowadza się ten sam proces technologiczny, dlatego też w obu przypadkach temperatura spalin u wlotu do reaktorów nie może być wyższa od 380° i przy wyjściu z przegrzewacza opada do 300° (średnia temperatura ścianki wynosi 330°). Ciepło użyteczne potrzebne dla przeprowadzenia reakcji $Q_p = 100000$ kcal/h. Spalanie gazu prowadzi się z teoretycznym współczynnikiem nadmiaru powietrza $\alpha = 1$, w palnikach pracujących na zasadzie bezpłomennego spalania. Gorące gazy rozcieńczane są zimnym powietrzem o temperaturze 20° lub ochładza się je recykulowanymi gazami odbieranymi z rury kominowej w temperaturze 300°.

Ponieważ chodzi o porównanie obu instalacji jedynie pod względem ekonomicznym, nie ulega zaś zmianom sposób spalania, typ palników a także rodzaj komory spalania, dla uproszczenia obliczeń pominięto straty ciepła do otaczającej atmosfery; tym bardziej, że wartości te w rzeczywistości byłyby mniej więcej równe. Potrzebne do obliczeń dane dotyczące temperatur i zawartości ciepła w gazach podano w załączanej tabeli 1. Zawartość ciepła powietrza przy 20° przyjęto w wysokości $i_{p_{ow}} = 6,2$ kcal/Nm³.

Teoretyczny współczynnik sprawności cieplnej układu pracującego w oparciu o zasadę obniżenia początkowej wysokiej temperatury spalin przez ochłodzenie ich zawierającymi gazami kominowymi (rys. 4) można obliczyć podstawiając do niżej przytoczonego wzoru wartości podane w tabeli 1:

$$\eta_p = \frac{i_m - i_k}{i_m} = \frac{754 - 100}{754} = 0,86 \text{ (0,8674)}$$

Dzieląc podane w założeniach ciepło użyteczne Q_p przez obliczony poprzednio teoretyczny współczynnik sprawności cie-

plnej instalacji, otrzymamy całkowite zapotrzebowanie energii cieplnej niezbędnej dla przeprowadzenia procesu:

$$Q = \frac{Q_p}{\eta_p} = \frac{100000}{0,86} = 115290 \text{ kcal/h.}$$

Znając ilość ciepła dostarczonego do układu w ciągu godziny obliczamy objętość świeżych gazów wychodzących z komory paleniskowej:

$$V_{gs} = \frac{Q}{i} = \frac{115290}{754} \approx 152,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Przy recykulowaniu gazów objętość spalin wychodzących z komory paleniskowej równa się objętości gazów wypuszczanych do atmosfery rurą kominową:

$$V_{gs} = V_{gk} \approx 152,9 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Podstawiając do niżej podanego wzoru wartości charakteryzujące zawartość ciepła w gazach, oraz mnożąc całość przez obliczoną poprzednio objętość świeżych gazów spalinowych otrzymujemy objętość gazów recykulowanych:

$$V_{g_{zaw}} = \frac{i - i_m}{i_m - i_k} \cdot V_{gs} = \frac{754 - 129}{129 - 100} \cdot 152,9 = 3294,99 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Dodając do siebie objętości spalin świeżych oraz gazów zawracanych obliczamy ogólną objętość gazów przechodzących przez reaktor i przegrzewacz:

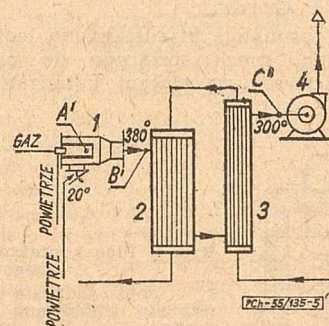
$$V_{gr} = V_{gs} + V_{g_{zaw}} = 152,9 \text{ Nm}^3 + 3294,99 = 3447,89 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Dla sprawdzenia poprzednich obliczeń znajdujemy ciepło unieszone do atmosfery przez gazy kominowe:

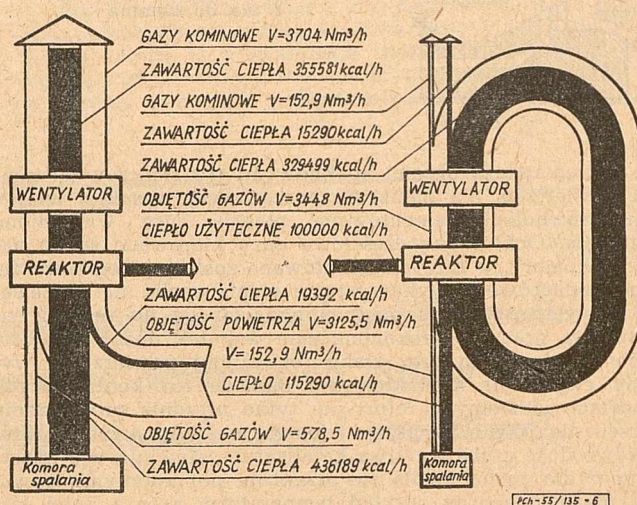
$$Q_{gk} = V_{gs} \cdot i_k = 152,9 \cdot 100 \approx 15290 \text{ kcal/h}$$

$$Q = Q_p + Q_{gk} = 100000 + 15290 = 115290 \text{ kcal/h}$$

W podobny sposób znajdujemy niektóre parametry dla instalacji, w której dla obniżenia temperatury spalin używa się



Rys. 5. Schemat instalacji dla ogrzewania reaktora kontaktowego metodą ochładzania gorących spalin powietrzem
1 — komora spalań, 2 — reaktor, 3 — przegrzewacz, 4 — wentylator



Rys. 6. Wykres Sankeya dla gazów oraz ciepła przechodzącego przez instalacje obu typów

chłodnego powietrza (rys. 5). Tym razem współczynnik sprawności cieplnej układu będzie o wiele niższy:

$$\eta'_p = \frac{i'_m - i'_k}{i'_m} = \frac{123 - 96}{123} = 0,21 \text{ (0,2195)}$$

Znacznie zwiększy się niezbędna ilość ciepła dostarczanego do instalacji w ciągu godziny:

$$Q' = \frac{Q_p}{\eta'_p} = \frac{100000}{0,21} = 455581 \text{ kcal/h}$$

W podobnym stosunku zwiększy się objętość gazów przechodzących przez reaktor i przegrzewacz a następnie uchodzących do atmosfery kominem:

$$V'_{gr} = V'_{gk} = \frac{Q'}{i'_m} = \frac{455581}{123} \cong 3703,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

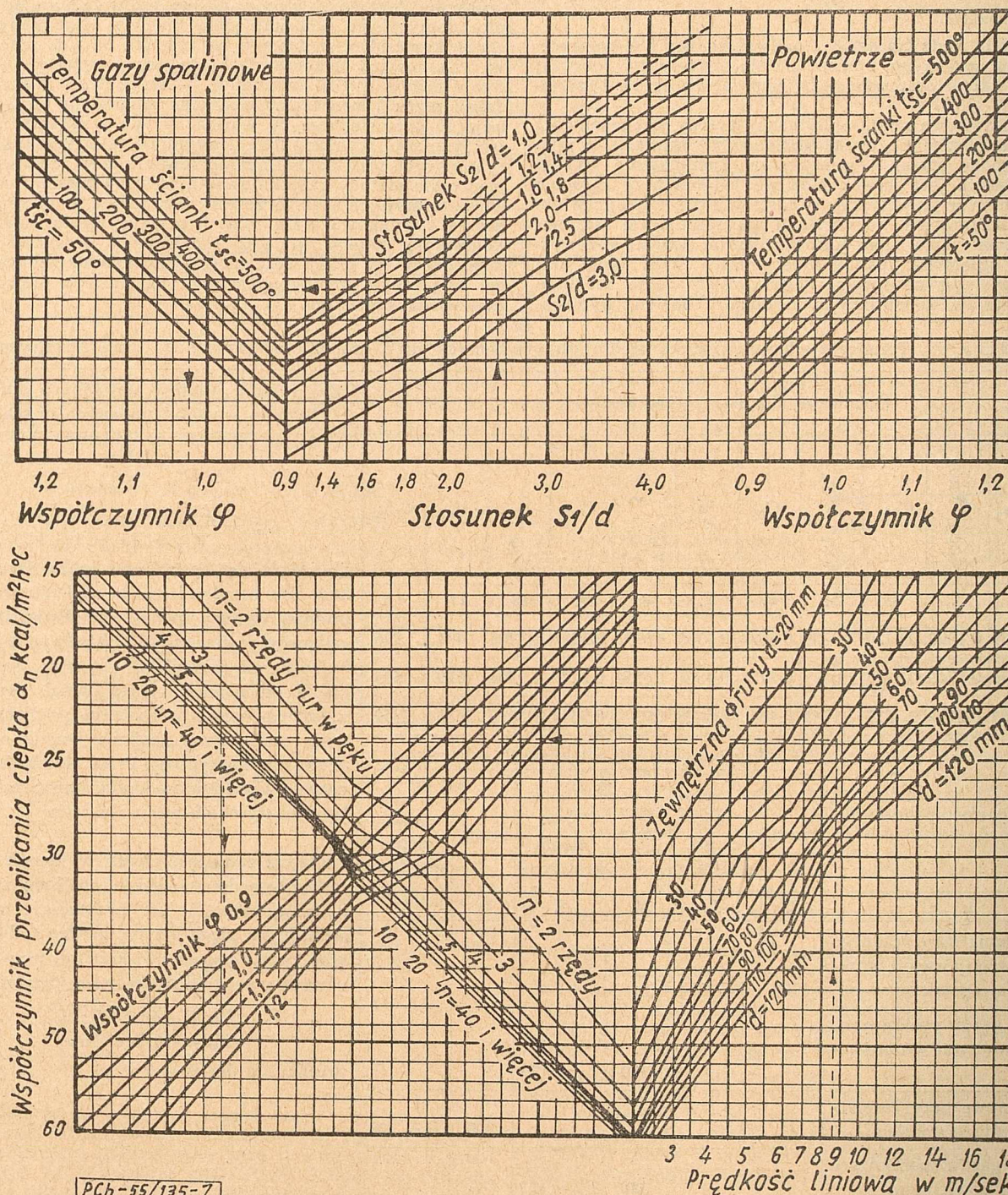
Objętość gazów wychodzących z komory paleniskowej zwiększy się proporcjonalnie do obniżenia się współczynnika sprawności cieplnej układu:

$$V'_{gs} = \frac{V'_{gr}}{\frac{i - i'_m}{i'_m - i_{pow}} + 1} = \frac{3703,9}{\frac{754 - 123}{123 - 6,2} + 1} = 578,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Odejmując od ogólnej ilości gazów przechodzących przez instalację świeże spaliny wychodzące z komory paleniskowej otrzymamy objętość zimnego powietrza zużywanego dla obniżenia początkowej temperatury:

$$V'_p = V'_{gr} - V'_{gs} = 3703,9 - 578,5 = 3125,4 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

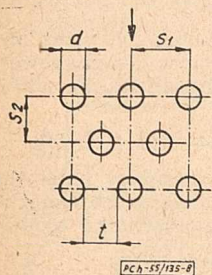
Z przytoczonego wyżej przeliczenia obu sposobów ogrzewania wynika, że recykulowanie gazów kominowych umożliwia prawie czterokrotne powiększenie współczynnika spraw-



PCh-55/135-7

Rys. 7. Nomogramy dla znalezienia współczynnika przekazywania ciepła przez konwekcję α_k przy omywaniu gazami spalinowymi lub powietrzem (gazy spalinowe silnie rozcieńczone powietrzem) pęku rur o układzie naprzemianległym według: szybkości liniowej gazów, zewnętrznej średnicy rurek, ilości rzędów rurek w pęku, charakterystyki układu pęku rur S_1/d , S_2/d i temperatury ścianki (3)

ności cieplnej instalacji, dając tym samym bardzo dużą oszczędność środków opałowych. Uogólniając można stwierdzić, że dodatni efekt zawracania części gazów kominowych sprowadza się do zaoszczędzenia ciepła zużywanego dla ogrzania powietrza (potrzebnego do rozcieńczenia spalin) do temperatury uchodzących gazów. Korzyści płynące z zastosowa-



Rys. 8. Układ rurek w wymiennikach ciepła dla przykładu podanego w tekście
 $d = 64 \text{ mm}$, $S_1/d = 2,5$, $S_2/d = 2,4$, $t = 96 \text{ mm}$, $s = 3t = 288 \text{ mm}$, $n = 20$

nia tej metody będą wzrastać z podwyższeniem się kaloryczności środka opałowego, obniżeniem się temperatury roboczej mieszaniny gazów oraz wzrostem temperatury gazów kominowych.

Drugą podstawową zaletą opisywanej metody jest możliwość zmniejszenia niektórych części składowych instalacji, a mianowicie komory spalań i wentylatora. Zmniejszenie wymiarów wentylatora jest jednak możliwe jedynie przy sposobie pracy podanym w przykładzie. W instalacji pracującej z większym współczynnikiem recyrkulacji (polepszącym warunki przekazywania ciepła) ilość gazów znacznie wzrasta przewyższając swą objętością spaliny przechodzące przez układ pracujący normalnym sposobem. Prawie czterokrotne zredukowanie wymiarów konstrukcyjnych komory spalań, wymaga-

jącej częstszych remontów, wobec panujących w niej ostrych termicznych warunków, jest czynnikiem niezmiernie ważnym przemawiającym na korzyść recyrkulowania gazów kominowych.

Po porównaniu wykresów Sankeya (rys. 6) dla gazów przepływających przez instalacje obu systemów aktualne staje się pytanie, w jakim stopniu zmniejszenie się liniowej szybkości spalin (przy recyrkulowaniu) wpłynie ujemnie na intensywność przekazywania ciepła. Analizując to zagadnienie należy stwierdzić, że w omawianych wypadkach oddawanie ciepła mogłoby następować poprzez konwekcję oraz w mniejszym stopniu przez promieniowanie. Trzeba więc osobno rozpatrywać oba wymienione rodzaje ruchu ciepła.

Wielkość współczynnika przechodzenia ciepła przez konwekcję (α_k) dla rur pionowych lub wiązek rur zależy od szeregu czynników odzwierciedlających wpływ konstrukcji aparatu oraz uwzględniających temperaturę, rodzaj gazu i jego szybkość. Zakładamy stosowanie aparatów odbierających ciepło identycznych pod względem budowy (charakterystyczne cechy konstrukcji podane są na rysunku 8) oraz pracujących w jednakowych temperaturach; do porównania pozostaje jedynie wpływ dwóch czynników — szybkości i rodzaju gazu. Jeżeli przez 1 oznaczmy szybkość mieszaniny gazów spalinowych z powietrzem, to wartość ta dla przykładu drugiego (recyrkulacji) wyniesie 0,93. Przyjmując jako szybkość gazów spalinowych przy normalnym ogrzewaniu $w = 15 \text{ m/sec}$ otrzymamy dla metody recyrkulowania $w = 14 \text{ m/sec}$. Rodzaj gazów spalinowych (jak to zostało zaznaczone w tablicy 1) odgrywa stosunkowo małą rolę w przekazywaniu ciepła przez konwekcję, dlatego ustalając współczynnik ϕ (określający jakość gazu) dla spalin rozcieńczonych szukamy go posługując się załączonym nomogramem (rys. 7), którego prawa strona odpowiada powietrzu.

Tablica 1 Termiczna charakterystyka spalin otrzymywanych przy spalaniu oczyszczonego gazu koksowego

Termiczna charakterystyka gazów										Zestawienie wzorów używanych dla przeliczenia wartości podanych w tablicy	
Temperatura °C	C_{CO_2}	$C_{CO_2} \cdot V_{RO_2}$	C_{N_2}	$C_{N_2} \cdot V_{N_2}$	C_p	$C_p \cdot V_{wp}$	$(VC)^\circ \sum_{3+5+7}$	C_{wp}	$C_{wp} \cdot V^\circ$	i°_g	i°_{pow}
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
300	0,4469	0,1698	0,3120	1,0389	0,3684	0,4306	1,6393	0,3206	1,3208	491	396
380	0,4596	0,1746	0,3138	1,0449	0,3728	0,4361	1,6556	0,3229	1,3303	629	505
1900	0,5783	0,2197	0,3527	1,1745	0,464	0,5428	1,9370	0,3644	1,5013	3680	2852
Punkty pomiaru wg załączonych schematów											
Określenie gazów spalinowych											
A, A'											
B, B'											
D, C'											
temp. °C	zaw. ciepła kcal/Nm³	temp. °C	zaw. ciepła kcal/Nm³	temp. °C	zaw. ciepła kcal/Nm³						
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.					
Gazy z spalania oczyszczonego gazu koksowego z współczynnikiem nadmiaru powietrza $\alpha = 1$.	1900	$i = 754$	—	—	—	—					
Mieszanina gazów spalinowych z recyrkulowanymi gazami kominowymi.	—	—	380	$i_m = 129$	—	—					
Gazy kominowe przy zastosowaniu metody recyrkulacji.	—	—	—	—	300	$i_k = 100$					
Mieszanina gazów spalinowych z chłodnym powietrzem.	—	—	380	$i'_m = 123$	—	—					
Gazy kominowe rozcieńczone powietrzem.	—	—	—	—	300	$i'_k = 96$					

$$i = \frac{i^\circ_g}{V^\circ_g}$$

$$i'_m = \frac{i^\circ_g + (\alpha - 1) \cdot i^\circ_{pow}}{V^\circ_g + (\alpha - 1) \cdot V^\circ_{pow}}$$

Uwzględniając specyficzne cechy pracy palników dla bezpłomienego spalania gazu oraz budowy komory spalań, umożliwiające prawie całkowite zawracanie do układu wraz z recyrkulowanymi gazami lub świeżym powietrzem ciepła oddawanego przez kanał szamotowy, w którym następuje spalanie, przyjęto rzeczywistą temperaturę spalania jedynie o $\sim 100^\circ$ niższą od teoretycznej. Przez obniżenie temperatury uwzględniono odwracalność reakcji spalania w wysokich temperaturach.

Ponieważ zawartość ciepła w mocno rozcieńczonych powietrzem gazach spalinowych (w stałej temperaturze) jest praktycznie wartością stałą, która ulega jedynie bardzo małym zmianom przy dalszym zwiększaniu, przy spalaniu udziału powietrza do obliczeń przyjęto:

$$i'_m = 123 \text{ kcal/Nm}^3$$

$$i'_k = 96 \text{ kcal/Nm}^3$$

przeliczone dla $\alpha = 9$

Tablica 2 Skład oczyszczonego gazu koksowego oraz produktów jego spalania

Nazwa gazu	Skład gazu w % objętościowych								Zestawienie wzorów używanych dla przeliczenia wartości podanych w tablicy
Gaz koksowy oszyszczony	H_2S	CO_2	C_mH_n	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	$V^\circ = 0,0476 \left[0,5 CO + 0,5 H_2 + 1,5 H_2S + 2 CH_4 + \right. \\ \left. + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n - O_2 \right] Nm^3/Nm^3$ $V_{RO_2} = 0,01 \left[CO_2 + CO + H_2S + CH_4 + \right. \\ \left. + \sum m C_m H_n \right] Nm^3/Nm^3$ $V^\circ_{N_2} = 0,79 V^\circ + \frac{N_2}{100} Nm^3/Nm^3$ $V^\circ_{wp} = 0,01 \left[H_2 + H_2S + 2 CH_4 + \sum \frac{n}{2} C_m H_n + \right. \\ \left. + 0,124 d_g \right] + 0,016 V^\circ Nm^3/Nm^3$ $V_{wp} = V^\circ_{wp} + 0,016 (\alpha - 1) V^\circ Nm^3/Nm^3$ $V_g = V_{RO_2} + V^\circ_{N_2} + V^\circ_{wp} + 1,016 (\alpha - 1) V^\circ Nm^3/Nm^3$
	0,4	2,3	1,9	0,8	6,8	57,5	22,5	7,8	
Uwaga: przy spalaniu gazu z teoretycznym współczynnikiem nadmiaru powietrza $\alpha = 1$ $V^\circ_{N_2} = V_{N_2}$ $V^\circ_{wp} = V_{wp}$ $V^\circ_g = V_g$	Produkty spalania 1 Nm ³ suchego gazu przy $\alpha=1$ w Nm ³ /Nm ³ (Recykulowanie gazów kominowych)								
	V°	V_{RO_2}	$V^\circ_{N_2}$	V°_{wp}	V°_g				
	4,12	0,38	3,33	1,17	4,88				
	Ciśnienie cząstkowe promieniujących gazów w ata								
	P_{RO_2}				P_{H_2O}				
	0,0777				0,239				
	Produkty spalania 1 Nm ³ suchego gazu przy $\alpha = 7,37$ w Nm ³ /Nm ³ (Rozcieńczanie gorących gazów powietrzem)								
	—	V_{RO_2}	—	V'_{wp}	V'_g				
	—	0,38	—	1,6	31,54				
	Ciśnienie cząstkowe promieniujących gazów w ata								
	P'_{RO_2}				P'_{H_2O}				
	0,012				0,050				

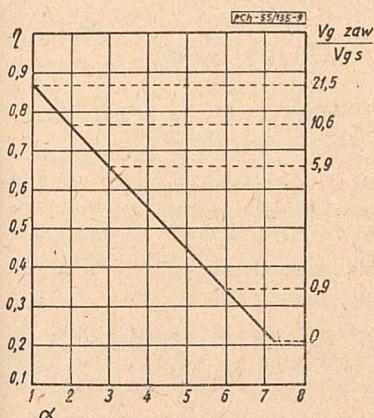
(Dalsze rozcieńczanie spalin o składzie odpowiadającym spalaniu gazu z współczynnikiem $\alpha > 5$ wpływa w minimalnym stopniu na ich własności termiczne, które praktycznie odpowiadają własnościom termicznym powietrza). Otrzymujemy dla:

recykulowania gazów $\varphi \cong 0,99$
normalnego ogrzewania $\varphi' \cong 0,96$

Posługując się następnym nomogramem znajdujemy współczynniki przenikania ciepła przez konwekcję dla obu przykładów:

recykulowanie gazów $\alpha_k \cong 54 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$
normalne ogrzewanie $\alpha'_k \cong 54 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$

Z zestawienia widzimy, że zmniejszenie się szybkości liniowej jest już rekompensowane w ramach przenoszenia ciepła przez konwekcję lepszymi własnościami termicznymi „czystych

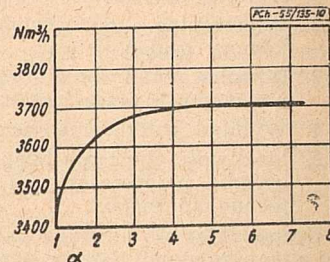


Rys. 9. Wykres obniżania się współczynnika sprawności cieplnej układu w zależności od zmniejszania stopnia recykulacji (obliczono dla przykładu podanego w tekście)

spalin". Jeszcze w większym stopniu skład gazu wpływa na intensywność przekazywania energii cieplnej przez promieniowanie; decydującą rolę odgrywa przy tym zawartość w spalinach gazów trójatomowych (RO_2, H_2O). Drugim czynnikiem, od którego zależy wielkość współczynników α_r, α'_r , są warunki termiczne procesu. W omawianych przykładach wobec niskiej roboczej temperatury spalin ilość ciepła przekazywanego przez konwekcję będzie znacznie większa od ciepła oddawanego przez promieniowanie. Tym niemniej wskutek du-

żej różnicy ciśnień cząstkowych RO_2 i HO_2 (tablica 2) w obu porównywanych metodach ogrzewania wymiana ciepła przy zawracaniu gazów spalinowych będzie większa. Ponieważ $\alpha_k \cong \alpha'_k$ zaś $\alpha_r > \alpha'_r$, to sumaryczny współczynnik prze-

Rys. 10. Wykres zwiększania się objętości gazów przechodzących przez reaktor w miarę obniżania stopnia recykulacji (obliczono dla przykładu podanego w tekście)



chodzenia ciepła przy recykulowaniu gazów kominowych (dla przykładu podanego w tekście) będzie nieco wyższy niż przy normalnym sposobie ogrzewania reaktora kontaktowego.

Przy porównywaniu obu instalacji stwierdzono zmniejszenie się szybkości liniowej gazów spalinowych jako ujemny wpływ recykulowania spalin. Powstaje więc zagadnienie, czy zmniejszenie się szybkości spalin jest charakterystyczną cechą tej metody ogrzewania, czy też związane jest ono jedynie z pewnym określonym sposobem pracy, który może ulec dowolnej modyfikacji. Z przytoczonego w tekście przykładu widzimy, że stopień recykulacji był z góry określony przez „chłonność ciepła” zawracanych gazów. Jeżeli założymy dalsze ciągle zwiększanie stopnia recykulacji, przekonamy się, że przy zachowaniu początkowej temperatury spalin na stałym poziomie (380^o) stopniowo zacznie się podwyższać temperatura gazów odlotowych. Zmniejszenie się „chłonności ciepła” gazów recykulowanych umożliwia zwiększenie ich objętości a tym samym zwiększenie szybkości liniowej.

Aby zrozumieć przyczynę wzrostu temperatury uchodzących gazów grzejnych przy zwiększeniu współczynnika recykulacji (w instalacji nie ulega żadnym zmianom powierzchnia wymiany ciepła) należy przeanalizować wzajemny stosunek szybkości gazów i ilości ciepła przekazywanego przez konwekcję. Posługując się nomogramami (rys. 7) znajdujemy:

w = 6 m/sek — $\alpha_k \cong 34 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$ ($\varphi = 0,96$)
w = 9 m/sek — $\alpha_k \cong 40 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$ ($n = 20$)
w = 12 m/sek — $\alpha_k \cong 48 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$
w = 16 m/sek — $\alpha_k \cong 56 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } ^\circ\text{C}$

Z powyższego zestawienia widać wyraźnie, że przy dwukrotnym wzroście szybkości gazów współczynnik α_k powiększa się jedynie około 1,4 raza $\left(\frac{48 \text{ kcal}}{34 \text{ kcal}}\right)$. Jednocześnie zmniejsza się o połowę czas zetknięcia się gorących gazów z powierzchnią odbierającą ciepło, a więc, przy zwiększeniu się sumy ciepła przekazywanego przez całość gazów spalinowych przepływających przez instalację, jednocześnie zmniejsza się ilość ciepła oddawanego przez jednostkę objętościową gazu.

Drugą metodą umożliwiającą pewne zwiększenie objętości gazów przechodzących przez instalację jest podniesienie współczynnika nadmiaru powietrza α (rys. 10). Zmniejsza się w ten sposób współczynnik sprawności cieplnej urządzenia i dlatego metoda ta może mieć jedynie ograniczony zakres zastosowania.

Przy ogrzewaniu instalacji spalinami rozcieńczonymi chłodnym powietrzem utrzymuje się zazwyczaj dość wysoką temperaturę gazów przy wejściu ich do reaktora. Powodowane to jest stosunkowo małym potencjałem ciepła gazów, który musi pokryć całe zapotrzebowanie endotermicznego procesu, a może być zwiększony jedynie przez dodatkowe zużycie środków opałowego (w granicach wydolności palnika). Podwyższenie temperatury początkowej gazów poprawia warunki przekazywania ciepła umożliwiając jego pełniejsze wykorzystanie. Ujemną stroną tego postępowania jest nierównomierny rozkład temperatury powodujący miejscowe przegrzewania kontaktu. Inaczej prowadzić można proces przy recykulowaniu gazów spalinowych. Ponieważ rozporządzamy wtedy dużą rezerwą ciepła w krążących gazach (wymiana ciepła odbywa się w bardziej sprzyjających warunkach) obniżenie temperatury gazów wchodzących do reaktora jest czynnikiem wpływającym dodatnio na przebieg procesu technologicznego. Zbliżenie się temperatur krańcowych do średniej temperatury gazów, będącej zarazem optymalną temperaturą procesu, polepsza warunki jego przeprowadzenia.

Reasumując poprzednio wyprowadzone wnioski możemy ująć korzyści wynikające z zastosowania metody recykulowania gazów spalinowych dla ogrzewania aparatury chemicznej w sposób następujący:

1. Znaczna oszczędność środków opałowych.
2. Wielokrotne zmniejszenie wymiarów konstrukcyjnych komory spalań.
3. Dowolne regulowanie szybkości gazów spalinowych przepływających przez instalację.
4. Wybitne polepszenie warunków wymiany ciepła.
5. Możliwość obniżenia temperatury wejściowej spalin jako czynnik polepszający warunki przeprowadzenia procesu technologicznego.

Uzupełniając wymienione punkty omówionymi na początku tej pracy zaletami nowych rozwiązań konstrukcyjnych instalacji cieplnych można stwierdzić, że zastosowanie ich w praktyce przemysłowej przyniesie bardzo duże ekonomiczne korzyści.

Zestawienie i objaśnienie oznaczeń użytych w tekście

α	— współczynnik nadmiaru powietrza	
V°	— teoretycznie niezbędne zapotrzebowanie powietrza	Nm^3/Nm^3
V_{RO_2}	— objętość RO_2	Nm^3/Nm^3
$V_{N_2}^\circ$	— teoretyczna objętość azotu	Nm^3/Nm^3
V_{N_2}	— objętość azotu	Nm^3/Nm^3
V_{wp}°	— teoretyczna objętość pary wodnej	Nm^3/Nm^3
V_{wp}	— objętość pary wodnej	Nm^3/Nm^3
V_g°	— teoretyczna objętość gazów spalinowych	Nm^3/Nm^3
V_g	— objętość gazów spalinowych	Nm^3/Nm^3
V_{gs}	— objętość świeżych gazów wychodzących z komory paleniskowej	Nm^3/h
V_{gr}	— ogólna objętość gazów przepływających przez instalację	Nm^3/h
V_{gh}	— objętość gazów kominowych wypuszczanych do atmosfery	Nm^3/h
V_{gaw}	— objętość gazów recykulowanych	Nm^3/h
V_p	— objętość zimnego powietrza zużywanego dla obniżenia temperatury gorących spalin	Nm^3/h

Q	— całkowite zapotrzebowanie ciepła ujawnionego	kcal/h
Q_p	— ciepło użyteczne	kcal/h
Q_{gh}	— ciepło unoszone do atmosfery gazami kaminowymi	kcal/h
η_p	— współczynnik sprawności cieplnej instalacji	
$C_m H_n$	— zawartość ciężkich węglowodorów w gazie	$\%$
d_g	— zawartość wilgoci w gazie	gr/Nm^3
C_{CO_2}	— średnie ciepło właściwe dwutlenku węgla przy stałym ciśnieniu	$\text{kcal}/\text{Nm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$
C_{N_2}	— średnie ciepło właściwe azotu przy stałym ciśnieniu	$\text{kcal}/\text{Nm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$
C_p	— średnie ciepło właściwe pary wodnej przy stałym ciśnieniu	$\text{kcal}/\text{Nm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$
C_{wp}	— średnie ciepło właściwe wilgotnego powietrza przy stałym ciśnieniu	$\text{kcal}/\text{Nm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$
$(VC)^\circ$	— średnie ciepło właściwe spalin otrzymywanych przy spalaniu gazu z teoretycznym współczynnikiem nadmiaru powietrza $\alpha = 1$ przy stałym ciśnieniu	$\text{kcal}/\text{Nm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$
i_g°	— zawartość ciepła w produktach otrzymywanych ze spalania 1 Nm^3 gazu przy $\alpha = 1$	kcal
i	— zawartość ciepła w 1 Nm^3 spalin otrzymywanych z spalania gazu przy $\alpha = 1$	kcal
i'	— zawartość ciepła w 1 Nm^3 spalin otrzymywanych z spalania gazu przy $\alpha > 1$	kcal
i_{pow}°	— zawartość ciepła w teoretycznej ilości powietrza niezbędnej dla przeprowadzenia procesu spalania	kcal
i_{pow}	— zawartość ciepła w 1 Nm^3 powietrza	kcal
i_m	— zawartość ciepła w 1 Nm^3 ostudzonych gazów spalinowych wchodzących do reaktora	kcal
i_k	— zawartość ciepła w 1 Nm^3 gazów kominowych	kcal
α_k	— współczynnik przenikania ciepła przez konwekcję	$\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$
α_r	— współczynnik przenikania ciepła przez promieniowanie	$\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$
p_{RO_2}	— ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla	ata
p_{H_2O}	— ciśnienie cząstkowe pary wodnej	ata
φ	— współczynnik określający jakość spalin	
w	— szybkość liniowa gazów	m/sek
d	— zewnętrzna średnica rur wymiennika ciepła	mm
S_1	— odległość między osiami rur w rzędach skierowanych prostopadle do przepływu gazu	m
S_2	— odległość między rzędami rur	m
n	— ilość rzędów rur w wymienniku	

Uwaga: Umieszczone w tekście symbole posiadające u góry po prawej stronie przecinek — odnoszą się do metody ochładzania świeżych spalin zimnym powietrzem.

Literatura

1. E. Praetorius, *Brennstoff-Wärmewirtschaft*, **17**, 101 (1935); A. P. Kuczugurenko, *Za Ekonomii Topliwa* **5**, nr 2, 15 (1943); M. S. Maslenikow *Za Ekonomii Topliwa*, **7**, nr 5, 19 (1950); **9**, nr 5, 25 (1952)
2. O. B. Gooch, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 932 (1943)
3. *Normy ciepłowego rasczeta kotła*. Centralny kotłoturbinny institut, Moskwa 1945

Zagadnienie smoły w budownictwie

1. Rozwój produkcji i zbytu smoły dla budownictwa

668.731.2/3:69

P. Zabyszczan

1. 1. Okres od 1945 do 1949 r. włącznie

Przemysł koksochemiczny wytwarzający m. in. produkty węglowodórne dla budownictwa, jak smoła dachowa, pak, lepik, karbolineum, był w latach 1945/46 zdewastowany i nie mógł przerobić całej surowej smoły koksowniczej. Budownictwo odczuwało wówczas dotkliwy brak surowców do fabrykacji papy dachowej, a więc smoły preparowanej i paku, zaś rynek szczególnie wiejski, wygłodzony w latach okupacji, mógł być zaopatrzony tylko częściowo w potrzebną smołę dachową i lepik do naprawy i konserwacji dachów papowych.

Przy ogromnym zapotrzebowaniu na produkty węglowodórne nie mogła być wówczas niestety wykorzystana baza surowej smoły koksowniczej, a surowa smoła gazownicza z uruchomionych gazowni również nie była wykorzystywana z braku możliwości przerobczych. Na rynku wytworzyła się chaotyczna sytuacja; nie przerobiona surowa smoła z gazowni rozchodziła się nie tylko do prywatnych fabryk papy, ale co gorzej była także stosowana do konserwacji dachów krytych papą.

Smoła surowa z koksowni, z generatorów i gazowni zawierająca składniki kwaśne, które niszczą tekturę i są wymywalne, a spływając z wodą deszczową porywają ze sobą także cząstki smoły.

Nieprzerobiona smoła surowa niszczy więc papę dachową i bynajmniej nie konserwuje jej. W tym okresie używano także surowej smoły z drzew liściastych, która jeszcze gorzej wpływa na papę dachową.

Kluczowy przemysł koksochemiczny i dystrybutor byli wtedy bezsilni wobec takiego stanu rzeczy.

Racjonalny przerób całej smoły koksowniczej, generatorowej i gazowniczej był w tym okresie odbudowy i budowy zakładów koksochemicznych niemożliwy. Ten niepożądany stan uległ jednak w latach 1947/49 stopniowej likwidacji. W miarę rozszerzenia możliwości przerobczych przemysł koksochemiczny przerabiał z roku na rok coraz większe ilości smoły surowej likwidując stare zapasy, a potem przystąpił także do racjonalnego przerobu smoły gazowniczej.

W okresie niedoboru smoły dachowej i paku zaopatrywano w wymienione surowce w pierwszym rzędzie fabryki papy, zaniedbując konserwację dachów. Poprawa na tym odcinku następowała stopniowo od roku 1948.

1. 2. Okres planu 6-letniego (1950—1955)

Od roku 1950 cała produkcja smoły surowej i gazowniczej jest przerabiana. Stanowi to duże osiągnięcie przemysłu koksochemicznego. Dzięki temu okres niewłaściwej i drogiej konserwacji dachów papowych surową smołą gazowniczą a nawet drzewną należy już do przeszłości.

Stale wzrastająca baza surowej smoły pozwoliła na coraz wydawniejsze zasilanie fabryk papy smołą dachową i pakiem, na cele zaś konserwacyjne przeznaczano coraz więcej smoły dachowej i lepiku. Produkcja papy dachowej jest limitowana ilością tektury surowej, natomiast na odcinku produktów węglowodórnych nie było żadnych trudności przy pokryciu pełnego zapotrzebowania fabryk papy. Ze względu na duże zaległości w dziedzinie konserwacji dachów papowych wytyczne władz nadrzędnych szły w kierunku stałego zwiększania puli smoły dachowej po uwzględnieniu zapotrzebowania na masowe produkty smołowe do innych celów np. na smoły drogowe. Pewne zahamowanie rozwoju produkcji smół drogowych ułatwiło w dużym stopniu pokrycie zwiększającego się zapotrzebowania fabryk papy na smołę dachową i pak oraz pozwoliło w jeszcze wydawniejszym stopniu zwiększyć dostawy smoły dachowej na cele konserwacyjne. W roku 1953 można było dostarczyć na rynek szczególnie wiejski około 12.000 ton smoły dachowej ponad plan. Te ponadplanowe ilości zostały uzyskane na skutek forsowania przerobu smół surowych w II półroczu ub. r. Łatwość z jaką wchłonięte zostały przez rynek ponadplanowe dostawy poważnych ilości smoły dachowej w stosunkowo krótkim czasie, bo zaledwie w okresie od sierpnia do października r. 1953, stanowi dostateczny dowód, że rynek nie jest jeszcze bynajmniej nasycony.

Dostawy produktów smołowych do fabrykacji papy oraz na konserwację przedstawiały się następująco:

A. Dla fabryk papy:

Rok	Smoła dachowa w tys. ton	Pak w tys. ton	Razem w tys. ton
1950	15	18	33
1953	18	19	37
1954 (plan)	22	23	45
1955 (plan)	23	23	46

Do tego dochodzą jeszcze dostawy gorącej masy papowej (mieszanina smoły dachowej i paku) dla jednej z fabryk papy, wynoszące w latach 1953—1955 około 3,5 tys. ton rocznie.

B. Na cele konserwacyjne:

Rok	Smoła dachowa w tys. ton	Lepik w tys. ton	Razem w tys. ton
1950	37	18	55
1953	52	19	71
1954 (plan)	45	23	68
1955 (plan)	48	25	73

Rozwój zużycia smoły dachowej i paku do fabrykacji papy dachowej, jak również zużycia smoły dachowej i lepiku na cele konserwacyjne, był równomierny z wyjątkiem wysokości w roku 1953 związanego z forsowaniem przerobu smoły surowej.

Oprócz wymienionych typowych produktów smołowych z przemysłu koksochemicznego rynek otrzymuje od wytwórni spółdzielczych rocznie kilka tysięcy ton lepików zastępczych i mas konserwacyjnych. Bazę surowcową dla spółdzielczości do produkcji tych zastępczych produktów stanowią wszelkiego rodzaju odpady smołowe z przemysłu koksochemicznego i z gazowni. Zastępczy lepik oraz masy konserwacyjne z sektora spółdzielczego nie są oczywiście typowymi produktami, jak produkty przemysłu kluczowego, a dopuszczenie ich na rynek jest zależne od orzeczenia Instytutu Techniki Budowlanej. Produkcja tych zastępczych artykułów uzupełnia pulę typowych produktów, a w szczególności deficytowego lepiku, którego produkcja w przemyśle koksochemicznym limitowana jest przez opakowanie (bębny blaszane).

Z przytoczonych liczb wynika, że w okresie planu 6-letniego łączne zużycie smoły dachowej i paku do produkcji papy i na cele konserwacyjne wyniesie w ogólnej puli smoły surowej przeciętnie 25% rocznie, a uwzględniając do tego jeszcze lepik — prawie $\frac{1}{3}$ puli smoły surowej, więc bardzo poważny odsetek.

1. 3. Perspektywy na okres planu 5-letniego (1956—1960)

W tym okresie pula smoły surowej powinna wzrastać stopniowo, a w roku 1960 osiągnąć poziom dwukrotnie wyższy niż w roku 1954. Założenia przerobu smoły surowej w przemyśle koksochemicznym na masowe produkty smołowe powinny uwzględnić przede wszystkim rozwój i potrzeby drogownictwa.

W roku 1960 należy przewidzieć trzykrotnie większe zużycie smół drogowych niż w roku 1954. Natomiast wzrost produkcji smoły dachowej, paku i lepiku dla budownictwa powinien wynieść w tym samym okresie około 40%. Produkcja wymienionych produktów na cele budownictwa powinna w roku 1960 osiągnąć następujące ilości:

a) dla fabryk papy:

30.000 ton smoły dachowej
30.000 „ paku
5.000 „ gorącej masy papowej
65.000 ton

b) na cele konserwacyjne:

64.000 ton smoły dachowej
35.000 „ „ lepiku
99.000 ton

Proporcja między wzrostem produktów smołowych dla budownictwa a smołami drogowymi jest głęboko uzasadniona. Smoły drogowe stanowią pierwszorzędne lepiszcze do nowoczesnych nawierzchni, które przy ograniczonych ilościach asfaltu niezbędne jest do realizacji zakrojonych na dużą skalę planów drogownictwa. Natomiast do krycia dachów budynków mieszkalnych w mieście i na wsi oraz budowli przemysłowych stosować się będzie poza papą smołową coraz więcej innych materiałów, jak dachówka, blacha, różnego rodzaju płyty itp. Uwzględniając jeszcze przy tym papę bitumiczną można stwierdzić, że w budownictwie mieszkaniowym i przemysłowym zarysowuje się wyraźny zanik papy dachowej smołowej, która wymaga bieżącej konserwacji, a po pewnym czasie odnowienia. Stosowanie w coraz większej mierze trwalszych materiałów do krycia dachów należy uznać za tendencję racjonalną, ograniczając stosowanie papy smołowej do celów, do których się ona dobrze nadaje.

2. Surowce węglowodórne dla fabryk papy smołowej

2. 1. Smoły dachowe

Typowy produkt powinien być wytwarzany przez przemysł koksochemiczny tylko z surowej smoły koksowniczej lub gazowniczej z wyłączeniem smoły generatorowej.

Wobec tego, że fabryki papy sporządzają u siebie masę papową ze smoły dachowej i paku, konsystencja dostarczanej smoły powinna być dostosowana do pory roku, więc rzadsza w zimie, zaś gęstsza w lecie, co ma znaczenie nie tylko przy samej fabrykacji papy, lecz także przy opróżnianiu cystern.

Według dotychczasowego doświadczenia stosunek ilości smoły dachowej do ilości paku zużywanych przeciętnie przez fabryki w ciągu roku wynosi 1:1. W okresie zimowym zużywa się 60% smoły i 40% paku, zaś w okresie letnim — 40% smoły i 60% paku.

Ze względu na sezonowy charakter budownictwa drogowego nasilenie dostaw smoł drogowych w lecie musi być większe niż w okresie zimowym. Dlatego w celu zabezpieczenia równomiernego odpływu wszystkich smół preparowanych z zakładów koksochemicznych jest wskazane, aby w I i IV kwartale dostawy smoły dachowej dla fabryk papy były wzmożone. Jest to niezwykle ważne ze względu na ograniczoną pojemność magazynów u producenta i racjonalne wykorzystanie cystern przez cały rok. W przeciwnym razie przemysł koksochemiczny ponosiłby ciężary z tytułu magazynowania wielkich ilości smoły, a w lecie nie mógłby regularnie zaopatrywać fabryk papy, tym więcej, że właśnie w II i III kwartale jest największe nasilenie dostaw smoły dachowej na cele konserwacyjne, a zwłaszcza dla wsi.

2. 2. Pak

Typowy pak powinien być produkowany tylko z surowej smoły koksowniczej lub gazowniczej z wyłączeniem smoły generatorowej analogicznie jak przy smole dachowej.

Do fabryk papy dostarcza się obecnie pak łamany lub w blokach o temperaturze mięknięcia 65°—75°C, jednak postęp techniczny a przede wszystkim higiena pracy wymagają zmiany procesu technologicznego chłodzenia paku jak również zmechanizowanego załadunku. Stosowany jeszcze sposób zlewania paku płynnego do stawów i rąbanie po wystygnięciu jest już stanowczo przestarzały. Przy rąbaniu i łamaniu paku powstaje nie tylko miazg, lecz także drobny pył szkodliwy dla zdrowia. Przemysł koksochemiczny przestawi się prędzej czy później na granulację paku, co obniży nie tylko koszty produkcji, lecz przede wszystkim załadunku, przy równoczesnym podniesieniu stanu higieny pracy i odzyskaniu poważnej powierzchni terenu fabrycznego zajętego na stawy. Niestety granulowany pak nie znajduje uznania w naszych fabrykach papy, które wolą pak w blokach lub w dużych kawałach. Tego rodzaju konserwatyzm musi być w przyszłości przełamany.

2. 3. Masa papowa

Z dostarczanej smoły dachowej i paku sporządzają fabryki papy we własnym zakresie masę papową. Gdańskie Zakłady Papy jako jedyne zakłady w przemyśle izolacyjnym otrzymują z pobliskiego zakładu koksochemicznego gotową masę papową o temperaturze około 200°C, w składzie przeciętnie ok. 30% olejów i ok. 70% paku. Dostawy są o tyle ułatwione,

że odbywają się na odległości zaledwie kilkuset metrów. Proces produkcyjny tej masy papowej jest analogiczny do produkcji lepiku z tym, że cykl produkcyjny jest nieco krótszy. Fabrykację lepiku kończy się w granicach temperatur mięknięcia 38°—45°, natomiast masy papowej zimą w granicach 25°—30°C, a latem 30°—35°C.

Gotowa masa papowa wyrugowała warzelnię i stanowiska warzelniczkowe, dzięki czemu warunki higieny pracy są znacznie lepsze, gdyż wyeliminowane zostały wyziewy gotującej się smoły z pakiem. Masa papowa jest dostarczana o żądanej temperaturze mięknięcia, konsystencja więc może być dostosowywana do warunków atmosferycznych, co ułatwia uzyskanie wysokiej jakości papy. Oprócz poprawy warunków higieny pracy zakład uzyskuje obniżkę kosztów produkcji. Z drugiej strony zakład koksochemiczny osiąga takie korzyści, że oprócz pewnego uproszczenia destylacji odpada uciążliwy i stosunkowo drogi załadunek paku do węglarek.

Przemysł izolacyjny mógłby przejść na gotową masę papową również w innych fabrykach, położonych blisko zakładów koksochemicznych. Niestety przejście na dostawy masy papowej nie jest sprawą prostą, a to z dwóch powodów. Po pierwsze do transportu potrzebne są izolowane cysterny-termosy aby zapewnić nadejście masy w stanie płynnym, zaś park izolowanych cystern jest ograniczony i wystarcza zaledwie do odwozu paku płynnego do brykietowni. Po drugie zakłady koksochemiczne stosujące ciągłą destylację nie mogłyby się ciągle przestawiać na produkcję masy papowej, gdyż potrzebne ilości dla najbliższych położonych fabryk byłyby zbyt małe w stosunku do skali produkcyjnej tych fabryk. Okresowa produkcja większych ilości masy wymagałaby ogrzewanych zbiorników w zakładach, z których by potem nastąpiła wysyłka na cysternach w miarę potrzeb fabryk papy, co ze względu na brak zbiorników jest także niemożliwe. W każdym przypadku fabryki papy musiałyby mieć także odpowiednie ogrzewane zbiorniki, gdyż trudno sobie wyobrazić, żeby dostawy przebiegały ściśle zgodnie z harmonogramem wg godzin czy nawet dni.

Z przytoczonych powodów to ciekawe zagadnienie ma mało szans na pozytywne rozwiązanie w najbliższej przyszłości, lecz bynajmniej nie powinno być zaniebane lub odrzucone.

2. 4. Odpady smołowe

Przemysł koksochemiczny i gazownie stawiają corocznie do dyspozycji kilka tysięcy ton odpadów smołowych o różnej jakości i konsystencji zależnie od źródła pochodzenia. Odpady smołowe stanowią bazę surowcową dla przemysłu spółdzielczego, który przerabia je głównie na zastępcze lepiki, a z reszty produkuje masy konserwacyjne.

Należałoby się zastanowić, czy odpady nie mogłyby być jeszcze korzystniej użytkowane, a mianowicie do produkcji lekkiej papy zastępczej. Z jednej strony produkcja normalnej papy dachowej jest limitowana przez teksturę surową, z drugiej zaś strony normalna papa jest stosowana nie tylko do krycia długotrwałych dachów, lecz także do wszelkich innych przejściowych i krótkotrwałych budynków i konstrukcji, jak np. baraki, szopy itp. Używanie normalnej papy do podobnych celów wydaje się nieuzasadnione i stanowi marnotrawstwo, gdyż papa pokrywająca budynki krótkotrwałe jest przy ich rozbiórce niszczone, a do produkcji lekkiej papy zastępczej wystarczyłoby po prostu grubszy papier zamiast typowej tekstury surowej.

Zastępcza papa wpłynęłaby pośrednio na podwyższenie puli normalnej papy dachowej do właściwych celów budowlanych i z powodzeniem mogłaby być stosowana wszędzie tam, gdzie chodzi o krycie i zabezpieczenie przed działaniem deszczu, wilgoci, słońca itd. na krótki okres czasu. Nadto mogłaby być stosowana do przykrywania i zabezpieczenia materiałów budowlanych na miejscu budowy, jak cement, materiały drzewne itp., a nawet do przykrywania wagonowych ładunków siana i słomy, przy czym do tego samego celu można by ją stosować kilkakrotnie.

Co do samej organizacji produkcji, to z uwagi na różnorodność i przypadkowość odpadów smołowych wydaje się celowe pozostawienie tej bazy surowcowej dla przemysłu spółdzielczego, a nie państwowego.

3. Produkty smołowe do konserwacji w budownictwie

3. 1. Smoła dachowa

Jakość smoły dachowej do konserwacji niczym nie różni się od jakości smoły do fabrykacji papy.

Ze stale wzrastającą pulą typowej smoły dachowej na cele konserwacji wzrastają trudności w jej rozprowadzaniu, głównie z powodu coraz większego braku opakowania (beczek).

Dostawy z zakładów koksochemicznych są wykonywane w cysternach w dwóch głównych kierunkach: zaopatrzenia przemysłu i instytucji oraz zaopatrzenia wsi. Smoła dachowa jest właściwie artykułem sezonowym. W okresie zimowym występują poważne trudności w zbycie. Odbiorcy, szczególnie wiejscy, nie dysponujący odpowiednimi zbiornikami i beczkami wzbudzają się odbierać materiał w okresie zimowym, w związku z czym producenci oraz składnice CHMB muszą sami magazynować część smoły.

Należałoby rozważyć stworzenie w pewnych rejonach wiejskich, a nawet miejskich, stałych baz terenowych, analogicznie, jak to bardzo dobrze zorganizowało drogownictwo dla smoły drogowej. Betonowe zbiorniki ziemne w terenie umożliwiają magazynowanie smoły zimą; można ją stamtąd czerpać na potrzeby wsi w najdogodniejszej porze roku. Ponadto nadchodzące cysterny mogą być opróżniane bez ich przetrzymywania, co dla racjonalnej gospodarki cysternami przy ograniczonym taborze stanowi sprawę pierwszorzędnej wagi. W celu ułatwienia opróżnienia cystern smoła powinna być wysyłana tylko w cysternach z węzłownicami. Przemysł koksochemiczny stopniowo dostosowuje tabor cysternowy do tego postulatu.

3. 2. Lepik smołowy

Wielkość produkcji lepiku powinna być dostosowana do potrzeb związanych ze sklejaniem papy. W praktyce jednak produkcja lepiku jest limitowana przez opakowanie, (bębn blaszane), z drugiej zaś strony poważna część lepiku stosowana jest nieracjonalnie. Lepik ma swoje zasadnicze przeznaczenie jako środek lepiący papę, lecz jest zbyt często używany do zagęszczania smoły dachowej do smarowania dachów. Wszelkie próby i zabiegi w kierunku wyeliminowania tego wysoce niepożądanego zjawiska nie dały dotąd rezultatu.

Zważywszy, że dotkliwy brak bębnow blaszanych nie pozwala niekiedy wykonać planów produkcyjnych, należy uznać niewłaściwe stosowanie lepiku do zagęszczania smoły dachowej za szkodliwe gospodarczo. Związany z nim niedobór lepiku do właściwego celu często hamuje wykonanie nowych dachów papowych.

Zamiast lepiku używać z powodzeniem do zagęszczania smoły dachowej normalnego paku, który jest dostarczany w blokach lub w kawałkach bez opakowania.

Praca naukowo-badawcza

W sprawie możliwości użytkowania żużla wielkopieczowych w rolnictwie i przemyśle nawozów sztucznych

J. Szafnicki

Katedra Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego — Politechnika Śląska

669.162.266.4:631.82

Omówiono badania porównawcze żużla wielkopieczowych jako specyficznego typu wapna nawozowego. Połączono skład chemiczny, analizę spektrograficzną i własności fizykochemiczne badanych żużli. Scharakteryzowano wyniki badań dotyczących możliwości stosowania żużli wielkopieczowych w produkcji nawozu sztucznego typu saletrzaku. Badania przeprowadzono porównawczo przy użyciu żużli, wapienka i dolomitu jako wypełniaczy oraz pod kątem strat azotu ogólnego wydzielnego z mieszanin w formie amoniaku. Szczególną uwagę zwrócono na możliwość użytkowania tzw. żużla samorozpadowego.

Zagadnienie właściwego użytkowania żużla wielkopieczowego jest jednym z ważnych na skalę państwową problemów naszej gospodarki narodowej. Zagadnienie to zapewne znajduje całkowite ekonomiczne i przemysłowe rozwiązanie w zakładach hutniczych budowanych dzisiaj, pozostaje jednak do rozwiązania zagadnienie żużlowe w zakładach starych, ograniczonych terenowo zwałami żużla. Zapasy żużla na hałdach zwiększają się stale, hamując rozwój czy połączenie się w kombinaty hutnicze pewnych zakładów szczególnie na Śląsku.

Dotychczas zagadnienie żużla traktowano błędnie, uważając żużel wielkopieczowy jedynie za uciążliwy odpadek produkcyjny. Rozwiązaniem tego zagadnienia zajmowali się głównie producenci-hutnicy i główni konsumenci: technicy komunikacji i budowlani. Problem żużla w małym stopniu interesował dotychczas chemików, mimo że odpadek ten pod względem

Zagadnienie to jest niezmiernie ważne w okresie deficytu blachy. Zakaz zagęszczania smoły dachowej lepikiem powinien być wprowadzony już w najbliższym czasie.

Zastępując tutaj lepik przez pak osiągnięć się dwie korzyści a mianowicie:

- a) Oszczędność poważnej ilości bębnow blaszanych.
- b) Stworzenie nowego kierunku zbytu dla nadmiaru paku.

3. 3. Inne produkty węglowodórne

Oprócz głównych i masowych produktów smołowych stosowanych do celów konserwacyjnych należy wymienić jeszcze następujące produkty węglowodórne:

3. 3. 1. Lepik posadzkowy (na zimno) w składzie ok. 75% paku i ok. 25% rozpuszczalnika z dodatkiem żywicy kumarynowych lub kalafonii. Służy do klejenia klepek posadzkowych itp.

3. 3. 2. Tworzywa sztuczne na bazie paku, których właściwości można dostosować do różnych celów izolacji, uszczelniania, do zalewania kabli itp.

3. 3. 3. Lakier smołowy do powlekania konstrukcji stalowych.

3. 3. 4. Karbolineum węglowe do powierzchniowej impregnacji materiałów drewnianych.

3. 3. 5. Różne środki na bazie produktów węglowodórnych do walki z grzybem domowym.

4. Uwagi i postulaty

4. 1. Wobec względnego nadmiaru paku należy na jego bazie rozwinąć produkcję mas i różnych materiałów izolacyjnych dla budownictwa.

4. 2. Ze względu na deficyt bębnow blaszanych konieczne jest wprowadzenie zakazu używania lepiku do zagęszczania smoły dachowej, do czego należy stosować pak.

4. 3. Dążyć do sprowadzania coraz większych ilości gotowej masy papowej z przemysłu koksochemicznego wprost do fabryk papy.

4. 4. Rozwijać produkcję środków grzybobójczych na bazie produktów węglowodórnych.

4. 5. Zużytkować odpady smołowe do produkcji lekkiej papy zastępczej.

4. 6. Zorganizować w niektórych rejonach wiejskich bazy terenowe dla smoły dachowej.

ilościowym stanowi ok. 150% (wagowo) produkcji surowców i zawiera szereg składników i własności kwalifikujących go jako gotowy produkt — wapno nawozowe lub surowiec, w oparciu o który mogłaby powstać pewna gałąź przemysłu nawozów sztucznych. W rolnictwie żużel wielkopieczowy, mimo pracy szeregu uczonych polskich i obcych, nie znajduje właściwego użytkowania, co zdaje się wynikać z ciężkiego do przewyciężenia konserwatyizmu użytkowników — rolników.

W krajach tak uprzemysłowionych jak Niemcy w okresie ostatniej wojny używano jedynie, wg raportów alianckich⁷⁾, 50 do 75% żużla z produkcji bieżącej. Raporty nie zawierają danych o ilościach żużla zużywanych do celów rolniczych. Związek Radziecki rozwiązuje zagadnienie użytkowania żużla drogą wypracowania szeregu materiałów wiążących i pefa-

brykatów budowlanych na bazie ekonomicznie opracowanej technologii produkcji żużla wielkopiecowego.

Całkowicie otwarta jest kwestia użytkowania żużla samorozpadowego, który nie nadaje się do produkcji materiałów budowlanych i stanowi dotychczas rzeczywisty uciążliwy odpad produkcyjny hutniczej.

Celem niniejszej pracy jest naświetlenie w części ogólnej zagadnienia żużla wielkopiecowego od strony składu mineralogicznego, chemicznego i dotychczasowego użytkowania w technologii; w części doświadczalnej starano się drogą badań dostarczyć pewnych danych, które mogłyby stanowić podstawę do właściwego użytkowania żużla jako wapna nawozowego zawierającego mikronawozy, o dużej zdolności alkalinizowania i o zawartości krzemionki w formie łatwo przyswajalnej.

W części drugiej pracy doświadczalnej poruszone zostało zagadnienie możliwości produkcji zmodyfikowanego saletrzaku z zastosowaniem zamiast wapniaka mielonego żużla wielkopiecowego lub samomielącego się żużla samorozpadowego. Do badań użyto typowych zasadowych żużli z produkcji bieżącej.

Ogólna charakterystyka żużli wielkopiecowych

Żużel wielkopiecowy powstaje w czasie procesu hutniczego w wielkim piecu na skutek reakcji między kwaśnymi składnikami rudy żelaznej i koksu a zasadowymi składnikami dodawanymi w procesie wytapiania surowki, zwanymi inaczej topnikami. Głównymi składnikami żużla są: CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO. Stanowią one ok. 95% ogólnego składu żużla, na pozostałe 5% składają się głównie: Mn, Fe, S i pierwiastki występujące w żużlu w ilościach śladowych. Spektrogram typowego żużla pochodzenia amerykańskiego wykazuje zawartość 18 pierwiastków w zakresie fal o długościach 2400 — 3570 Å.⁴⁾ Rozrzut poszczególnych składników chemicznych żużla zależny jest od wsadu i od produkcji poszczególnych rodzajów surowek. W tablicy 1 podają za H. Riessem¹⁾ przeciętną zawartość głównych składników w polskich żużlach wielkopiecowych:

T a b l i c a 1

Radzaj surowki	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	S	%
Surówka przeróbcza I	41.3	5.0	33.54	12.59	0.7	1.5	
Surówka przeróbcza II	37.54	11.88	33.46	9.94	0.9	1.4	
Surówka odlewnicza I	46.52	4.91	31.48	11.28	1.2	0.9	
Surówka odlewnicza II	44.64	3.90	33.65	11.67	0.8	1.5	(1.5)
Surówka hematytowa	43.00	2.50	34.00	17.00	1.8	1.3	
Surówka zwierciadlista	41.00	6.30	33.00	7.3	1.5	0.8	

Skład mineralogiczny żużla wielkopiecowego

Skład mineralogiczny żużla wielkopiecowego zależny jest od warunków chłodzenia. Żużel wielkopiecowy wypływa z wielkiego pieca podobnie do lawy wulkanicznej i nagle ochłodzony stanowi jednorodną szklistą masę. W warunkach powolnego chłodzenia w masie żużla powstają zarodki kryształów poczynając od temperatury 1450° i zachodzi dalsza krystalizacja aż do osiągnięcia równowagi termicznej. Rodzaj powstających w powoli krystalizującym żużlu minerałów uzależniony jest od składu chemicznego żużla. W tablicy 2 podano zaczerpnięty z literatury skład mineralogiczny normalnych żużli wielkopiecowych.²⁾

Z minerałów występujących w żużlu chłodzonym powoli należy zwrócić specjalną uwagę na obecność krzemianu dwuwapniowego 2CaO.SiO₂. Krzemian dwuwapniowy (inaczej ortokrzemian wapniowy) występuje zawsze w żużlach o wysokiej zawartości CaO. W zależności od temperatury występuje on w trzech odmianach pod nazwami alfa-, beta-, i gamma-krzemianu dwuwapniowego. Postać alfa jest trwała powyżej temperatury 1456°, postać beta- do 675°, w której to temperaturze przechodzi w formę gamma. Forma gamma krzemianu dwuwapniowego odznacza się tym, że ma niższy ciężar właściwy, a więc — większą objętość. Ciężary właściwe poszczególnych form krzemianu dwuwapniowego przedstawiają się następująco:

alfa krzemian dwuwapniowy	c. wł. 3.27
beta krzemian dwuwapniowy	c. wł. 3.28
gamma krzemian dwuwapniowy	c. wł. 2.98

Na skutek tej przemiany odmiany beta w odmianę gamma następuje w zestalonej masie żużla chłodzonego powoli rozzerwanie agregatu żużla i samomielenie, które daje w wyniku pył żużlowy, tzw. żużel samorozpadowy. Z zasady samorozpadowi ulega żużel, w którym stosunek zawartości CaO:SiO₂ jest większy niż 1,27. Rozpadowi żużla można zapobiec zastępując częściowo CaO przez MgO⁵⁾.

Proces nagłego chłodzenia żużla wpływającego z wielkiego pieca wodą, parą lub powietrzem nazywamy procesem granulacji. W technice poddajemy temu procesowi żużle wielkopiecowe zasadowe tj. te, w których stosunek (CaO + MgO):(SiO₂ + Al₂O₃) jest większy od 1, otrzymując na tej drodze cenny półprodukt do fabrykacji cementu hutniczego, cementów żużlowych ewentualnie pumeks żużlowy.

Tablica 2. Skład mineralogiczny normalnych żużli wielkopiecowych

Minerał	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C
Krzemian jednowapniowy		
Pseudowollastonit	CaO.SiO ₂	1540° C.
Anortyt	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1550 „
Diopsyd	CaO.MgO.2SiO ₂	1391 „
Szpinel	MgO.Al ₂ O ₃	2135 „
Gehlenit	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1590 „
Akermanit	2CaO.MgO.2SiO ₂	1458 „
Monticellit	CaO.MgO.SiO ₂	1498 „(rozkład)
Krzemian dwuwapniowy	2CaO.SiO ₂	2130 „
Dwu krzemian trójwapniowy	3CaO.2SiO ₂	1457 „(rozkład)

Zastosowanie technologiczne żużli wielkopiecowych w zależności od ich charakteru chemicznego

1. Żużle blokowe kwaśne po odpowiednim rozdrobnieniu stosowane są jako kruszywo do budowy dróg, jako tłuczeń kolejowy oraz do odlewania kamieni drogowych w formach. Żużle kwaśne o określonym składzie chemicznym z ograniczoną zawartością siarki, żelaza i manganu znajduje zastosowanie w produkcji waty żużlowej, cennego materiału izolacyjnego. Należy tu nadmienić, że obecnie w Polsce pracują dwa zakłady produkujące watę żużlową. W Polsce przed wojną nie produkowano waty żużlowej, produkowano natomiast w hucie „Pokój” odlewane kamienie drogowe.

2. Zasadowe żużle granulowane znajdują różne zastosowanie zależnie od stosowanego sposobu granulacji. Żużle granulowane wodą stosowane są przy produkcji cementu hutniczego jako cenna domieszka o własnościach hydraulicznych. Cement hutniczy charakteryzuje większa odporność na działanie agresywnych wód siarczanowych; nadaje się on do budownictwa morskiego. Zasadowe żużle granulowane stosowane są również przy produkcji spoiw wzbudzonych w mieszaninie z wapnem, cementem czy gipsem. Żużel granulowany przy użyciu strumienia pary lub powietrza daje pumeks żużlowy, cenny wypełniacz do produkcji lekkich betonów. Z innych zastosowań technologicznych żużla wielkopiecowego należy wymienić stosowanie do produkcji szkła, zwłaszcza butelkowego.⁵⁾

W produkcji szkła możemy przez dodatek żużla obniżyć znacznie dodatek sody. Opracowywano użycie żużli ze starych zwałów jako materiału podsadzkowego w kopalnictwie węglowym; przeszkodą w stosowaniu żużla do tego celu jest nierówność składu żużla w hałdach oraz występujące niespodzianie zjawisko wiązania żużla. W niektórych krajach żużel zużywany jest do oczyszczania wód ściekowych tzw. metodą kroplową. Polega ona na rozpylaniu wód ściekowych na stos ułożony kolejnymi warstwami kawałków żużla, koksu, węgla kamiennego, tłucznia kamiennego i cegły.⁵⁾

Zastosowanie żużla wielkopiecowego w rolnictwie

Pierwszy patent dotyczący zastosowania żużla wielkopiecowego w rolnictwie do nawożenia gleb kwaśnych pochodzi z 1881 r. Patent ten omawia również stosowanie żużla wielkopiecowego po przeróbce za pomocą różnych kwasów (podobnie jak przy produkcji superfosfatu) jako nawozu sztucznego.

Badania przeprowadzone w 1916 r. wykazały, że w wielu wypadkach uprawy wyniki otrzymane przy stosowaniu żuźla wielkopiecowego są równie dobre lub lepsze niż przy wapniowaniu gleb wapniakiem. Systematyczne badania wazonowe przeprowadził J. W. Witte w 1928 r. Wykazały one, że drobno zmielony żużel daje w uprawach lepsze zbiory aniżeli w ten sam sposób dawkowana mączka wapienna. Witte pierwszy stwierdził, że przy nawozowym działaniu żuźla wielkopiecowego współdziałają inne pierwiastki zawarte w żużlu, które nie tylko pobudzają wzrost roślin lecz chronią je również przed szeregiem chorób. W badaniach tych stwierdzono, że najlepiej działa zmielony żużel blokowy i działanie jego w wysokim stopniu zależy od stopnia zmielenia.^{7, 10} Żużel granulowany mokry przed dawkowaniem winien być suszony a następnie mielony. Źródła amerykańskie⁶⁾ podają, że wapniowanie żużlem wielkopiecowym gleb działa nie tylko odkwaszająco, lecz również wzbogaca glebę w zużywane przez rośliny mikronawozy. Poza tym krzemionka z krzemianów i glinokrzemianów wapnia zawartych w żużlu wielkopiecowym przechodzi w krzemionkę koloidalną i przyswajana przez rośliny chroni je od chorób powodowanych przez grzybki⁷⁾. Wszyscy badacze zgadzają się, że im większy stopień rozdrobnienia żuźla tym skuteczniej działa on na odkwaszanie gleby i tym lepsze jest jego oddziaływanie na wzrost roślin i na ich plon. W Polsce żużlem wielkopiecowym jako wapnem nawozowym zajął się w r. 1862 Teofil Cichocki. Zwrócił on uwagę, że jest to źródło wapnia i manganu. Z badaczy polskich naszego okresu zajmujących się zagadnieniem żuźla wielkopiecowego jako nawozu wymienić należy: Mariana Górskiego, Mariana Kotera, K. Bassalika i Z. Golonkę. W Związku Radzieckim sprawę użytkowania żuźla wielkopiecowego w postaci wapna nawozowego badają między innymi W. Kleczkowski i A. Władimirow.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. Charakterystyka typowych żużli wielkopiecowych jako wapna nawozowego pod względem chemicznym i fizycznym.

W tej części pracy przeprowadzono badania, których wyniki służyć mogą użytkownikom-rolnikom do dyskusji nad użyciem badanych żużli w praktyce rolniczej. Badania te obejmowały:

- ogólną charakterystykę żużli jako wapna nawozowego,
- skład chemiczny badanych żużli wielkopiecowych,
- analizę spektrograficzną badanych żużli,
- określenie pH zawiesin wodnych badanych żużli w porównaniu z pH zawiesin wodnych wapniaka i dolomitu,
- analizę sitową żużli i surowców porównawczych użytych do badań.

1. Ogólna charakterystyka żużli jako wapna nawozowego

W literaturze¹³⁾ między innymi podane są normy obowiązujące w Niemczech dla wapna nawozowego pochodzenia hutniczego (Hüttenkalk). Normy te przytaczamy:

- Produkt być może sprzedawany jedynie jako wapno hutnicze (Hüttenkalk).
- Rodzaj nawozu określany jest przez efektywną zasadowość i stopień przemianu.
- Minimalna zawartość części zasadowych określona jest na 42% (części zasadowe to suma CaO i MgO).
- Stopień przemianu: 80% nawozu winno przechodzić przez sito DIN-80, reszta przez sito DIN-6.
- Zawartość CaS w nawozie nie może przekraczać 5%.
- Nawóz nie może być mieszany z innymi.

Uwaga: Sito DIN 1171 Nr 80 6400 oczek/cm²
Sito DIN 1171 Nr 6 36 " "

2. Skład chemiczny żużli użytych do badań

Do badań użyto granulowanego żuźla wielkopiecowego i żuźla samorozpadowego oraz, jako surowców porównawczych, wapniaka (a właściwie margla gliniastego) i dolomitu. Skład chemiczny tych surowców podano w tablicy 3.

Analizy żużli wykazują, że do badań użyto żużli typu zasadowego. Żużel samorozpadowy odznacza się wysoką zawartością siarki siarczkowej i manganu.

Analizy przeprowadzono na próbkach suszonych w 105°.

3. Analiza spektrograficzna żużli wielkopiecowych

Żużle użyte do badań poddano jakościowej analizie spektrograficznej. Analizę tę wykonał Instytut Metalurgii w Gliwicach. Stosowano spektrograf o średniej dyspersji w łuku prą-

Tablica 3. Skład chemiczny surowców użytych do badań

Surowiec	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	S	Straty przebieg
Żużel granulowany	46.65	35.19	9.6	0.24	5.52	0.87	1.40	
Żużel samorozpad.	47.00	33.14	10.65	0.36	3.62	2.51	2.20	
Wapniak	43.46	13.76	6.00	1.73	0.88	—	—	34.17
Dolomit	30.27	0.63	0.10	0.45	21.64	—	—	46.60

du zmiennego o natężeniu 5 A. Do przeprowadzenia analizy jako elektrod pomocniczych użyto elektrod wykonanych z węgla spektralnie czystego produkcji FOCH w Gliwicach i elektrod z miedzi elektrolitycznej. Tablica 4 podaje wynik analizy spektrograficznej.

Tablica 4. Skład chemiczny badanych żużli, analiza spektrograficzna

Próbka	Ca	Si	Mg	Al	Mn	Fe	Ti	B	Na	K	Cu	Cr	Zn	V	Ni	P
1.	..	..	..	..	.	.	.	.	.	.	.	.	s	s	s	s
2.	..	..	..	..	.	.	.	.	.	s	.	s	s	s	s	s

Oznaczenia użyte w tablicy:

Próbka 1 żużel granulowany

obecny

Próbka 2 żużel samorozpadowy

s ślady spektrograficzne

.. znaczna zawartość

Jak wynika z tablicy 4 żużle badane zawierają szereg pierwiastków, które mogą stanowić mikronawozy. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na pierwiastki tak ważne przy nawożeniu, jak Mn, B, Ti, V i Zn.

Wg informacji pracowników I. M. w Gliwicach bor znaleziony w żużlach występował w obu przypadkach użycia elektrod pomocniczych i ich zdaniem obecność boru w badanych żużlach jest bezsporna.

Obecnie, po wykonaniu właściwych wzorców pierwiastków śladowych znalezionych w badanych żużlach, będzie przeprowadzona ilościowa analiza spektrograficzna.

4. Określenie pH zawiesin wodnych badanych żużli w porównaniu z pH zawiesin wodnych wapniaka i dolomitu

Określono pH zawiesiny wodnej żużli wielkopiecowych i surowców porównawczych wapniaka i dolomitu. Do sporządzenia zawiesiny wodnej użyto frakcji sitowej z sit poniżej 10 000 oczek na cm², tj. poniżej 60 mikronów. Określanie wartości pH przeprowadzano w temperaturze 18° używając do oznaczeń dwugramowych próbek z 50 ml wody destylowanej wymieszanych w ciągu 2 godz. Pomiar przeprowadzano na mieszaninie będącej w ruchu.

Wyniki pomiarów pH:

żużel granulowany	9,95
żużel samorozpadowy	10,10
Wapniak	8,90
Dolomit	8,40

Dane pomiarów pH przytaczane w literaturze⁶⁾ odnośnie żużli i wapniaka pochodzenia amerykańskiego są następujące: pH dla żuźla — 9,8, dla wapniaka 8,3.

5. Analiza sitowa żużli i surowców porównawczych

Przeprowadzenie analizy sitowej żużli i surowców porównawczych miało na celu zapoznanie się z rozrzutem ziarna użytych do badań surowców oraz zbadanie w jakim stopniu posunięty jest rozpad żużla wynikający z działania kruszącego ortokrzemianu wapniowego w formie gamma występującego w żużlu samorozpadowym. W wypadku możliwości użycia żużla wielkopiecowego samorozpadowego jako wapna rolniczego odpadłby proces mielenia, co odbiłoby się bardzo poważnie na kosztach produkcji i cenie sprzedaży wapna rolniczego. Wyniki analizy sitowej podano w tablicy 5.

Tablica 5. Analiza sitowa badanych żużli i surowców porównawczych

Surowiec	Pozostałość na sicie				poniżej sita
	0.2 mm.	0.09 mm.	0.075 mm.	0.060 mm.	0.05 mm.
żużel granulowany	0.6%	14.8%	15.8%	8.2%	50.4%
żużel samorozpadowy	22.8%	27.6%	8.3%	8.6%	32.4%
Wapniak	14.4%	17.8%	15.0%	11.0%	41.8%
Dolomit	9.8%	19.5%	19.5%	11.0%	39.5%

Analizę sitową przeprowadzano na sitach normalnych niemieckich. Próbkę przed sianiem suszono w temperaturze 110°. Czas wytrząsania prób — godzina. Stosowano sito o prześwitach 0.2 mm — 900 oczek/cm², 0.09 mm — 4900 oczek/cm², 0.075 mm — 6400 oczek/cm² i 0.060 mm — 10000 oczek/cm². Średnica sit normalnych — 200 mm. Waga próbek użytych do siania 100 g.

Zagadnienie właściwego rozdrobnienia żużla wielkopiecowego jako wapna nawozowego poruszane jest wielokrotnie

szczególnym uwzględnieniem zużytkowania żużla wielkopiecowego samorozpadowego, jako taniego w produkcji a bogatego w pierwiastki śladowe wapna nawozowego o specyficznych fizycznych i chemicznych własnościach.

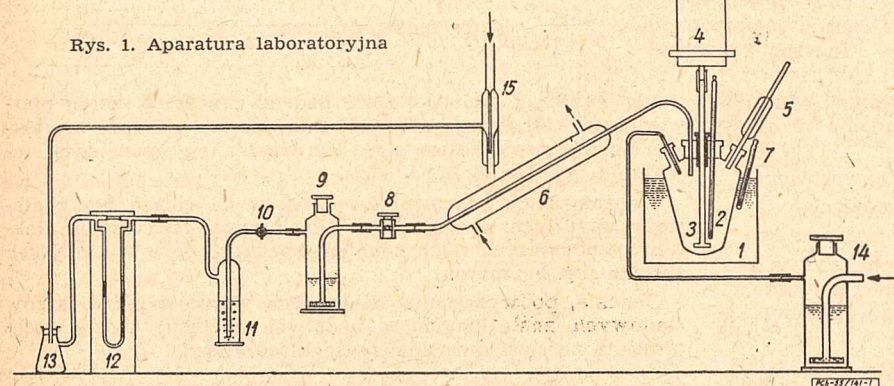
B. Badania porównawcze możliwości stosowania żużli wielkopiecowych do produkcji nawozu sztucznego typu saletraku

Tą częścią pracy objęte są badania laboratoryjne, które przetransponowane na skalę techniczną mogłyby dać w wyniku produkcyjnym zmodyfikowany saletrzak oparty na żużlu wielkopiecowym zamiast używanego dotychczas w produkcji kamienia wapiennego. Zastosowanie w produkcji saletraku żużla wielkopiecowego blokowego mielonego, granulowanego mielonego, czy też całkowicie odpadowego żużla produkcyjnego samorozpadowego spowodowałoby wprowadzenie wraz z żużlem w agregat saletrzaku szeregu pierwiastków znanych jako mikronawozy. W wypadku możliwości technologicznego zużytkowania w produkcji saletrzaku żużla samorozpadowego, koszt produkcji nawozu zostałby obniżony o koszty mielenia, ewentualnie zastąpiony przez wiele tańszą operację siania, co w wysokim stopniu obniżyłoby ogólne koszty produkcyjne.

W przeprowadzonych badaniach używano czystego azotanu amonu (produkcji FOCh w Gliwicach) a jako domieszek wszystkich czterech surowców scharakteryzowanych pod względem chemicznym i fizycznym w pierwszej części badań. Dane z literatury¹¹⁾ skłaniają nas do twierdzenia, że wapniak jako środek rozcieńczający azotan amonu w agregacie saletrzaku nie zawiera zupełnie pierwiastków śladowych tak ważnych dla pełnej vegetacji roślin. W badanych żużlach wielkopiecowych stwierdzono w obu przypadkach występowanie między innymi boru, którego wapniaki nie zawierają. Bor w żużlach pochodzi prawdopodobnie z koksu używanego w procesie hutniczym. Bronsart stwierdza obecność boru w popiołach po antracycie dochodzącą do 0.1%¹¹⁾. Omówienie roli i wartości składników żużla występujących w ilościach śladowych przekracza zakres tej pracy. Badania porównawcze polegające na określeniu strat azotu ogólnego wydzielanego w formie amoniaku z reagującej mieszaniny azotanu amonu i domieszek i absorbowanego w określonej ilości mianowanego HCl przeprowadzano w aparaturze laboratoryjnej przedstawionej schematycznie na rysunku 1.

Aparatura ta składa się z następujących części:

- (1) Łaźnia wypełniona strużynami mosiężnymi (łatwość regulacji temperatury ogrzewanej kolby)
- (2) Kolba do sulfonowania o pojemności 750 ml o trzech szyjkach
- (3) Mieszadło umieszczone w gazoszczelnym łożysku jenajskim
- (4) Motor 60 obr/min połączony z mieszadłem sprzęgłem elastycznym z grubościennego węża gumowego
- (5) Przyrząd dozujący surowiec z zatyczką. Całość jest gazoszczelna



w pracach badaczy polskich. W pracy F. Majewskiego i B. Szmídtówny¹⁰⁾ stwierdzono zwiększenie wartości nawozowej żużli wraz z rozdrobnieniem. W pracy M. Górskiego i M. Kotera⁹⁾ znajdujemy twierdzenie, że żużel wielkopiecowy prawie nie ustępuje pod względem działania odkwaszającego na glebę strąconemu CaCO₃. Znajdujemy tam również informację, że stopień zmielenia żużla poniżej 0.25 mm w znacznym stopniu aktywizuje jego działanie. Praca zwraca również uwagę na korzystne działanie mikronawozów zawartych w żużlu wielkopiecowym. Z przeprowadzonych badań wynika:

1. Żużel wielkopiecowy samorozpadowy reaguje silniej alkalicznie od żużla granulowanego i silniej aniżeli użyte surowce porównawcze.
2. Ilość pierwiastków stanowiących mikronawozy jest jednakowa w żużlach badanych.
3. Rozdrobnienie żużla samorozpadowego wynoszące 71% poniżej sita 0.2 mm i 32.4% poniżej sita 0.06 mm należy uznać za wysoki stopień rozdrobnienia.

Zdaniem naszym przytoczona chemiczna i fizyczna charakterystyka żużli produkcyjnych zachęca do przeprowadzenia właściwych dalszych badań rolniczych nad możliwościami zużytkowania żużli wielkopiecowych jako wapna rolniczego, ze

- (6) Chłodnica Liebiga długości 30 cm (chłodzenie produktów reakcji przed absorpcją w kwasie solnym)
- 7) Termometry: zewnętrzny, pomiar temperatury łaźni, wewnętrzny — pomiar temperatury mieszaniny reagującej
- (8) Kran trójdzielnny pozwalający na przerzucenie strumienia gazów przeciąganych z reaktora na jedną z dwóch płuczek absorpcyjnych
- (9) Płuczki Köllikera z mianowanym HCl
- (10) Kran trójdzielnny pozwalający na połączenie wyłączanej z obiegu płuczki z atmosferą, lub odcięcie wyłączonej gałęzi mostka trójdrożnego połączonego z płuczkami
- (11) Płuczka kontrolna wypełniona znaną ilością mianowanego HCl
- (12) Fleometr dla kontroli ilości przeciąganego przez aparaturę powietrza
- (13) Kolba próżniowa zabezpieczająca przed przerzuceniem wody z pompki wodnej do aparatury
- (14) System dwóch płuczek Köllikera wypełnionych stężonym H₂SO₄ do osuszania powietrza przepływającego przez aparaturę w czasie przeprowadzania doświadczenia

(15) Pompka wodna ssąca przeciągająca strumień powietrza przez aparaturę.

We wszystkich kolejno przeprowadzonych badaniach stosowano tę samą ilość wysuszonego w 110° azotanu amonu = 23,4 g i tę samą ilość surowców rozcieńczających = 16,6 g.

Razem mieszanina przed reakcją stanowiła masę 40 g o zawartości 9,18 g azotu, tzn. 20,47% N. (Saletrzak produkowany w zakładach przemysłu azotowego ustawiamy na zawartość 20,5% N).

Warunki kolejno prowadzonych badań porównawczych były następujące:

1. Temperaturę, w której przebiegała reakcja między azotaniem amonu a domieszkami, utrzymywano w granicach 145—150°.
2. Szybkość przeciągania powietrza przez aparaturę była stała i wynosiła litr/min.
3. Dodawano z mikropipety stałą ilość wody (5% w stosunku do azotanu amonu, co stanowi 1,17 ml).
4. Czas przeprowadzania poszczególnego badania był stały i wynosił godzinę.
5. Okresy kontroli analitycznej zużycia mianowanego HCl przez zobojętnianie również stałe — piętnastominutowe.
6. Odmierzana pipetą ilość kwasu mianowanego w płuczkach Köllikera w czasie trwania badań była stała i wynosiła 50 ml.
7. Po każdym piętnastominutowym okresie trwania doświadczenia pobierano dwie próby po 20 ml.
8. Jako wskaźnik do miareczkowania stosowano oranż metylowy.

W tablicy 6 uwidoczniło się wyniki strat azotu dla kolejnych doświadczeń wykonanych z czterema surowcami.

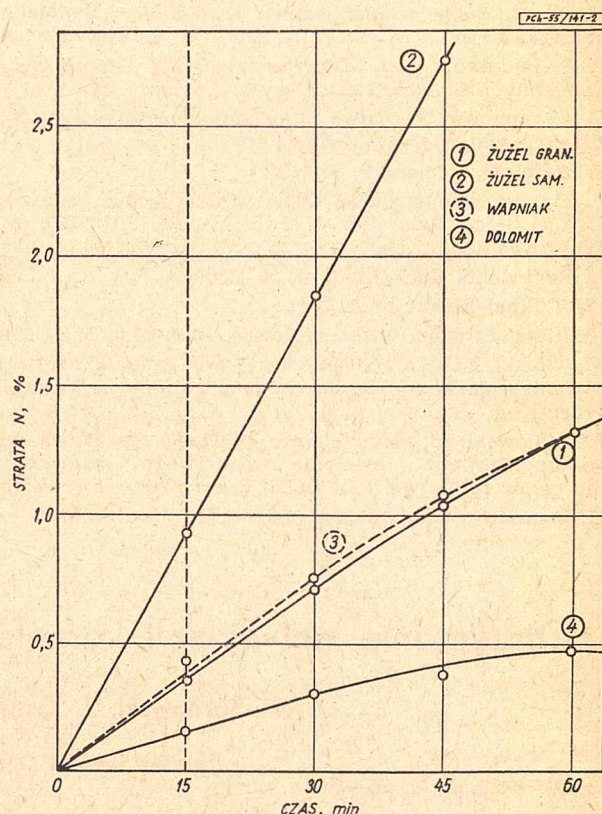
Przebieg poszczególnego doświadczenia był następujący. Do reaktora wsypanyo odważoną ilość suchego azotanu amonu. Temperaturę wewnątrz reaktora w warstwie azotanu amonu doprowadzano do 120°, następnie dodawano przez szyjkę kolby, w której mieścił się dozomierz, 1,17 ml wody i uruchamiano mieszadło po uprzednim zamknięciu szyjki korkiem z dozomierzem napełnionym odważoną ilością surowca rozcieńczającego. Mieszając doprowadzano temperaturę azotanu amonu (w stopie) do 145°, po czym przez cały system przeciągano powietrze ze stałą szybkością 1000 cm³/min i przez otwarcie zatyczki w dozomierzu wsypanyo jego zawartość do stopu azotanu amonu. Dodawanie w ten sposób surowca trwało średnio 3 minuty. Najbardziej sypki okazał się żużel samorozpadowy. Po 15 minutach trwania doświadczenia odcinano płuczkę, przez którą przechodził strumień powietrza niosący produkty rozkładu azotanu amonu, i włączano drugą płuczkę zmontowaną równolegle w mostku trójdrożnym przez przekręcenie kranu trójdrożnego. Przeprowadzano miareczkowanie zawartości płuczki I. Po skończonym miareczkowaniu napełniano płuczkę świeżym roztworem mianowanego HCl i włączano w system. Po upływie następnych piętnastu minut wyłączano kolejno płuczkę II i przeprowadzano kontrolę analityczną itd. Mostek trójdrożny zaopatrzony w kran trójdzielny i dwie płuczki pozwalał na ciągłość prowadzenia doświadczenia. Temperaturę reakcji regulowano w granicach 145—150° przez odpowiednią manipulację palnikiem grzybkowym umieszczonym pod łaźnią, w której zanurzony był reaktor. Dane otrzymane z doświadczeń zamieszczono w tablicy 6 wyników strat azotu oraz przedstawiono na wykresie (rys. 2).

Tablica 6. Straty azotu w doświadczeniach przeprowadzanych z czterema surowcami

Straty azotu przeliczone na % N				
Czas	15'	30'	45'	60'
Surowiec				
żużel granulowany	0,36	0,75	1,03	1,31
żużel samorozpadowy	0,854	1,788	2,562	—
Wapniak	0,38	0,71	1,06	1,31
Dolomit	0,15	0,30	0,38	0,46

W czasie trwania doświadczeń stwierdzono, że stop azotanu amonu z wapniakiem wykazuje najwięcej skłonności do wy-

tworzenia piany. Reakcje przebiegające z żużlami i dolomitem miały charakter o wiele spokojniejszy. Jak wynika z tabeli strat azotu najbardziej reaktywny w sensie najdalej posuniętego rozkładania azotanu amonu jest żużel samorozpadowy. Żużel granulowany zachowywał się w warunkach doświadczenia prawie identycznie jak wapniak. Dolomit natomiast rozkłada azotan amonu w sposób nieznaczny. Dane doświadczenia strat azotu zamieszczone w tabeli są średnimi wynikami



Rys. 2. Wykres strat azotu. Warunki doświadczenia: temperatura 145 — 150°, 5% H₂O

trzech doświadczeń przeprowadzonych dla każdego z czterech surowców. Bardzo ciekawe jest zachowanie się żużla samorozpadowego, który powoduje niewspółmierny rozkład azotanu amonu w stosunku do innych surowców używanych w badaniach. Jest to zapewne związane ze specyficznym charakterem bardzo rozwiniętej powierzchni żużla samorozpadowego, która utworzyła się na skutek rozsądzenia agregatu żużla powodowanego obecnością krzemianu dwuwapniowego w postaci gamma. Próbowano przeprowadzać podobne doświadczenia z czystym węglanem wapniowym produkcji FOCH w Gliwicach.

W okresie do 30 minut wynik doświadczenia był identyczny z otrzymanym poprzednio w badaniach z wapniakiem. Po tym czasie zauważono wielkie straty azotu wydzielanego w postaci amoniaku z mieszaniny. Doświadczenie to uznano za nie nadające się do porównywania z wykonanymi uprzednio, gdyż analiza sitowa dokonana na tym odczynniku wykazała, że całość stosowanej próbki węgla wapniowego przechodzi przez sito 10 000 oczek/cm². Produkt o tak rozwiniętej, prawdopodobnie przez strącenie, powierzchni nie może być porównywany z mielonymi naturalnymi produktami, czy sztucznymi jak żużle.

Z przeprowadzonych badań dadzą się zdaniem naszym wyciągnąć podane poniżej wnioski:

1. Żużle wielkopieczowe stanowią bardzo ciekawy produkt o dużej sile odkwaszającej i pewnej zawartości składników zwanych mikronawozami i winny być zbadane szerzej przez rolnictwo jako pewna odmiana taniego wapna nawozowego.
2. Na specjalną uwagę zasługuje produkowany przez nasze hutnictwo tzw. żużel samorozpadowy jako nie wymagające mielenia wapno nawozowe.

3. Saletrzak otrzymywany na bazie żużła granulowanego wprowadzałby do gleby szereg składników, które nie występują w wapniakach normalnie stosowanych do produkcji saletraku.
4. Nie wydaje się, aby użycie dolomitu w produkcji saletraku powodowało większe straty azotu.

Otrzymano 11.XII.54

Literatura

1. H. Riess, *Żużle wielkopiecowe w technice budowlanej*, Warszawa 1953
2. P. P. Budnikow, I. L. Znaczkow-Jaworski, *Granulowanie domiennych szlaków i szlakowyje ciemienty*, Moskwa 1953
3. G. L. Łagunow, *Swojstwa i technologia szlakowych stroitielnych matieriałow*, Moskwa 1949
4. J. Szafnicki, *Cement*, **7**, 91 (1951)
5. A. Harnwolf-Wilczyńska, *Żużle wielkopiecowe w przemyśle i technice*, *Prace ITB — Prace Komisji Żużlowej*, nr 14, Warszawa 1951
6. C. Rockwood, *Rock Prod.*, **4**, 50 (1950)
7. FIAT Final Report nr 823
8. H. Riess, Problem żużla w Polsce, *Biul. ITB*, **5**, 41 (1949)
9. M. Górski, M. Koter, Dotychczasowe badania nad zastosowaniem żużla wielkopiecowego w rolnictwie, *Prace ITB, Prace Kom. Żużlowej* nr 8
10. F. Majewski, B. Szmidtówna, Wartość nawozowa żużla wielkopiecowego i ustalenie właściwego rozdrobnienia dla celów rolnictwa, *Prace ITB, Prace Kom. Żużlowej* nr 6
11. H. Bronsart, *Neuzeitliches Düngen*, Stuttgart 1941

12. A. Maksimow, *Mikroelementy i mikronawozy*, Warszawa 1949
13. BIOS Report nr 1476, Item nr 21

Краткое изложение

Рассмотрены сравнительные исследования доменных шлаков как удобрильной извести специфического типа. Представлены химический состав, спектрографический анализ и физикохимические свойства исследуемых доменных шлаков. Изложены результаты исследований возможности применения доменных шлаков к продукции искусственного удобрения типа известково-аммиачной селитры. Проводились сравнительные исследования с применением доменных шлаков, известняка и доломита в качестве наполнителей и также с точки зрения убытков всего азота, выделяемого из смесей в виде аммиака. Обращено особое внимание на возможность использования так называемого распадающегося шлака.

Summary

Comparative studies of blast-furnace slag as a specific type of fertiliser lime have been discussed. Chemical composition, results of spectrographic analysis and physico-chemical properties of investigated slags have been given. The study included the possibility of applying blast-furnace slag in production of fertiliser of nitro-chalk type. Comparative investigation has been carried out using slag, limestone and dolomite as fillers and taking into account the loss of total nitrogen evolved from mixtures in the form of ammonia. Special attention has been paid to the possible utilisation of so-called self-decomposing slag.

Otrzymanie nowej soli kompleksowej: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

M. Sarnowski, J. Krawczyk, J. Zygałdo i I. Ścieńska

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

541.486:547.495.2:546.411.75—86

Opisano sposób i przebieg szeregu krystalizacji nowej soli kompleksowej o składzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Krystalizację przeprowadzano z roztworów wodnych wyjściowych o stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1:0,5; 1:1,4; 1:1,5$. Porównano higroskopijność podanego kompleksu z higroskopijnością nawozowej saletry wapniowej, czystej saletry wapniowej czterowodnej i saletraku nawozowego.

Spośród sztucznych nawozów azotowych największą higroskopijność posiada saletra wapniowa nawozowa o składzie około 82% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 5% NH_4NO_3 i 13% H_2O . Składowanie w hałdach wymaga odpowiednio zbudowanych magazynów zabezpieczających produkt przed wilgocią atmosfery. Opakowanie wysyłkowe jest bardzo kosztowne. Worki papierowe składające się z kilku warstw (w tym jedna bituminozana) nie zabezpieczają całkowicie przed wilgocią, wskutek czego saletra wapniowa często jak stwierdzono w praktyce ulega zbrylaniu.

Również ujemną stroną saletry wapniowej jest niska procentowość azotu. Podwyższenie zawartości azotu o kilka procent przez zwiększenie dodatku azotanów amonowych ma, jak stwierdziliśmy, wyraźnie niekorzystny wpływ na higroskopijność.

Dla obniżenia higroskopijności i podwyższenia procentowości azotu wiązano czystą saletrę wapniową z mocznikiem na kompleks $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ¹⁾ odznaczający się małą higroskopijnością i wysoką zawartością azotu (około 34,5% azotu ogólnego).

Związek ten produkowany i stosowany w niektórych krajach jako nawóz nie znalazł jednak powszechnego zastosowania. Przyczyną tego była w głównej mierze jego wysoka cena, wynikająca z dość wysokich do niedawna kosztów produkcji mocznika oraz niekorzystny z rolniczego punktu widzenia stosunek poszczególnych form azotu w produkcie.

Przeprowadzone przez nas badania doprowadziły do otrzymania w niektórych układach sól-mocznik-woda dwóch kompleksów (które będą tematem późniejszej publikacji): jednego bezwodnego o niższym stosunku molowym sól : mocznik i drugiego — uwodnionego o stosunku wyższym. Nasunęło to nam przypuszczenie, że i w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$

będzie można otrzymać kompleks uwodniony o mniejszej wartości mocznika.

Kompleks taki miałby daleko większe możliwości praktycznego zastosowania niż znany dotychczas kompleks $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, zwłaszcza gdyby się okazał mniej higroskopijny od nawozowej saletry wapniowej.

Spośród połączeń kompleksowych między mocznikiem a azotanem wapnia (w stanie stałym) opisano w literaturze związki o składzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Istnienie pierwszego związku było referowane kilkakrotnie^{2,3,4,5)}.

Związek kompleksowy azotanu wapnia z sześcioma cząsteczkami mocznika wykryto dość dawno⁶⁾ otrzymując go przez powolne odparowanie wodnego, względnie alkoholowego roztworu nad kwasem siarkowym.

W pracach późniejszych natomiast brak potwierdzenia występowania tego związku w układzie azotan wapniowy-mocznik. Jak widać z powyższego zestawienia brak było dotychczas doniesień o możliwości otrzymania związku kompleksowego zawierającego równocześnie mocznik i wodę.

Przebieg i wyniki krystalizacji

Przeprowadzono systematyczne prace nad krystalizacją układu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ mające na celu ewentualne otrzymanie i zidentyfikowanie nieznanego dotąd kompleksu.

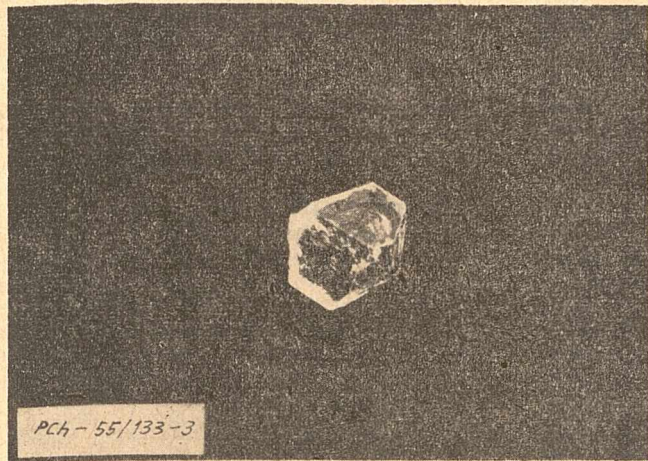
Krystalizację prowadzono z roztworów wodnych o stosunkach molowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1:0,5; 1:1,4; 1:1,5$.

Składnikiem wyjściowym był 48% roztwór wodny czystego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Do roztworu tego dodawano suchy czysty mocznik w ilościach odpowiadających danemu stosunkowi molowemu składników.

Po rozpuszczeniu odnośnych ilości mocznika roztwory te odparowywano w eksykatorach nad odwodnionym CaCl_2 w temperaturze około 24° .

Po pewnym czasie nastąpiło wydzielanie się kryształów, które oddzielano od ługu macierzystego. Ług pokrystaliczny poddano dalszej stopniowej krystalizacji. W kryształach jak i w ługu macierzystym oznaczano ilościowo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Do oznaczenia mocznika stosowano metodę ⁷⁾ polegającą na rozkładzie mocznika podbrominem potasowym i odmiareczkowaniu nieprzereagowanego bromu tiosiarczanem. Wapń



Rys. 1

wytrącano jako szczawian i miareczkowano nadmanganianem potasowym.

Poszczególne wyżej podane krystalizacje dały następujące rezultaty.

a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 0,5$

Roztwór ten, tracąc powoli wodę wskutek odparowywania, gęstniał stopniowo nie wykazując przy tym tendencji po krystalizacji, mimo częstego mieszania i pocierania precikiem szklanym o ścianę naczynia.

Przy pewnym stopniu zagęszczania nastąpiło zestalenie się całkowite, tj. przejście w twardą masę.

Masę tę przeprowadzono powtórnie do roztworu dodając stopniowo wodę w niewielkich ilościach, mieszając tak aby uzyskać roztwór nasycony przy równoczesnym, pozostawieniu na dnie naczynia niewielkich ilości kryształów.

Tak przygotowany roztwór poddano ponownemu zagęszczaniu w warunkach jak wyżej i otrzymano kryształy o dobrze wykształconych ścianach o długości dochodzącej do 15 mm (patrz zdjęcie na rys. 1).

Analiza ilościowa tych kryształów na zawartość wapnia i mocznika odpowiadała w przybliżeniu składowi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Należy tutaj podkreślić, że dalsza krystalizacja z ługów pokrystalicznych (po pierwszym rzucie) przebiegała samorzutnie, tj. bez konieczności zaszczepiania. Zestawienie uzyskanych wyników podano w tabeli I.

Tabela I

Krystalizacja	Faza ciekła %		Faza stała %	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	47,9	7,9	58,6	21,2
2	48,4	7,8	59,2	22,5
3	51,3	4,7	59,0	20,4
4	56,6	2,7	59,2	20,3

b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1,4$

Odnośny roztwór poddano identycznej procedurze jak poprzedni. W ten sposób przeprowadzone krystalizacje dały dla fazy stałej wyniki podobne do podanych w punkcie a). Wyniki zestawiono w tabeli II.

c) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1,5$

Krystalizację dla tego stosunku molowego przeprowadzono w warunkach jak poprzednie z tym, że zaszczepiano roztwór kryształami otrzymanymi z krystalizacji przeprowadzonych wg punktu a) i b).

Tabela II

Krystalizacja	Faza ciekła %		Faza stała %	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	40,5	23,2	58,4	22,1
2	39,4	25,3	58,6	22,2
3	39,0	27,9	57,8	23,0
4	38,4	30,1	58,8	22,6

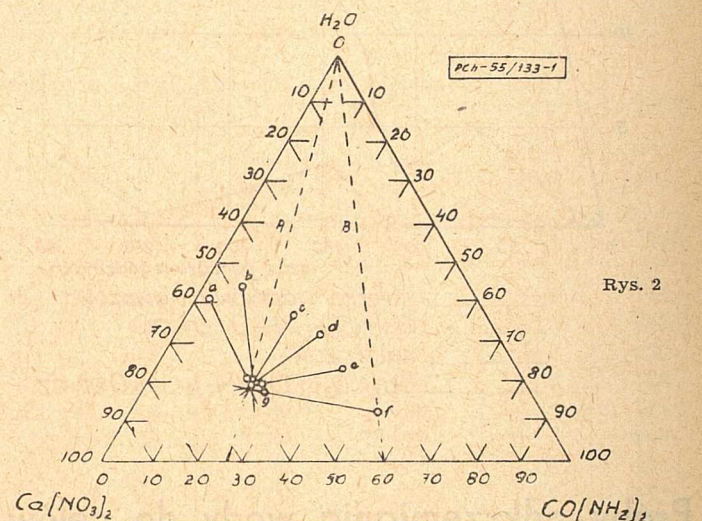
Kryształy uzyskane w tych krystalizacjach miały skład podobny do otrzymanych w poprzednich, a więc w przybliżeniu odpowiadający wyżej podanemu.

Wyniki dwóch ostatnich krystalizacji podane są w tabeli III.

Tabela III

Krystalizacja	Faza ciekła %		Faza stała %	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	37,1	39,6	56,0	24,7
2	35,4	51,8	56,7	26,0

Na wykresie na rys. 2 przedstawiono przebieg początkowych (1) i końcowych (4) krystalizacji ze stosunków molowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 0,5$ (ag, bg), $1 : 1,4$ (cg, dg)



Rys. 2

oraz dwóch krystalizacji ze stosunku $1 : 1,5$ (eg, fg). Proste A i B wyznaczają stosunki molowe $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1$ i $1 : 4$.

Proste przeprowadzone przez skład ługów oraz przez skład przynależnych do nich kryształów przecinają się w pobliżu punktu g, odpowiadającemu składowi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Całokształt przebiegu tych krystalizacji, tj. dla stosunków molowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 0,5$; $1 : 1,4$; $1 : 1,5$, dowodzi, że z układów $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ oprócz znanego i w literaturze opisanego kompleksu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ otrzymuje się niższy uwodniony kompleks $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dotąd nieznan i w literaturze nie opisany.

Jak widać z wykresu ług pokrystaliczny po ostatniej krystalizacji (fg) ze stosunku $1 : 1,5$ posiadał stosunek $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 4$ i zawierał mniej wody niż otrzymany kryształ. Ług ten przy dalszym odparowywaniu wykazał skłonność do całkowitego zestalenia się na twardą masę.

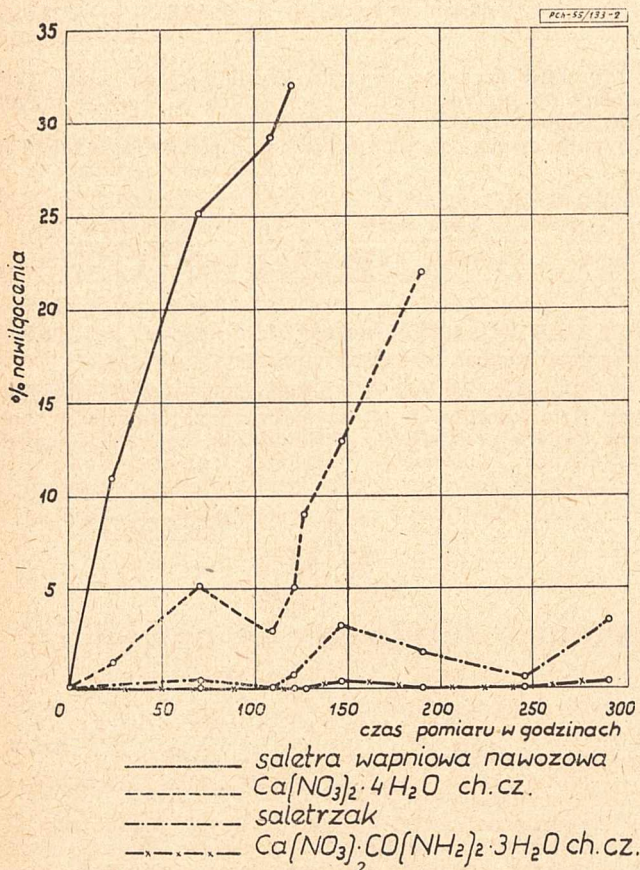
Nadmienić należy, że krystalizacje prowadzone bez zaszczepienia kryształami kompleksu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ poczynawszy od roztworu o stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 2,5$ dawały kompleks $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Dla porównania higroskopijności otrzymanego nowego kompleksu poddano go próbie nawilgocenia w powietrzu z saletrą, nawozową saletrą wapniową i czterowodzianem czystego azotanu wapniowego. Probki badanych substancji o masie 15 g i jednakowym rozdrobieniu umieszczano w płaskich naczynkach szklanych o jednakowych wymiarach. Pomiar przeprowadzono przy wilgotności powietrza $74-82\%$ wg psy-

chrometru w temperaturze 20–25°. Wyniki podano na wykresie na rys. 3.

Jak widać z wykresu higroskopijność kompleksu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ jest bez porównania mniejsza od higroskopijności nawozowej saletry wapniowej i mniejsza od saletrzaku.

Pomiary higroskopijności wykonał inż. H. Barow, za co składamy mu na tym miejscu serdeczne podziękowanie.



Rys. 3

Aspekty ekonomiczno-technologiczne zastosowania kompleksu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ jako nawozu sztucznego przedstawiają się w sposób następujący:

1. Bardzo niska higroskopijność daje obniżkę kosztów, ponieważ produkt nadaje się do magazynowania w hałdach, nie wymaga klimatyzacji magazynów oraz odpadają worki o wykonaniu specjalnym.
2. Zmniejszenie zawartości mocznika z czterech moli na jeden mol wybitnie poprawia stronę ekonomiczną dotychczas znanego nawozu: saletra wapniowa · 4 cząsteczki mocznika.
3. Zawartość azotu równa zawartości azotu w saletrzaku stanowi też cechę dodatnią, gdyż ujemną stroną saletry wapniowej nawozowej jest również mała zawartość azotu.
4. Nowy nawóz charakteryzuje duża tendencja do tworzenia dobrze wyrobionych granulek, co daje produkt nadający się doskonale do mechanicznego wysiewu.

Zagadnienie przydatności rolniczej opisanego nawozu azotowego wymaga jeszcze analizy przez specjalistów, ewentualnie zbadania z punktu widzenia chemiczno-rolniczego.

Otrzymano 11.XII.54

Краткое изложение

Описан способ и ход ряда кристаллизаций новой комплексной соли состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизации проводились из исходных водных растворов, в которых молярное отношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1:0,5, 1:1,4, 1:1,5$. Сравнена гигроскопичность вышеуказанного комплексного соединения, четырехводной чистой кальциевой селитры и удобрений: кальциевой селитры и известково-аммиачной селитры.

Summary

The method and the results of a series of crystallisations of a new complex compound $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ have been described. Crystallisation has been carried out of aqueous solutions at a molar ratio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1:0,5, 1:1, 1:1,5$. The hygroscopicity of the complex has been compared with the hygroscopicity of calcium nitrate fertiliser, of chemically pure $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and of nitro-chalk.

Literatura

1. Pat. niem. 295 548 (1915)
2. W. J. Howells, *J. Chem. Soc.*, (1931), 3208
3. C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom, S. B. Hendricks, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1280 (1933)
4. Pat. ang. 447 899 (1936)
5. Watani Sakai, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 43, 394 B (1940)
6. J. Werther, *J. prakt. Chem.*, 35, 51 (1845)
7. Lunge-Berl, *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden*, T. III, Berlin 1932

Próby odkrzemiania wody do celów kotłowych za pomocą odpadkowego szlamu z oczyszczania solanki w zakładach przemysłu sodowego

Notatka laboratoryjna

W. Krygielowa i J. Kucharski

621.187.128

Zakład Fizykochemiczny IChO

Zagadnienie będące przedmiotem tej notatki zostało poruszone we wniosku racjonalizatorskim inż. Andrzeja Bukowskiego *) dotyczącym możliwości zastosowania szlamu odpadkowego z oczyszczania solanki do celów odkrzemiania wody zasilającej kotły parowe.

Projekt ten łączy w sobie dwa ważne z punktu widzenia gospodarki wodnej zagadnienia: z jednej strony sprawa przygotowania wód dla celów użytkowych zakładów energetycznych, z drugiej wykorzystanie pewnej części odpadków fabrycznych, które jak wiadomo powodują wszędzie dość poważne kłopoty.

Trudności z odkrzemianiem wody zasilającej kotły są nie tylko natury technicznej ale również ekonomicznej przy wyborze metody eksploatacji różnych systemów urządzeń.

Notatka niniejsza nie ma na celu szczegółowego rozpatrywania poszczególnych metod odkrzemiania¹⁻³⁾. Można by jednak ogólnie powiedzieć, że wszystkie metody, poczynwszy od sposobu stosowania nadmiaru wapna z jednoczesną karbonizacją poprzez stosowanie prażonych dolomitów, tlenku magnezu, glinu, do najnowszych metod jonitowych włącznie,

związane są z poważnymi kosztami inwestycyjnymi, eksploatacyjnymi, transportowymi itp.

Zaproponowany przez inż. Bukowskiego sposób wygląda dość zachęcająco ze względów ekonomicznych i jednocześnie zmniejsza kłopot odprowadzania i gromadzenia odpadków.

Część doświadczalna

Analiza szlamu wykazała skład następujący:

CaO	32,94%
MgO	3,15%
SiO ₂	1,18%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	1,08%
CO ₂	34,77%
NaCl	26,80%
	99,92%

Nasze badania odkrzemiania wody obejmowały:

- 1) Odkrzemianie wody wodociągowej warszawskiej, dodatkowo zakrzemionej do zawartości 19,8 mg/l SiO₂, za pomocą szlamu przemysłowego (pozbawionego chlorków) i wysuszonego.
- 2) Odkrzemianie takiej samej wody za pomocą szlamu niepreparowanego.

*) Biprochem 2, Kraków

3) Badania z wodą wodociągową mniej zakrzemioną (12,4 mg/l SiO₂) i szlalem niepreparowanym.

Opis aparatury

Badania przeprowadzono w zestawie podanym na rys. 1, zaprojektowanym w zastosowaniu do odkrzemiania wody za pomocą dolomitów.³⁾

Składa się on z kolby Witta (trójszyjnej) zaopatrzonej w mieszadło elektryczne, termometr i chłodnicę zwrotną. Zastosowano ogrzewanie palnikiem gazowym.

Sposób postępowania

Do kolby wlewano 500 ml wody zakrzemionej i podgrzewano do wrzenia. Do wrzącej wody wprowadzano odważoną

Tablica 1 Odkrzemianie zakrzemionej wody wodociągowej przy pomocy szlamu preparowanego

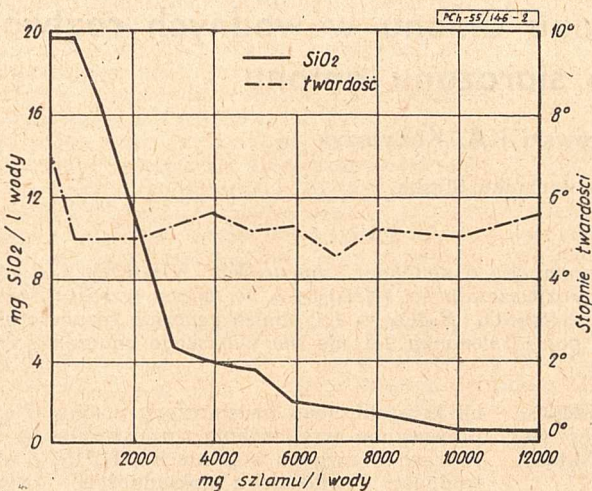
Lp.	Ilość wody w ml	Dawka szlamu w mg	Dawka szlamu w mg/l	Czas reakcji w min	Temp. reakcji w °C	pH	p	m	Twardość węgl. w °n	Twardość całkow. w °n	SiO ₂ mg/l
Woda wodociągowa zakrzemiona						8,0	0,0	1,9	5,32	7,12	19,5
1.	500	300	600	45	99	8,8	0,05	1,0	2,8	5,05	19,5
2.	500	600	1200	45	99	9,1	0,05	1,1	3,08	5,05	16,8
3.	500	1000	2000	45	99	9,1	0,05	1,0	2,8	5,01	10,8
4.	500	1500	3000	45	99	9,25	0,3	1,2	3,36	5,38	4,8
5.	500	2000	4000	45	99	9,35	0,3	1,2	3,36	5,54	4,0
6.	500	2500	5000	45	99	9,2	0,35	1,2	3,36	5,17	3,6
7.	500	3000	6000	45	99	9,4	0,3	1,2	3,36	5,25	2,0
8.	500	3500	7000	45	99	9,3	0,4	1,1	3,08	4,68	1,6
9.	500	4000	8000	45	99	9,4	0,3	1,2	3,36	5,25	1,6
10.	500	5000	10000	45	99	9,3	0,4	1,2	3,36	5,09	0,6
11.	500	6000	12000	45	99	9,3	0,5	1,5	4,20	5,59	0,6

Tablica 2 Odkrzemianie zakrzemionej wody wodociągowej przy pomocy szlamu niepreparowanego

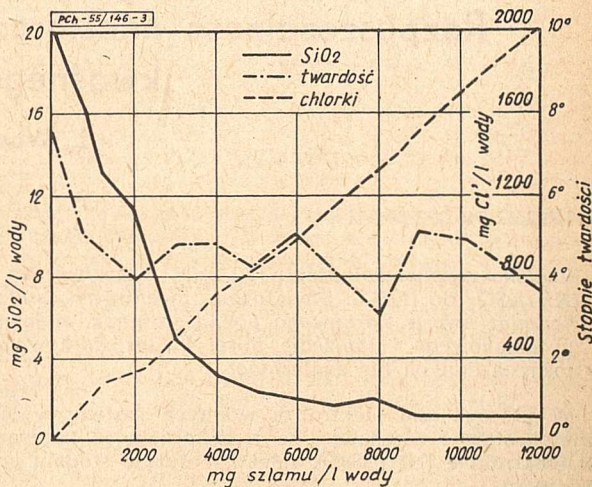
Lp	Ilość wody w ml	Dawka szlamu w mg	Dawka szlamu w mg/l	Czas reakcji w min	Temp. reakcji °C	pH	p	m	Twardość węgl. w °n	Twardość całk. w °n	SiO ₂ mg/l	Cl mg/l
Woda wodociągowa zakrzemiona						7,65	0,0	1,8	5,04	7,12	19,8	36,0
1.	500	300	600	45	99	8,95	0,1	0,9	2,52	5,21	16,8	144
2.	500	600	1200	45	99	8,85	0,1	0,8	2,24	4,84	13,2	258
3.	500	1000	2000	45	99	9,10	0,1	0,8	2,24	4,01	11,2	330
4.	500	1500	3000	45	99	9,20	0,2	1,1	3,08	4,80	4,8	520
5.	500	2000	4000	45	99	9,30	0,2	1,0	2,80	4,80	3,5	716
6.	500	2500	5000	45	99	9,54	0,2	1,0	2,80	4,30	2,4	840
7.	500	3000	6000	45	99	9,60	0,4	1,4	3,92	5,05	2,02	992
8.	500	3500	7000	45	99	9,65	0,4	1,1	3,08	4,22	1,8	1152
9.	500	4000	8000	45	99	9,75	0,4	0,9	2,52	2,98	1,8	1380
10.	500	4500	9000	45	99	9,75	0,5	1,4	3,92	5,09	1,2	1532
11.	500	5000	10000	45	99	9,55	0,5	1,6	4,48	5,01	1,2	1716
12.	500	6000	12000	45	99	9,70	0,45	1,3	3,64	3,72	1,2	2036



Rys. 1. Zestaw aparatury do odkrzemiania
c — chłodnica
m — mieszadło
s — silnik elektryczny
t — termometr



Rys. 2. Zależność stopnia odkrzemiania i twardości w wodzie od dawki szlamu (szlam wymyty wodą i wysuszony)



Rys. 3. Zależność stopnia odkrzemiania, twardości i zawartości chlorków w wodzie od dawki szlamu (szlam surowy)

Tablica 3 Odkrzemianie zakrzemionej wody wodociągowej przy pomocy szlamu niepreparowanego

Lp	Ilość wody w ml	Dawka szlamu w mg	Dawka szlamu w mg/l	Czas reakcji w min.	Temp. reakcji °C	pH	p	m	Twardość wzgl. w °n	Twardość całk. w °n	SiO ₂ mg/l	Cl mg/l
	Woda wodociągowa zakrzemiona					7,55	0,0	2,5	7,0	9,02	12,4	38,0
1.	500	300	600	45	99	9,25	0,2	0,8	2,24	4,51	12,4	158
2.	500	600	1200	45	99	8,90	0,2	1,0	2,8	4,59	8,0	264
3.	500	1000	2000	45	99	8,95	0,2	1,0	2,8	4,95	5,2	374
4.	500	1500	3000	45	99	9,25	0,3	1,25	3,5	5,50	3,6	520
5.	500	2000	4000	45	99	9,40	0,3	1,3	3,64	5,38	2,8	682
6.	500	2500	5000	45	99	9,25	0,4	1,6	4,48	6,29	1,0	848

próbkę szlamu i włączano mieszadło. Przez 45 minut utrzymywano ciecz w stanie wrzenia (99°). Po upływie tego czasu wyłączano ogrzewanie, a ruch mieszadła zatrzymywano dopiero wtedy, gdy woda ochłodziła się do temperatury 50°. Następnie wodę przesączano i oznaczano w niej następujące wartości:

- 1) pH,
- 2) wartość „p” i „m” (zasadowość)⁴⁾
- 3) twardość całkowitą metodą wersenianową⁵⁾
- 4) Zawartość SiO₂ (metodą porównawczą w cylindrach Nesslera) za pomocą molibdenianu amonu przez porównanie z roztworem chromianu potasowego⁴⁾
- 5) Zawartość chlorków azotanem srebra wobec roztworu chromianu potasu jako wskaźnika⁴⁾

Wnioski

Charakterystyczną własnością badanego szlamu była duża zawartość chlorków i mała zawartość tlenu magnezu.

Duża zawartość chlorków powoduje nadmierne zasolenie wody, co jest niewskazane dla wód zasilających kotły parowe.

Mała zawartość tlenu magnezu powoduje konieczność dawkowania dużych ilości szlamu dla osiągnięcia pożądanego efektu odkrzemiania.

Reasumując należy stwierdzić na podstawie naszych badań, że szlam badany ma własności odkrzemiające i nawet efekt odkrzemiania można uważać za zadowalający. Cechą ujemną jest tu konieczność stosowania dużej dawki z przyczyn wyżej wspomnianych oraz duże zasolenie wody przy stosowaniu szlamu niepełukanego.

Sprawę możliwości wykorzystania omawianego szlamu do celów odkrzemiania wody należałoby rozpatrzyć z punktu widzenia opłacalności tej metody dla poszczególnych zakładów produkcyjnych.

Należy podkreślić, że badania były przeprowadzone tylko na jednej próbce przysłanego nam szlamu. Dla bardziej ścisłej i obiektywnej oceny, badania takie należałoby przeprowadzić z większą ilością przeciętnych próbek, zwłaszcza w przypadku szlamu pochodzącego z innych zakładów.

Otrzymano 27.XII.54

Literatura

- 1) W. Olczakowski, Z. Ficki, *Woda w zakładach przemysłowych*, Warszawa 1952
- 2) W. Nowakowski, *Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe*, Warszawa 1951 — 1953
- 3) W. Nowakowski, A. Czajkowska, *Odkrzemianie za pomocą dolomitów i magnezytów prażonych*. Sprawozdanie IChO nie opublikowane
- 4) H. Przyłęcki, *Badanie wody, ścieków, osadów i gazów w zakresie techniki sanitarnej*, Warszawa 1954
- 5) Z. Łada, J. Minczewski, *Przem. Chem.*, **8(31)**, 35 (1952)

Rozpuszczalność nadsiarczanu amonu w wodnych roztworach kwaśnego siarczanu amonu

L. Wasilewski i A. Kobylczyk

Politechnika Śląska

546.392.27:546.392.24:541.8

Zbadano rozpuszczalność (NH₄)₂S₂O₈ w roztworach wodnych o zmiennej zawartości NH₄HSO₄ i o różnym stosunku (NH₄)₂SO₄ do H₂SO₄. Stwierdzono gwałtowny spadek rozpuszczalności (NH₄)₂S₂O₈ w miarę wzrostu stężenia (NH₄)₂SO₄. Nadmiar kwasu siarkowego ponad stosunek molowy (NH₄)₂SO₄:H₂SO₄ = 1:1 obniża znacznie rozpuszczalność nadsiarczanu amonowego. Obniżenie ilości kwasu siarkowego poniżej stosunku 1:1 nie ma większego znaczenia. W literaturze odnośnych danych nie znaleziono.

W pracach nad elektrolizą wodnych roztworów NH₄HSO₄ wielokrotnie stwierdzono, że rozpuszczalność tworzącego się w elektrolizie (NH₄)₂S₂O₈ zależy w dużym stopniu od składu roztworu.

Zauważone zmiany rozpuszczalności (NH₄)₂S₂O₈ wymagały dokładnego przestudiowania tego zjawiska ze względu na decydujące jego znaczenie dla realizacji ciągłej metody produk-

cji krystalicznego nadsiarczanu amonu. Pierwsze próby przeprowadzone przy badaniu rozpuszczalności (NH₄)₂S₂O₈ w roztworach o różnych stężeniach NH₄HSO₄ wskazywały na pewne trudności związane z dokładnością oznaczeń składników w roztworze.

Zarówno w procesie rozpuszczania (NH₄)₂S₂O₈, jak i w procesie chłodzenia roztworu nasyconego tą solą, osiąganie dy-

namicznego stanu równowagi zachodzi z pewnym opóźnieniem.

W pierwszym przypadku stan równowagi termodynamicznej dla danej temperatury osiąga się dopiero po kilku dniach, zaś w przypadku drugim otrzymuje się roztwory przesycone.

Próbki pozostawione do uzyskania pełnego nasycenia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nawet po trzech dniach i częstym wstrząsaniu dawały jeszcze poważniejsze odchylenia od stanu równowagi. Uwidocznione to jest w tabeli I.

Tabela 1
Rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w zależności od stężenia NH_4HSO_4 w temperaturze 14°C

Próbka zawiera gramów na litr roztworu		Ilość rozpuszczonego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w gramach na litr roztworu		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2SO_4	24 godz	40,5 godz	96 godz
530	394	20,9	24,00	25,95
520	386	25,95	31,05	33,60
510	379	25,95	29,80	31,05
500	371	34,20	36,80	38,60
400	297	40,50	43,10	45,60
300	222,50	94,60	99,40	100,00
200	148,40	189,40	194,00	194,10
100	74,30	331,50	331,60	337,00

Tabela 2
Wyniki pomiarów (seria stechiometryczna)

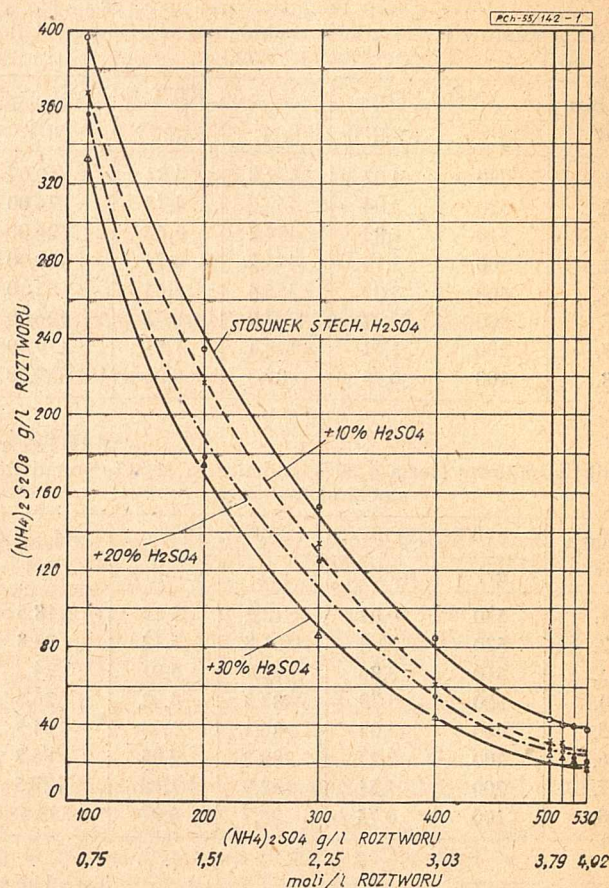
Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	394,0	4,02	38,0
2.	520	3,94	386,0	3,94	39,3
3.	510	3,86	378,5	3,86	40,0
4.	500	3,79	371,0	3,79	42,4
5.	400	3,03	297,0	3,03	85,9
6.	300	2,27	222,5	2,27	153,4
7.	200	1,51	140,3	1,51	234,5
8.	100	0,75	74,4	0,75	396,2

Przy dalszych pomiarach dla uzyskania pewności, że stan nasycenia danej próbki został osiągnięty i że wyniki analiz są powtarzalne, przyjęto jako zasadę, iż próbki będą dochodziły do stanu równowagi tak długo, dopóki dwa kolejne oznaczenia nadsiarczanu amonowego w próbce (w odstępach dobowych) nie wykażą różnic w granicach błędów doświadczalnych.

Sposób przygotowania próbek był następujący. Odważono ściśle określoną ilość $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i H_2SO_4 w stosunku odpowiednim dla danego pomiaru i wprowadzano do litrowej kolby miarowej. Następnie rozpuszczono zawartość dodając porcjami wodę destylowaną mniej więcej do 2/3 objętości kolby. Do przygotowanego i ochłodzonego roztworu wsypano porcję $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ odważoną w ilości przewyższającej o parę procent tę ilość, która powinna była rozpuścić się w roztworze NH_4HSO_4 o danym stężeniu i kwasowości. Zazwyczaj była robiona pierwsza próba orientacyjna a potem prowadzono już dokładne oznaczenie ostateczne. Ilość rozpuszczonego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w danym elektrolicie oznaczano analitycznie. Pomiar rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ przeprowadzano w roztworach zawierających siarczan amonowy w ilościach od 4,0 m do 0,75 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 1 litrze roztworu oraz kwas siarkowy grupami w ilościach:

od 3,2 m do 0,6 m H_2SO_4 w 1 l roztworu (odp. NH_4HSO_4 — 20% H_2SO_4)
 „ 3,6 „ „ 0,68 „ H_2SO_4 „ „ „ „ (odp. NH_4HSO_4 — 10% H_2SO_4)
 „ 4,0 „ „ 0,75 „ H_2SO_4 „ „ „ „ (odp. składem dokładnie NH_4HSO_4)
 „ 4,4 „ „ 0,83 „ H_2SO_4 „ „ „ „ (odp. NH_4HSO_4 + 10% H_2SO_4)
 „ 4,8 „ „ 0,91 „ H_2SO_4 „ „ „ „ (odp. NH_4HSO_4 + 20% H_2SO_4)
 „ 5,2 „ „ 0,98 „ H_2SO_4 „ „ „ „ (odp. NH_4HSO_4 + 30% H_2SO_4)

Na wykresie (rys. 1) we wszystkich wypadkach odnośne krzywe wykazują bardzo stromy wzrost rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w miarę spadku stężenia NH_4HSO_4 w roztworze.



Rys. 1. Rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ jako funkcja stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ przy danym stosunku H_2SO_4 do siarczanu amonowego w roztworze wodnym; $t = 14^\circ\text{C}$

Nadwyżka kwasu siarkowego ponad ilość zawartą w NH_4HSO_4 powoduje znaczniejszy spadek rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Na przykład przy 500 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i stechiometrycznej ilości H_2SO_4 (odpowiadającej NH_4HSO_4) rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wynosi 44 g/l, natomiast przy 20-procentowej nadwyżce H_2SO_4 rozpuszcza się tylko 20 g/l.

Tabela 3
Wyniki pomiarów (seria z 10% nadmiarem H_2SO_4 ponad ilość stechiometryczną)

Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	433,4	4,42	19,0
2.	520	3,94	424,6	4,33	24,7
3.	510	3,86	415,35	4,24	31,0
4.	500	3,79	408,1	4,17	—
5.	400	3,03	326,7	3,35	61,5
6.	300	2,27	244,75	2,49	133,6
7.	200	1,51	163,13	1,66	218,09
8.	100	1,75	81,84	0,85	367,7

Jeżeli mamy na uwadze otrzymywanie od razu krystalicznego nadsiarczanu amonowego w biegu elektrolizy, to musimy stosować roztwory o możliwie wysokim stężeniu, np. powyżej 466 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oraz odpowiednią ilość H_2SO_4 .

Wykres na rys. 2 podaje stopień rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w elektrolicie, w którym zawartość kwasu siarkowego była mniejsza od odpowiadającej stosunkowi molowemu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$.

Jedna krzywa na wykresie podaje rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze zawierającym o 10% mniej H_2SO_4 , co odpowiadałoby stosunkowi molowemu 3,6 m H_2SO_4 :4,0 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. W drugim przypadku było o 20% mniej H_2SO_4 , co odpowiadało stosunkowi 5,2 m H_2SO_4 :4,0 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Tablica 4

Wyniki pomiarów (seria z 20% nadmiarem H_2SO_4 ponad ilość stechiometryczną)

Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	472,8	4,82	19,02
2.	520	3,94	463,2	4,73	24,00
3.	510	3,86	454,2	4,63	26,00
4.	500	3,79	445,2	4,54	27,90
5.	400	3,03	356,4	3,63	55,10
6.	300	2,27	267,0	2,72	126,00
7.	200	1,51	178,1	1,81	179,40
8.	100	0,75	89,3	0,90	357,50

Tablica 5

Wyniki pomiarów (seria z 30% nadmiarem H_2SO_4 ponad ilość stechiometryczną)

Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	512,2	5,22	18,5
2.	520	3,94	501,8	5,12	22,8
3.	510	3,86	492,1	5,01	24,7
4.	500	3,79	482,3	4,92	26,6
5.	400	3,03	386,1	3,94	44,3
6.	300	2,27	289,3	2,95	86,8
7.	200	1,51	192,9	1,96	177,5
8.	100	0,75	96,7	0,97	333,6

Tablica 6

Wyniki pomiarów (seria z 10% niedoborem H_2SO_4 w stosunku do ilości stechiometrycznej)

Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	354,6	3,62	32,0
2.	520	3,94	347,4	3,55	34,0
3.	510	3,86	340,7	3,48	38,0
4.	500	3,79	333,9	3,41	40,5
5.	400	3,03	267,3	2,73	90,2
6.	300	2,27	200,3	2,05	139,5
7.	200	1,51	133,5	1,36	215,5
8.	100	0,75	67,0	0,68	351,8

Tablica 7

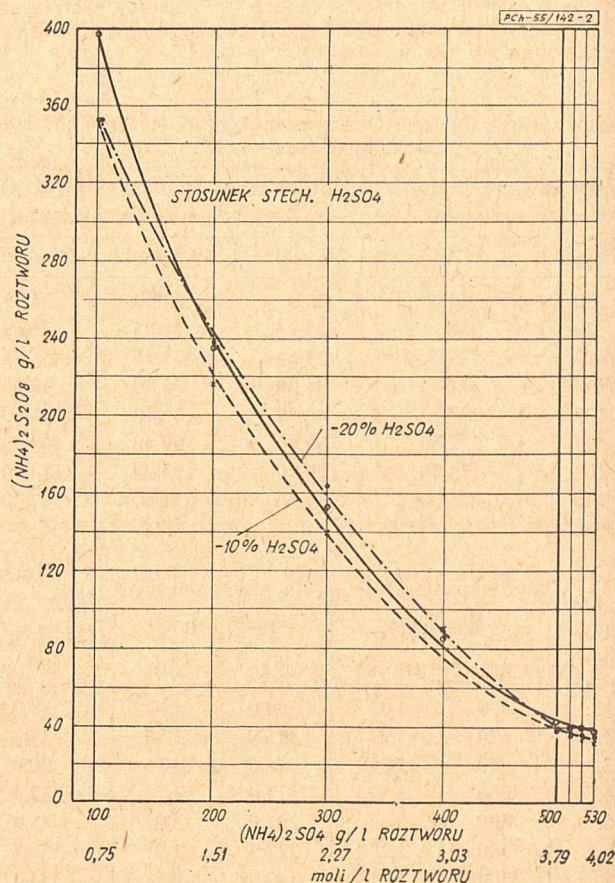
Wyniki pomiarów (seria z 20% niedoborem H_2SO_4 w stosunku do ilości stechiometrycznej)

Próbka nr	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4 100%		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l
	g/l	moli/l	g/l	moli/l	
1.	530	4,02	315,2	3,22	37,4
2.	520	3,94	308,8	3,15	38,0
3.	510	3,86	302,8	3,09	39,0
4.	500	3,79	296,8	3,04	39,8
5.	400	3,03	237,6	2,43	123,0
6.	300	2,27	178,0	1,82	164,8
7.	200	1,51	118,5	1,21	237,9
8.	100	0,75	59,5	0,60	351,8

Jak widać z wykresu w granicach prowadzonych pomiarów rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w podanych roztworach niewiele odbiega od rozpuszczalności tego związku w roztworach zawierających $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i H_2SO_4 dokładnie w stosunku molowym 1:1.

Tabele zostały opracowane dla temperatury $+14^\circ$, która najlepiej nadaje się do porównań i przy której można już pro-

wadzić elektrolizę z dobrymi wynikami. Wyższe temperatury nie są interesujące, gdyż przeważa przy nich wpływ reakcji szkodliwej. Niższe temperatury obniżają nieco stopień rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, co niewątpliwie odbija się pozytywnie na wynikach procesu elektrolizy. Ze względu na brak czasu i konieczność otrzymania zasadniczych danych, opracowa-



Rys. 2. Rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ jako funkcja stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ przy danym stosunku H_2SO_4 do siarczanu amonowego w roztworze wodnym; $t = 14^\circ\text{C}$

nie pełnego obrazu ustalania się ilościowych stosunków pomiędzy składnikami w różnych warunkach pozostawiono do rozpracowania na dalszym planie.

Przy korzystaniu z podanych tabel trzeba mieć na uwadze, że roztwór nadsiarczanu amonowego, jeśli tworzy się podczas elektrolizy, może pozostawać przez dłuższy czas w stanie przesyconym wobec NH_4HSO_4 . Dlatego też analiza elektrolitu w czasie ruchu może wykazywać odmienne zawartości $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ od tych, których można by się spodziewać na zasadzie danych zawartych w tabelach.

Podane w tabelach liczby dla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ uzyskano drogą rozpuszczania do stanu nasycenia krystalicznego nadsiarczanu amonu w danym roztworze NH_4HSO_4 . Natomiast w biegu elektrolizy nadsiarczan powstaje w warstwie przyanodowej roztworu i dopiero, gdy napotka sprzyjające warunki w sąsiednich warstwach elektrolitu, nadmierna jego ilość zostaje z roztworu wydzielona. Nadsiarczan amonowy w momencie wydzielania narasta szybko na załóżkach krystalicznych zawieszonych w roztworze, tworząc mniejsze lub większe kryształki. Jeżeli załóżek krystalicznych nie ma lub jest ich zbyt mało, to może nastąpić bardzo daleko idące przesylenie roztworu, a krystaliczny nadsiarczan wcale się nie wydzieli.

Otrzymano 3.XI.54

Краткое изложение

Исследована растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в водных растворах, отличающихся переменным содержанием NH_4HSO_4 и различным соотношением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_2SO_4 . Установлено резкое снижение растворимости $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ по мере повышения концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Излишнее количество серной кислоты, превышающее молярное соотношение

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$, значительно понижает растворимость надсернистого аммония. Уменьшение количества серной кислоты ниже соотношения 1:1 не имеет большого значения. В литературе не найдены соответствующие данные.

Summary

The solubility of ammonium persulphate in aqueous solutions of variable content of ammonium bisulphate, and of va-

rious proportions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to H_2SO_4 has been investigated. It has been found that the solubility of ammonium persulphate decreases rapidly with the increase of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration. It also decreases considerably when excess of H_2SO_4 above the proportion $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ has been used. The solubility is only slightly influenced by diminishing the amount of H_2SO_4 below the proportion 1:1. Data concerning these investigations have not been found in the literature.

Analiza procesu periodycznego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu

L. Wasilewski i A. Kobyłczyk

661.528.545:66—934

Politechnika Śląska

Systematyczne pomiary zmian stężeń składników elektrolitu stosowanego przy periodycznej metodzie otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonowego wykazały równomierny ubytek H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ z elektrolitu w stosunku równoważnikowym do tworzącego się i wypadającego z roztworu krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Stwierdzono, że maksymalne wydajności prądowe uzyskuje się w pierwszych godzinach procesu, po czym wydajność gwałtownie spada; istnienie w elektrolicie zawieszonych załączków krystalicznych $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sprzyja dobrej wydajności prądowej. Możliwość zastosowania ciągłej metody otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonowego uzależniona jest od odpowiedniej aparatury, która zabezpieczy stały dopływ świeżego elektrolitu (odpowiadającego wszelkim warunkom elektrolitu wyjściowego w procesie periodycznym) i stały odpływ z elektrolizera przerobionego elektrolitu z zawieszoną krystalicznego nadsiarczanu amonowego.

W technice bardzo często stawiane jest zadanie przejścia z metody periodycznej w otrzymywaniu jakiegoś produktu na metodę ciągłą. Ażeby zadanie takie mogło być prawidłowo rozwiązane, należy przede wszystkim przeprowadzić dokładną analizę technologiczną wszystkich parametrów występujących w przebiegu procesu prowadzonego metodą periodyczną.

Uzyskany materiał analityczny może posłużyć za podstawę do znalezienia właściwej koncepcji i najlepszego rozwiązania zadania.

Celem niniejszej pracy jest przeanalizowanie periodycznej metody otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu i ustalenie na tej podstawie przekładni przejścia z metody periodycznej na metodę ciągłą jego produkcji.

Analizę procesu periodycznego przeprowadzono na kilku identycznie skonstruowanych elektrolizerach. Uznano za konieczne dokonanie oznaczeń następujących wielkości charakterystycznych dla procesu periodycznego w czasie całego przebiegu elektrolizy:

1) Oznaczanie zmieniających się w elektrolicie stężeń nadsiarczanu amonowego, siarczanu amonowego, kwasu siarkowego oraz ilości osiadającego krystalicznego nadsiarczanu amonowego w odstępach od 3 do 6 godzin,

2) Obliczenie zmian stężeń wymienionych składników i na tej podstawie wyliczenie wydajności prądowych,

3) Kontrolne oznaczanie gęstości prądowych, temperatur i napięcia na zaciskach.

Elektrolizery, w których przeprowadzano proces elektrolizy otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu, były zbudowane w sposób podany na rys. 1.*

Jako elektrolizerów użyto naczyń szklanych o średnicy $\phi = 220$ mm i wysokości $h = 264$ mm. Wysokość wypełnienia naczynia elektrolitem (h') wynosiła około 200 mm.

Objętość elektrolitu w elektrolizerze (V_e) powinna była wynosić około 7,6 l. Niektóre jednak elektrolizery zawierały nieco mniej elektrolitu, co zostało uwidocznione w jednoznacznych tablicach.

Jak widać z rys. 1 w elektrolizerze były umieszczone współśrodkowo kolistę elektrody 3 i 4, oddalone od ścian walca o około 67,5 mm i 72,5 mm. Wewnątrz anody 3, zrobionej z drutu platynowego o $\phi = 1,01$ mm i długości obwodu $= 300$ mm w postaci pierścienia w odległości około 10 mm

była wbudowana katoda. Powierzchnia platynowej anody (s_a) wynosiła więc 9,51 cm².

Katoda była zrobiona z blachy niklowej w postaci walca 4, o $\phi = 75$ mm, wysokości 60 mm i powierzchni $s_k = 140$ cm².

Prąd do elektrolizy był doprowadzany z prostowników. Ze względu na zmieniające się napięcie w sieci prądu zmiennego, doprowadzonego do prostowników, również i napięcie i natężenie prądu stałego na elektrolizerach ulegało wahaniom w czasie elektrolizy.

Natężenie prądu wahało się:

Na I i II elektrolizerze	10,5 A do 14 A
„ III i IV „	11,2 A do 12 A
„ V i VI „	8 A do 8,6 A

Gęstość prądowa na anodzie wynosiła:

Na I i II elektrolizerze	1,1 A/cm ² do 1,55 A/cm ²
„ III i IV „	1,17 A/cm ² do 1,26 A/cm ²
„ V i VI „	0,84 A/cm ² do 0,90 A/cm ²

Gęstość katodowa wynosiła:

Na I i II elektrolizerze	0,075 A/cm ² do 0,104 A/cm ²
„ III i IV „	0,08 A/cm ² do 0,085 A/cm ²
„ V i VI „	0,057 A/cm ² do 0,061 A/cm ²

Prace analityczne były prowadzone w ciągu 4 cykli elektrolizy. W każdym cyklu pracowało 6 elektrolizerów. Pomiary zmian stężeń składników elektrolitu przeprowadzano w cyklu trzecim co 3 godziny, w cyklu czwartym — co 6 godzin.**)

Kwas siarkowy oznaczano — jak w poprzednich naszych pracach — za pomocą miareczkowania próbki 0,1 n roztworem NaOH wobec oranżu metylowego.

Nadsiarczan amonowy oznaczano przy pomocy określonej ilości soli Mohra i odmiareczkowania nadmanganianem nadmiaru jonów żelazawych.¹⁾

Siarczan amonowy oznaczano przez określenie jonu amonowego. Działano na próbkę 10% roztworem NaOH, potem oddestylowywano do znanej ilości mianowanego kwasu, wreszcie oznaczano ilość pozostałego wolnego kwasu.

Zmiany stężeń poszczególnych składników elektrolitu następowały zależnie od przebiegu elektrolizy.

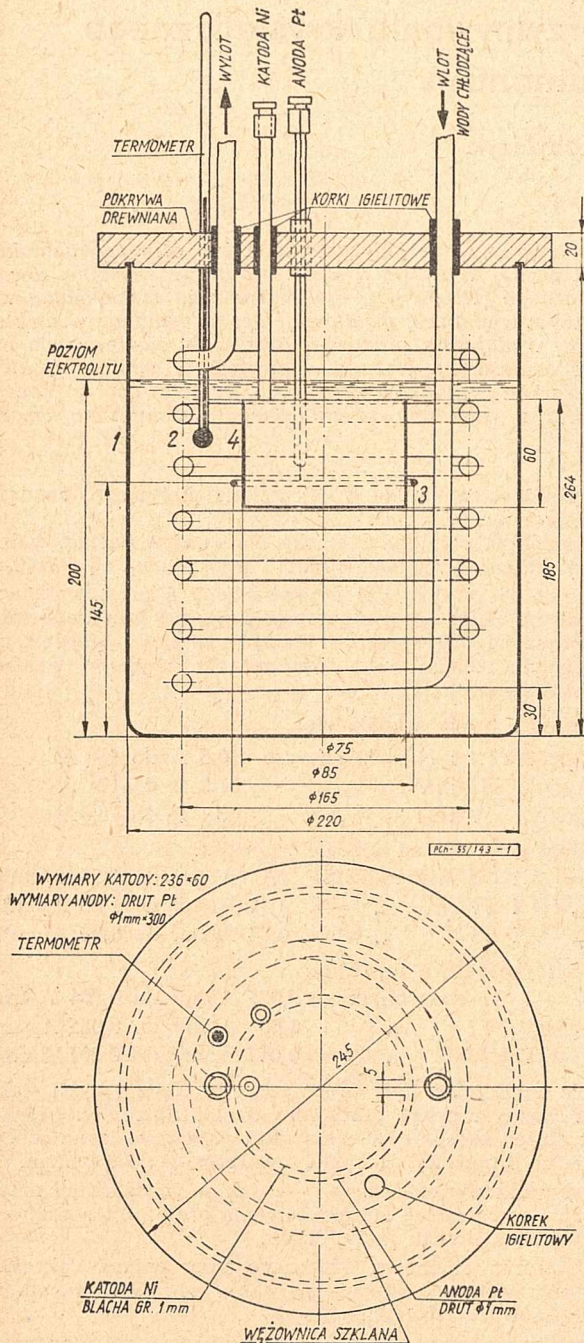
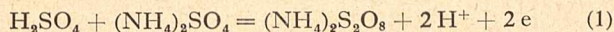
Dokonane na elektrolizerach pomiary pozwoliły ułożyć tabele, z których można wyciągnąć wnioski co do zmian najważniejszych parametrów. Określać one będą z dostateczną

**) W przeprowadzaniu analiz brał udział Ob. inż. A. Król i Ob. mgr inż. Z. Gajewski.

*) Analizę procesu periodycznego przeprowadzano na większej aparaturze laboratoryjnej w Zakładzie „Elektroliza” przy Katedrze Chemii Nieorganicznej. Pol. Sl. Na tym miejscu składamy podziękowanie kierownikowi katedry prof. T. Pukasowi oraz jego asystentom, a w szczególności mgr inż. Korpakowi za poczynione ułatwienia i umożliwienie przeprowadzenia analizy technologicznej metody periodycznej otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu.

dokładnością przebieg procesu, a mianowicie zmieniające się stężenie poszczególnych składników, stan wysycenia elektrolitu nadsiarczaniem amonowym i wydajności prądowe w każdym momencie elektrolizy.

Ponieważ w warunkach obecnych pomiarów nie było możliwe bezpośrednie określenie wydajności prądowej przez zważenie uzyskanego w danym okresie czasu krystalicznego nadsiarczania amonowego, przeto ilości te obliczano z ubytku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oraz H_2SO_4 z elektrolitu podczas elektrolizy, zgodnie z równaniem:



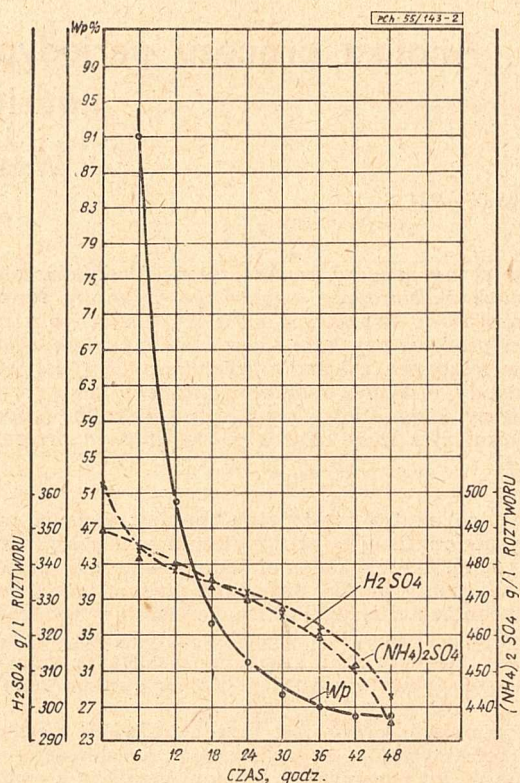
Rys. 1. Elektrolizer periodyczny

Świeży elektrolit, używany jako materiał wyjściowy do elektrolizy jeszcze przed elektrolizą był wysycony $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Jeżeli więc obserwowano wydzielanie kryształów nadsiarczania amonu natychmiast z chwilą załączenia prądu, można było od razu stwierdzić, że na każdą gramocząsteczkę wydzielonego zroztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ musiały ubyc z elektrolitu 1 gramocząsteczka H_2SO_4 i 1 gramocząsteczka $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Przez obliczenie ubytków tych związków z roztworu można było obliczyć ilość utworzonego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a przez porówna-

nie z teoretyczną liczbą, opartą na przepływie zmierzonej ilości amperogodzin przez elektrolit, dojść do procentowej wydajności prądowej w danym momencie i w danych warunkach. Przyjmujemy przy tym, że w stosowanej temperaturze układ — praktycznie biorąc — jest trwały.

Każdy elektrolizer pracował w nieco odmiennych warunkach i dlatego uzyskiwało się wyniki niezupełnie identyczne. Ze względu na wzrastający z czasem spadek wydajności prądowej, za normalny okres pracy elektrolizera uważało się 24 godziny. Dla rozszerzenia jednak obserwacji prowadzono kilkakrotnie elektrolizę bez przerwy w ciągu 48 godzin. Dawa-



Rys. 2. Elektrolizer 1/IV

ło to głębszy wgląd w zmiany stężenia kwasu siarkowego i siarczania amonowego, w rozpuszczalność nadsiarczania amonowego w elektrolicie i w postęp zniżającej się wydajności prądowej.

W czasie badań okazało się, że o ile oznaczenie amonu oraz nadsiarczania amonowego w elektrolicie było dokładne, to oznaczenie kwasu siarkowego przy pomocy oranżu metylowego mogło nastręczać pewne zastrzeżenia. W analizie procesu i wnioskach będziemy się posługiwali głównie materiałem uzyskanym z oznaczeń siarczania amonowego i nadsiarczania amonowego.

W tablicy 1 podano przykładowo sposób uszeregowania danych otrzymanych drogą analizy w celu użytkowania ich do zestawienia wykresów.

W pierwszej więc rubryce podano czas, po upływie którego — licząc od początku elektrolizy — zostały dokonane pomiary. W drugiej i trzeciej rubryce zamieszczono rzeczywiste ubytki H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w całej masie elektrolitu na skutek elektrolizy i na podstawie okresowej analizy roztworu. Czwartą rubrykę wykazuje ilość przeprowadzonych amperogodzin.

Piąta i szósta rubryka podają teoretyczne ubytki H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, jakie powinnyby powstać w całej masie elektrolitu przy 100% wydajności prądowej na podstawie wykazanej w rubryce czwartej ilości amperogodzin. Siódma i ósma rubryka zawierają rzeczywiste wydajności prądowe wyliczone na podstawie rzeczywistych ubytków: H_2SO_4 wg rubryki drugiej i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wg rubryki trzeciej oraz teoretycznych ubytków z rubryk piątej i szóstej.

Rubryki 9, 10 i 11 podają stężenia H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze w danej godzinie pomiaru, liczone w gramach na litr elektrolitu.

Roztwór, który posiadałby stechiometryczny stosunek H_2SO_4 do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ odpowiadający składem NH_4HSO_4 przy stoso-

Tablica 1 Elektrolizer V Cykl III. Objętość elektrolitu 7,28 l
D_A = 0,84 A/cm²

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Po godz.	Ubytek rzecz. w ma- sie elektrolitu		Ilość Ah	Ubytek teoret. w ma- sie elektrolitu		Wydajn. prąd. wg ubytku rzeczywistego		Stężenie rzeczywiste		
	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄		H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
	g	g		g	g	g	g	g/l roztw.	g/l roztw.	g/l roztw.
0	—	—	—	—	—	—	—	386,2	499,8	55,38
3	35,5	53,0	24	35	59	82	89	375,3	491,8	54,29
6	44,2	83,5	48	87	118	50	70	374,1	488,3	57,39
9	63,0	152,2	69	126	182	50	68	371,5	482,5	54,80
12	80,5	165,0	94	172	253	46	71	369,1	477,0	54,80
15	169,5	173,0	120	219	297	83	58	356,8	475,3	52,26
18	169,5	187,0	146	267	360	63	52	356,8	474,5	52,6
21	180,5	213	172	313	424	57	50	355,3	474,0	51,89
24	191,5	215,0	204	372	504	51	42	353	470,2	49,56

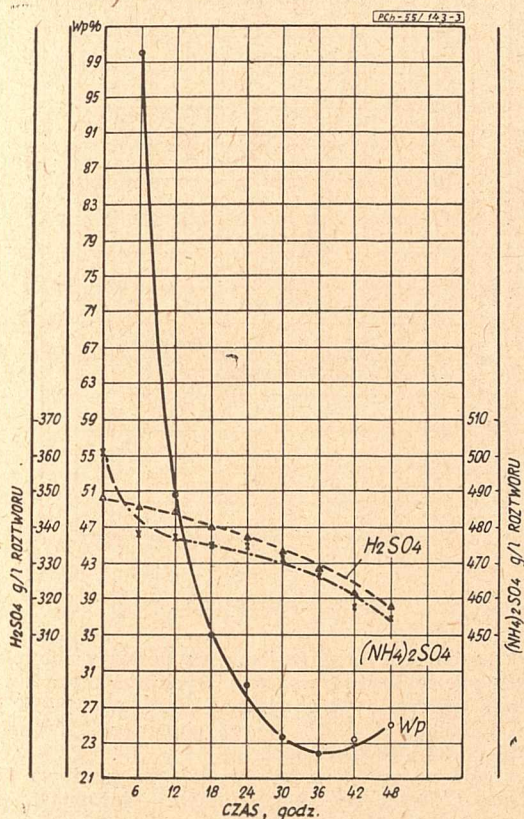
wanym stężeniu, powinienby zawierać na 500 g (NH₄)₂SO₄ 371 g H₂SO₄ w litrze roztworu.

Roztwory przygotowane do elektrolizy we wszystkich badanych elektrolizerach miały w przybliżeniu ten właśnie skład wyjściowy.

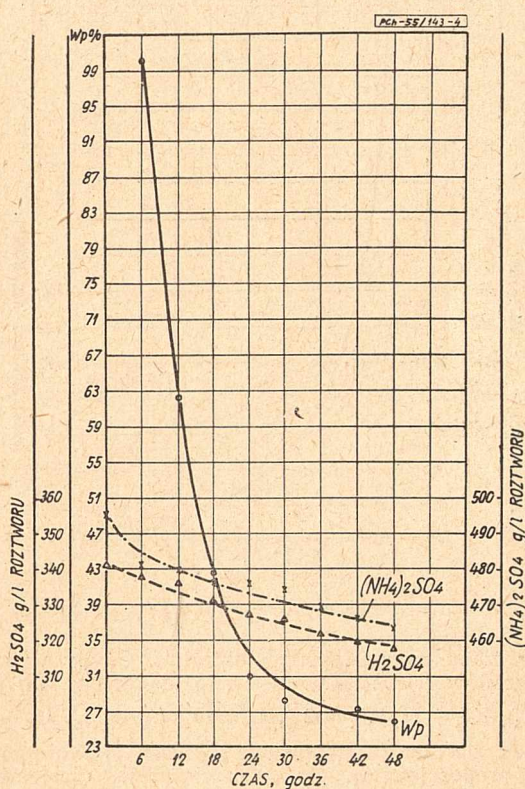
Na podstawie zestawień, sporządzonych w powyżej podany sposób, dla każdego elektrolizera z każdego cyklu ułożono szereg wykresów. Względny charakter wszystkich wykresów

Przeciętnie więc po całym okresie elektrolizy stężenie kwasu siarkowego spadało o 37,5 g/l.

Spadek stężenia siarczanu amonowego (linia przerywana z krzyżykami) w poszczególnych elektrolitach po okresie elektrolizy (48 godzin) i po przejściu tej samej ilości amperogodzin wynosił 505 g na 445 g (NH₄)₂SO₄ na litr roztworu wg wykresu na rys. 2 oraz 495 g na 465 g (NH₄)₂SO₄ na litr roztworu wg wykresu na rys. 5.



Rys. 3. Elektrolizer 3/IV



Rys. 4. Elektrolizer 5/IV

jest ten sam, różnią się one od siebie tylko w liczbach bezwzględnych.

Analizując wykresy, obejmujące cykle 48-godzinne, można stwierdzić, że krzywe ilustrujące spadek stężenia kwasu siarkowego przebiegają na ogół równolegle do krzywych wskazujących stężenia siarczanu amonowego.

Spadek stężenia kwasu siarkowego w gramach na litr roztworu w cyklu 48 godzin wg wykresów na rys. 4 i 5 wynosi 340 na 320 g/l, wg wykresów na rys. 2 i 3 — 350 na 295 g/l.

Obliczony średni spadek stężenia siarczanu amonowego wyrażony w g/l roztworu po 48 godzinach elektrolizy wynosił więc 43 g/l.

Zmiany stężenia nadsiarczanu amonowego w elektrolizie nie są uwidocznione na wykresach; nie wykazują one bowiem żadnych charakterystycznych cech. Biorąc pod uwagę, że roztwory nadsiarczanu amonowego łatwo przechodzą w stan przesyconia,¹⁾ jak też i to, że przy większej ilości drobnych kryształów (NH₄)₂S₂O₈ nadsiarczan amonowy dość szybko

Tablica 2 Zależność wydajności prądowych od czasu trwania elektrolizy

Nr doświadczenia	Ilość godzin od początku elektrolizy									
	3	6	9	12	15	18	21	24	42	48
17	100,0	65,6	97,6	71,5	65,6	57,1	53,4	53,4	—	—
(rys. 11)	89,6	70,2	68,7	71,0	58,1	52,0	50,0	42,7	—	—
2 (rys. 2)	—	91,0	—	50,2	—	40,7	—	31,6	25,8	25,5
2 (rys. 5)	—	83,5	—	43,8	—	28,0	—	34,6	24,8	24,2
4 (rys. 4)	—	100,0	—	62,5	—	41,8	—	31,0	27,4	26,3
1 (rys. 3)	—	100,0	—	50,7	—	35,1	—	29,4	23,8	24,9
5 (rys. 10)	96,0	48,2	33,7	24,8	24,3	27,1	24,4	23,3	—	—
Średnio	95,2	79,7	66,6	53,5	49,4	40,2	42,6	36,0	25,4	25,2

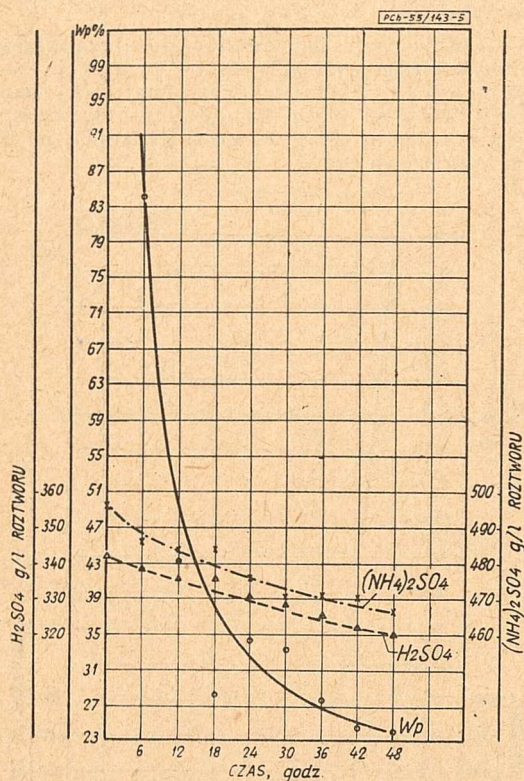
wypada z roztworu nasyconego, niewielkie wahania stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w elektrolizie, należy przypisać raczej przyczynom przypadkowej natury. W periodycznej metodzie należałoby oczekiwać niewielkiego wzrostu rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w miarę ubywania NH_4HSO_4 z roztworu. Dowiodły tego nasze prace poprzednie¹⁾.

Ważnym czynnikiem w przeprowadzanych pomiarach jest zgodność ilości wydzielających się kryształów nadsiarczanu amonowego z ubytkiem równoważnej ilości kwasu siarkowe-

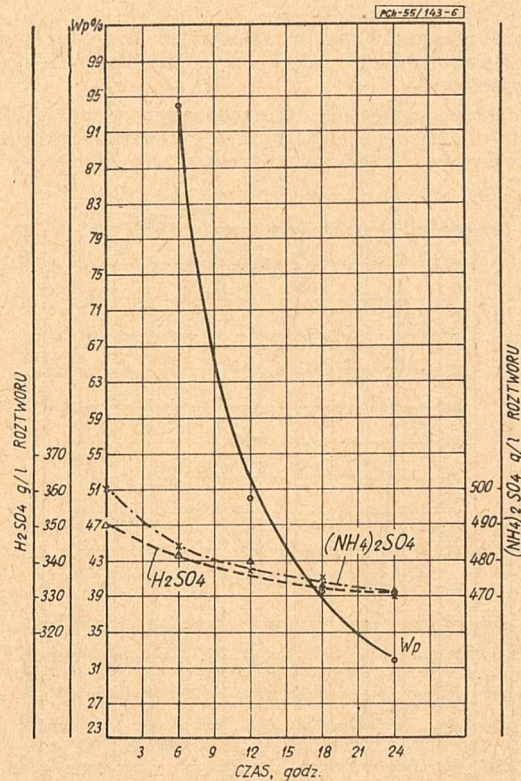
i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ równoważnikowo odpowiadających ilości NH_4HSO_4 , lecz adsorbuje więcej H_2SO_4 .

Późniejsze analizy nadsiarczanu amonowego otrzymanego w procesie ciągłym potwierdziły te przypuszczenia. Fakt ten wykazano analizując wytrącony i zebrany po elektrolizie krystaliczny $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ po odciągnięciu ługu pokrystalicznego na filtrze próżniowym.

Na podanych w dalszym ciągu wykresach najbardziej charakterystyczną krzywą jest krzywa wydajności prądowej.

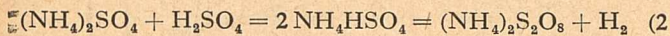


Rys. 5. Elektrolizer 6/IV



Rys. 6. Elektrolizer 1/IV

go i siarczanu amonowego z elektrolitu. Gdyby wydzielanie się kryształów $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ odbywało się ściśle wg reakcji:



to ubytek siarczanu amonowego i kwasu siarkowego byłyby również proporcjonalny do ich ciężarów cząsteczkowych w stosunku molowym 1:1.

Tymczasem — jak widzieliśmy — analizy dały nieco inny wynik. Średni ubytek H_2SO_4 wynosi przy 48-godzinnyim cyklu (jak widać z poprzednich obliczeń) 37,5 g w litrze. Średni ubytek $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w całości elektrolitu w tej samej elektrolizie określa się na 43 g w litrze.

Na tę ilość $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w stosunku molowym powinnyby ubyć 31,5 g H_2SO_4 . Oznacza to, że z roztworu ubywa w danym przypadku o 6 g H_2SO_4 więcej, aniżeli wynikałoby to z reakcji (2), przy tworzeniu się równoważnej ilości nadsiarczanu amonowego. Można to wytłumaczyć w ten sposób, że, gdy $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wypada w formie drobnokrystalicznej, nie adsorbuje on na powierzchni kryształów ilości H_2SO_4

Na wykresach tych obserwujemy, że pomiary robione po 6 i 12 godzinach wykazują wysokie wydajności prądowe. Np. na wykresie na rys. 4 widać prawie 100% wydajność prądową po 6 godzinach i 62,5% po 12 godzinach. Natomiast — 28% i 26% po 34 i 48 godzinach.

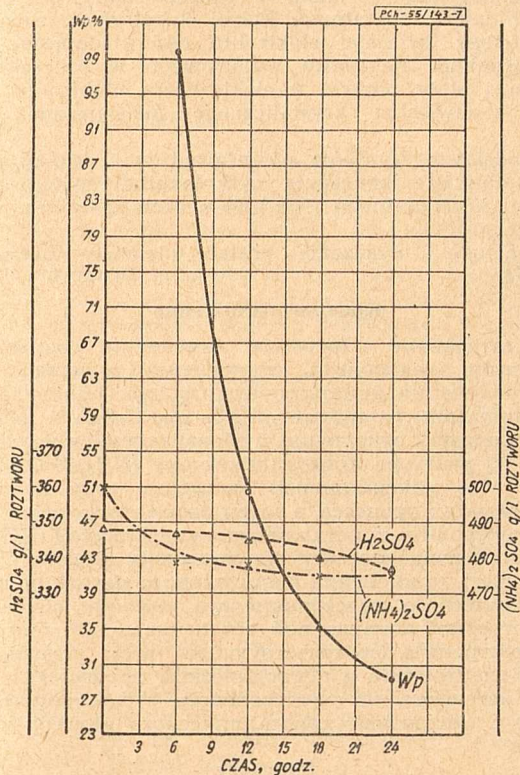
Na wykresie na rys. 2 mamy wydajność prądową 91% po 6 godzinach i 50,2% po 12 godzinach. Natomiast — 28% i 26,2% po 30 i 48 godzinach. Na wykresie na rys. 5 uzyskuje się 84% po 6 godzinach i 43% po 12 godzinach, natomiast 24% po 42 godzinach.

Z powyżej przeprowadzonych rozważań można już wyciągnąć pierwszy konkretny wniosek. Jeżeli dąży się do możliwie dużej średniej wydajności prądowej w procesie periodycznym, to nie wolno prowadzić elektrolizy w tak długim okresie czasu, jak np. 48 godzin. Powinno się raczej poprzestać na znacznie krótszym czasie elektrolizy.

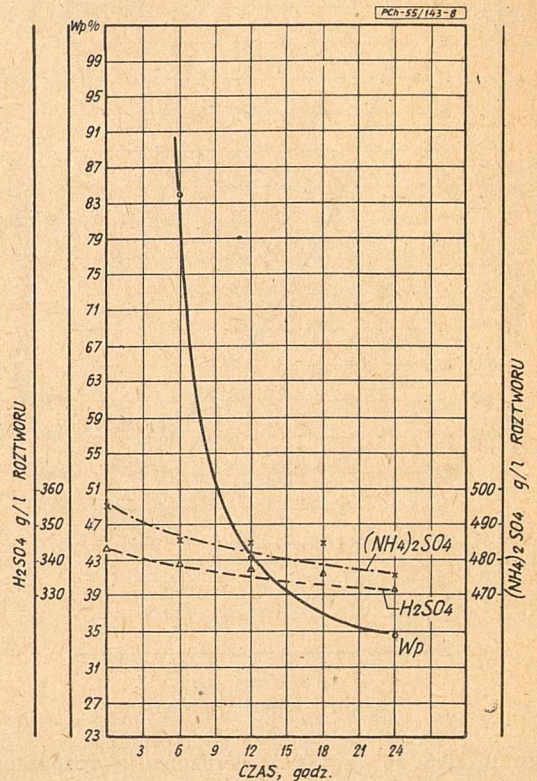
Dla ułatwienia dalszych rozważań ujęto dane uzyskane drogą analityczną i obliczeniową w formę zestawienia w tablicy 2.

Zestawienie to charakteryzuje pracę szeregu elektrolizatorów pod względem wydajności prądowej w zależności od czasu trwania elektrolizy metodą periodyczną.

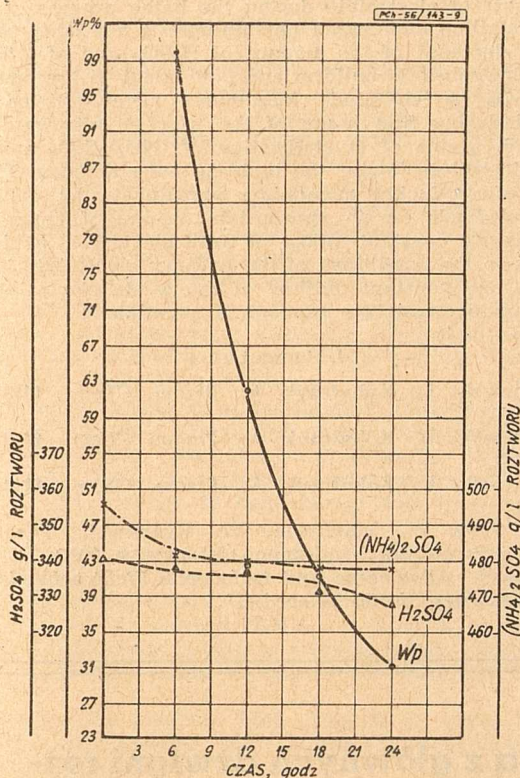
si z biegiem czasu szybko maleć. Przyczyny te zostały przeanalizowane w jednej z naszych prac.³⁾ Do ważniejszych z nich należą — redukcja katodowa utworzonego nadsiarcza-



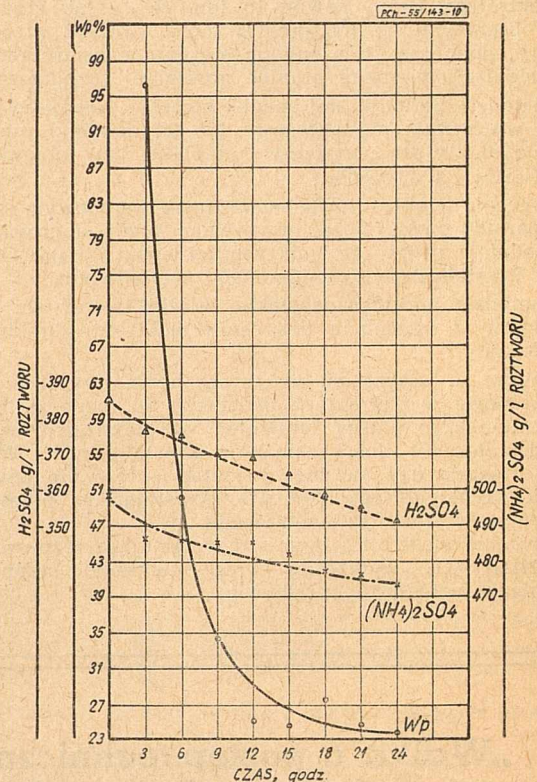
Rys. 7. Elektrolizer 3/IV



Rys. 8. Elektrolizer 6/IV



Rys. 9. Elektrolizer 5/IV



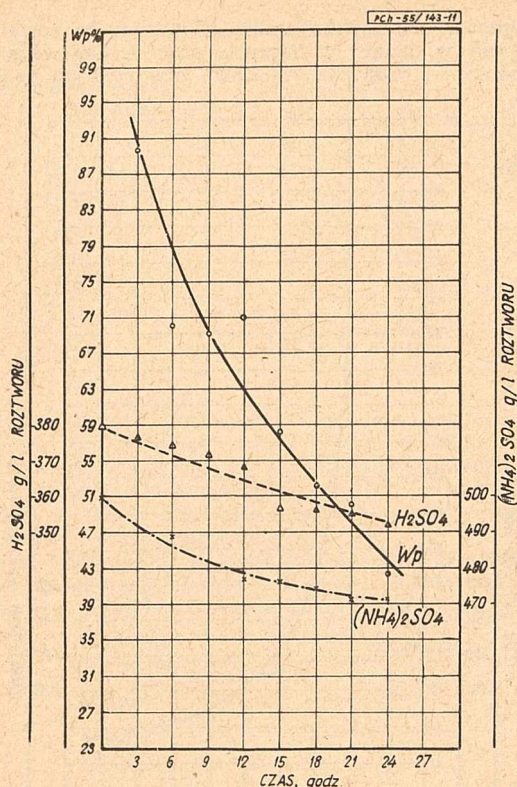
Rys. 10. Elektrolizer 4/III

Zarówno z wykresów jak z tablicy 2 widoczne jest, że największe wydajności prądowe, zbliżone często do 100%, uzyskuje się w pierwszych godzinach elektrolizy i im dłużej trwa proces w danym elektrolizerze, tym bardziej maleje wydajność prądowa.

Istnieje szereg przyczyn, z powodu których wydajność prądowa przy periodycznej elektrolizie bezprzeponowej mu-

nu amonowego, rozkład hydrolityczny tej soli w elektrolizie i katalityczny wpływ materiału elektrodowego na rozkład chemiczny $(NH_4)_2S_2O_8$ ¹⁾.

Szybkość przebiegu wymienionych trzech reakcji zależy w pierwszym rzędzie od stężenia $(NH_4)_2S_2O_8$ w elektrolizie. W procesie elektrolizy bezprzeponowej stężenie nadsiarczanu amonowego w elektrolizie może wzrastać z dwóch powodów.



Rys. 11. Elektrolizer 5/III

Pierwszy to ten, że — jak stwierdzono — rozpuszczalność nadsiarczanu amonowego wzrasta w roztworze wraz ze zmniejszeniem się stężenia H_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$ w czasie trwania elektrolizy. Drugi powód to ten, że — jak stwierdziły nasze obserwacje — $(NH_4)_2S_2O_8$ może tworzyć przesycone roztwory, podnosząc tym samym stężenie nadsiarczanu amonu w elektrolicie ponad granice normalnej rozpuszczalności.

W metodzie periodycznej spadek stężenia NH_4HSO_4 w roztworze wyrównuje się okresowo (co 24 godziny) przez dodanie do elektrolitu po przerwaniu elektrolizy odpowiednich ilości H_2SO_4 i $(NH_4)_2SO_4$.

Przesycenie elektrolitu nadsiarczanem amonowym w procesie periodycznym można wyrównać przez doprowadzenie odpowiedniej ilości drobnokrystalicznego $(NH_4)_2S_2O_8$ (załączków krystalicznych) zawieszonych w roztworze.

W metodzie periodycznej takie załączki tworzy się raz na 24 godziny w momencie dosycania elektrolitu brakującymi składnikami.

Widoczne na wszystkich wykresach bardzo wysokie wydajności prądowe w pierwszych godzinach po rozpoczęciu elektrolizy tłumaczyć należy istnieniem w elektrolicie wyjściowym dostatecznej ilości załączków krystalicznych. Wkrótce jednak urastają one na duże kryształy, które nie powodują już tak szybkiego rozładowania powstającego przesyconego roztworu nadsiarczanem amonowym.

Przesycenie elektrolitu łącznie z wzrastającą rozpuszczalnością $(NH_4)_2S_2O_8$ wpływa w coraz większym stopniu na zmniejszenie wydajności prądowej.

Wobec tego ważne staje się zagadnienie utrzymania w sposób trwały stanu, w jakim prowadzi się elektrolizę w początkowej fazie procesu periodycznego.

Utrzymanie takiego stanu w sposób ciągły jest możliwe tylko w takiej aparaturze, której konstrukcja zabezpieczy stały dopływ świeżego elektrolitu odpowiadającego wszelkim warunkom elektrolitu wyjściowego w procesie periodycznym i stały odpływ z elektrolizera elektrolitu przeterminowanego z zawiesiną krystalicznego nadsiarczanu amonowego.

Na podstawie wyników przeprowadzonej analizy procesu zostały powzięte koncepcje cyrkulacyjnej metody ciągłej produkcji krystalicznego $(NH_4)_2S_2O_8$ oraz aparatury dostosowanej do procesu.

Na metodę i urządzenie został udzielony patent PRL Nr 37 152. Otrzymano 3.XI.54

Краткое изложение

Систематические измерения изменений концентрации компонентов электролита, применяемого в периодическом методе получения кристаллического надсернистого аммония, показали равномерный убыток H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ в эквивалентном отношении к образующемуся и осаждающемуся из раствора кристаллическому $(NH_4)_2S_2O_8$. Установлено, что максимальный выход по току получается в первых часах процесса, а затем резко снижается. Наличие в электролите кристаллических зародышей $(NH_4)_2S_2O_8$ в виде суспензии способствует хорошему выходу по току. Возможность применения непрерывного метода получения кристаллического надсернистого аммония обусловлена соответствующей аппаратурой, обеспечивающей приток свежего электролита (соответствующего всем условиям выходного электролита в периодическом процессе) и непрерывное истечение из электролизера отработанного электролита с суспензией кристаллического надсернистого аммония.

Summary

In systematic measurements of concentration changes of the components of electrolyte during the batch process of preparing crystalline ammonium persulphate, it has been observed that the decrease of the amount of H_2SO_4 and of $(NH_4)_2SO_4$ in the electrolyte is uniform and equivalent to the amount of $(NH_4)_2S_2O_8$ precipitated. Maximum current-efficiency was obtained during first hours of the process, afterwards — it decreased; grains of crystallisation of $(NH_4)_2S_2O_8$ suspended in the electrolyte favour the high current-efficiency. The possibility of producing ammonium persulphate by continuous method depends on an appropriate design of apparatus. It should assure constant inflow of fresh electrolyte (which corresponds to the conditions of the primary electrolyte in batch process), and constant outflow of the waste electrolyte with suspension of crystalline ammonium persulphate.

Literatura

1. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 232 (1955)
2. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 241 (1955)
3. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 247 (1955)
4. Chomiakow W., Maszowiec W., Kuźmin Ł., *Technologia przemysłu elektrochemicznego*, Warszawa 1953
5. Müller R., *Allgemeine und technische Elektrochemie nicht-metallischer Stoffe*, Wien 1937

„Walka o postęp techniczny jest jedną z głównych dźwigni rozwoju całej naszej gospodarki i jednym z podstawowych źródeł szybszego podniesienia stopy życiowej mas pracujących”.

Hilary Minc

(Z referatu na II Zjeździe PZPR)

Warunki tworzenia się krystalicznego nadsiarczanu amonowego w procesie ciągłym

L. Wasilewski i A. Kobyłczyk

661.528.545:621.317.2:66—932

Politechnika Śląska

Zanalizowano zagadnienie rozpuszczalności nadsiarczanu amonowego w różnych środowiskach oraz wpływ poszczególnych reakcji na wydajności prądowe procesu otrzymywania krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ przy elektrolizie periodycznej. Zbadano wpływ materiału elektrody i gęstości prądowych na anodzie i katodzie na przebieg reakcji elektrodowych i międzyelektrodowych. Rozpatrzono wpływ materiału elektrod na przyspieszenie rozkładu chemicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Omówiono również wpływ składu i ciężaru właściwego elektrolitu oraz gęstości prądowych na wielkości powstających kryształów i na szybkość ich sedimentacji. Wyniki badań uwydatniają korzyści płynące z zastosowania ciągłej metody otrzymywania nadsiarczanu amonowego. Naszkicowano także ogólny schemat urządzenia do elektrolizy ciągłej roztworu NH_4HSO_4 oraz sprecyzowano szczegóły metody prowadzenia procesu.

Zainteresowanie nadtlenkami w ogóle, a nadsiarczanami w szczególności, bardzo się wzmoгло w latach ostatnich. W związku z tym coraz częściej ukazują się prace teoretyczne zmierzające zarówno do wyjaśnienia mechanizmu jak i kinetyki reakcji powstawania i rozpadu nadsiarczanów w procesie elektrolitycznym. Niektóre koncepcje odnośnych teorii, wysuwane już i dawniej, obecnie znajdują coraz ściślejsze naukowe uzasadnienie i pozwalają na bardziej precyzyjne przewidywania przebiegu procesów oraz określenie wpływu poszczególnych czynników na wydajności prądowe, materiałowe oraz na konstrukcję aparatury produkcyjnej.

Nadsiarczany, względnie kwas nadsiarkowy powstają zawsze, ilekroć przez kwaśne roztwory siarczanów lub kwasu siarkowego (w odpowiednim elektrolizerze) zostaje przeprowadzony prąd elektryczny o dużej gęstości np. 2 A/cm². — Proces przebiega na anodzie platynowej, najkorzystniej w temperaturze poniżej 15°C.

Czasami ustawia się pomiędzy elektrody ściankę działową lub przepone. Podczas elektrolizy przebiega reakcja:



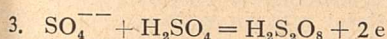
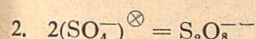
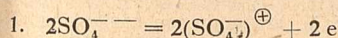
Ilość wytworzonego nadsiarczanu amonowego, oraz to, czy otrzymamy go tylko w roztworze, czy też w postaci krystalicznej, będzie zależała od stężenia i stosunków wagowych składników w elektrolizie, gęstości prądowej, temperatury, konstrukcji aparatury i innych. Najważniejsze pod względem technologicznym parametry, jak wydajność prądowa, zużycie jednostkowej energii i czystość oraz wielkość kryształu, wymagają przestrzegania w czasie elektrolizy ściśle określonych i utrzymywanych w wąskich granicach warunków, wpływających ze specyficznych własności nadsiarczanów.

W pierwszym rzędzie interesujące są podstawy tworzenia się nadsiarczanu amonowego. Zajmiemy się przede wszystkim powstawaniem nadsiarczanu amonowego podczas elektrolizy kwaśnego siarczanu amonowego.

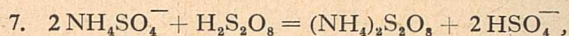
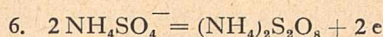
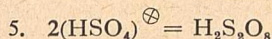
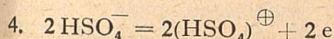
Wytwarzanie nadsiarczanu amonowego na drodze elektrolizy roztworu siarczanu amonu jest możliwe dzięki temu, że na anodzie w pewnych warunkach przebiegają równocześnie dwie reakcje. Jedna, to częściowe rozładowanie anionu kwasu siarkowego, a druga to kondensacja dwu grup jonowych w jeden anion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$.

Reakcje, które równolegle mogłyby przebiegać, są bardzo różnorodnej natury i mogą nosić charakter zarówno elektrodowy jak międzyelektrodowy. Jeśli rozważymy środowisko, które nas interesuje tj. roztwór H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, to mamy do czynienia z szeregiem jonów, z których każdy bierze udział w przeprowadzaniu prądu i wpływa na kierunek przebiegu reakcji.

Interpretuje się przebieg tych reakcji w różny sposób, przyjmując kilka założeń. W. S. Wood interpretuje przebiegi anodowe według równań: ¹⁾

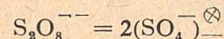


lub też



przy czym $\oplus$ oznacza jon aktywowany.

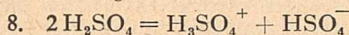
Uzasadnienie procesu reakcji grupy 1 — 3 zostało ostatnio poparte przez prace amerykańskich badaczy. Wykazały one możliwość istnienia jonów aktywowanych $(\text{SO}_4^-)^{\oplus}$. Jony te tworzą się na skutek samodysocjacji lub dysocjacji termicznej:



Przy zupełnie innej okazji, mianowicie przy studiowaniu mechanizmu polimeryzacji emulsji octanu amylu pod wpływem nadsiarczanu potasu, Kolthoff i Mechan ²⁾ wykazali istnienie takiego rozpadu termicznego.

W ogólności reakcje te wskazywałyby na dominujące znaczenie bezpośrednich przemian odbywających się na elektrodzie w postaci reakcji elektrodowych związanych z przesunięciem ładunku. Taka interpretacja znajduje uzasadnienie między innymi w tym, że rodzaj materiału elektrody i jej charakter wywierają bardzo wielki wpływ zarówno na przebieg i kierunek reakcji jak na wydajności prądowe. Zarówno materiał elektrody, jak też i jej charakter, decydują o wysokości potencjału elektrodowego, ten zaś decyduje o kierunku i zasięgu przebiegających reakcji.

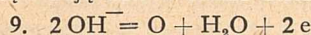
Istnienie jonu HSO_4^- niewątpliwie da się zarówno wyliczyć jak i wykazać doświadczalnie z przewodnictwa stężonego kwasu siarkowego. ³⁾ W wypadku bezwodnego H_2SO_4 Gillespie i Wasif wykazali występowanie autoprotolizy kwasu siarkowego w kierunku



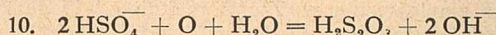
Przebieg procesu wg grupy równań 4 do 7 jest więc bardzo prawdopodobny, szczególnie w warunkach elektrolizy roztworów kwaśnych.

Nie ma poważniejszych argumentów przeciwstawiających się przyjęciu przez analogię, że w warunkach kwaśnego siarczanu amonowego może mieć miejsce przebieg reakcji 6 przy założeniu istnienia jonu NH_4SO_4^- .

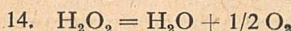
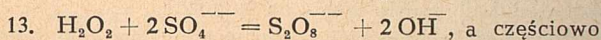
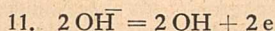
Inną interpretację przebiegów elektrodowych wysuwał Förster, przyjmując, że jony wodorotlenowe, jakkolwiek obecne w minimalnym stężeniu w kwaśnych roztworach, rozładowują się i dają tlen w stanie atomowym:



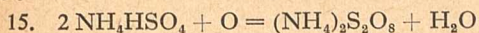
Tlen atomowy ze swej strony może reagować w reakcji wtórnej:



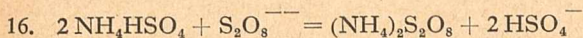
Do podobnej interpretacji przychylają się ostatnio Glasstone i Hickling, przyjmując jednakże powstawanie nadtlenku wodoru jako produktu przejściowego: ¹⁾



Tego rodzaju reakcje prowadzące do powstawania $S_2O_8^{--}$ zmuszają do przyjęcia, że jon nadsiarczanowy może się tworzyć również w czasie reakcji przyanodowej. Podobnie zresztą jak i w roztworze NH_4HSO_4 :



Reakcja 13 powoduje możliwość przebiegania reakcji międzyelektrodowej:

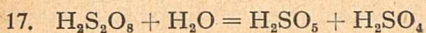


przy założeniu, że nadsiarczan amonu jest mniej zdysocjowany niż kwaśny siarczan amonu.

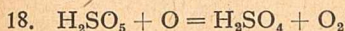
Założenie możliwości przebiegu reakcji 13 i 16 zmusza do przyjęcia, że nadsiarczan amonu tworzy się nie tylko w reakcjach anodowych, lecz również i w reakcjach międzyelektrodowych.

Proces elektroutleniania jonu siarczanowego tym się różni od innych procesów, że straty wydajności powstają nie tylko na skutek reakcji ubocznych międzyelektrodowych oraz przykatodowej i katodowej redukcji, ale również na skutek reakcji anodowej (17) i (18). Niezależnie od tego istnieją straty przez możliwość wydzielania się tlenu gazowego.

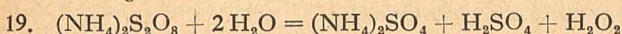
W kwaśnym roztworze $(NH_4)_2SO_4$ istnieje zawsze możliwość powstawania kwasu Caro w reakcji międzyelektrodowej.⁸⁾



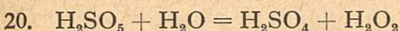
Kwas Caro w warunkach procesu periodycznego staje się depolaryzatorem dla atomowego tlenu na anodzie i wywołuje przebieg reakcji przyanodowej:



Niezależnie od reakcji międzyelektrodowych (17) i przyanodowej (18) istnieją możliwości przebiegania również reakcji międzyelektrodowych prowadzących do hydrolizy nadsiarczanu amonowego:



jak też i kwasu Caro w kwaśnych roztworach:



W procesie periodycznym reakcje te, zwłaszcza przy nieco podwyższonej temperaturze, przybierają tak duże rozmiary, że po pewnym czasie wydajność prądowa spada do zera. Przeprowadzona analiza przebiegu elektrolizy w procesie periodycznym wykazała spadek wydajności z 90% na 25% często już po 6 do 12 godzinach.⁵⁾ W tym okresie spadek stężenia NH_4HSO_4 w elektrolizie wynosił zaledwie z 870 g na 820 g w litrze.

W ciągłym procesie cyrkulacyjnym wytworzony kwas Caro zostaje szybko usunięty z bezpośredniego działania anody, reakcja (18) nie ma warunków sprzyjających dla swego przebiegu i zaczyna ją przeważać reakcje międzyelektrodowe, nadsiarczanotwórcze wg reakcji 13. Przebiegowi tej reakcji będą sprzyjały warunki wytworzone w procesie, tj. zła rozpuszczalność $(NH_4)_2S_2O_8$ w odpowiednio dobranym i stale utrzymywanym na jednakowym poziomie stężeniu NH_4HSO_4 w elektrolizie.⁶⁾ Usuwany z roztworu w sposób ciągły jon $S_2O_8^{--}$ jako trudnorozpuszczalny nadsiarczan amonowy powoduje ciągłe przesuwanie się reakcji 13 i 16 na prawo. Zmniejszenie wpływu reakcji 17 i 18, a zwiększenie przebiegu reakcji 13 i 16 w warunkach stworzonych w procesie ciągłym, powoduje, że wydajność prądowa w procesie ciągłym ustala się na pewnej wysokości dosyć korzystnej (jak z doświadczenia wynika, ponad 85%) również nieosiągalnej w procesie periodycznym, trwającym przez dłuższy okres czasu.

Omawiane reakcje 17 i 18 stają się intensywniejsze przy podwyższeniu temperatury, co powoduje zwiększenie się strat prądowych.

Celem dalszego zmniejszenia szybkości reakcji od 17 do 20 należy prowadzić elektrolizę przy możliwie najniższych temperaturach.

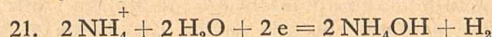
Niezależnie od temperatury wpływającej na szybkość przebiegających reakcji ubocznych istnieją jeszcze i inne czynniki, które również mają poważne znaczenie dla wydajności prądowej. Czynniki te są możliwości rozładowania się tlenu na anodzie i tworzenie się cząsteczkowego tlenu oraz możliwość redukcji nadsiarczanu na katodzie.

Im wyższy będzie potencjał rozładowania tlenu na danej anodzie, tym straty z powodu wywiązywania się gazowego

tlenu będą mniejsze. Wszystko tedy, co podnosi potencjał rozładowania się tlenu na anodzie, powoduje wzrost wydajności prądowej. Na zwiększenie potencjału rozładowania tlenu wpływa:

- a) zwiększenie gęstości prądowej
- b) obniżka temperatury elektrolitu
- c) kwaśny charakter elektrolitu (NH_4HSO_4) (zmniejszenie stężenia OH^-).
- d) obecność niektórych czynników, wywołujących pasywację lub polaryzację anody (fluorki lub nadchlorany).

Równoległe z reakcjami anodowymi przebiegają również procesy katodowe. Powinny one prowadzić w pierwszym rzędzie do jak najszybszego i jak najłatwiejszego wywiązywania się wodoru.



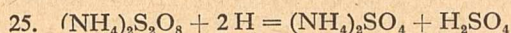
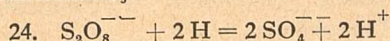
Reakcje katodowe mogą również być interpretowane w sposób następujący



W strefie przykatodowej następuje neutralizowanie się roztworu a na katodzie wywiązywanie się wodoru przy dostatecznie niskim nadnapięciu materiału elektrody dla wodoru.

Zwiększona ilość wydzielającego się wodoru cząsteczkowego wskazuje na mniejszą aktywność redukcijną wodoru, a zatem i na lepszą wydajność prądową w stosunku do $(NH_4)_2S_2O_8$. Zmniejszenie wywiązywania się H_2 powoduje zwiększenie się strat prądowych na katodzie. Będą one pochodziły w pierwszym rzędzie z redukcji katodowej wytworzonego już anodowo nadsiarczanu amonowego.

Redukcja nadsiarczanu może przebiegać na drodze reakcji elektrodowej:⁷⁾



Często stosowany sposób zapobiegania reakcjom katodowym w procesie elektroutleniania, mianowicie zainstalowanie przepony, w wypadku powstawania produktu krystalicznego $(NH_4)_2S_2O_8$ nie jest dobrym rozwiązaniem. Przepona powoduje zwiększenie się napięcia na zaciskach, podniesienie temperatury elektrolitu i inne ujemne skutki. Natomiast można poważnie ograniczyć przebieg reakcji katodowych 23, 24, 25 w procesie ciągłym bezprzeponowym przez wykorzystanie specyficznych właściwości NH_4HSO_4 i $(NH_4)_2S_2O_8$. Przebieg tych reakcji można ograniczyć między innymi przez stworzenie warunków, w których stężenie $S_2O_8^{--}$ w roztworze będzie jak najmniejsze.

Oczywiście stężenia tego nie można zmniejszyć, gdy proces odbywa się w czystym kwasie siarkowym i jest skierowany wyłącznie na produkcję kwasu nadsiarkowego $H_2S_2O_8$.

Można natomiast znacznie zmniejszyć stężenie $S_2O_8^{--}$ w elektrolizie, gdy proces prowadzić będziemy w roztworze siarczanu amonowego celem utworzenia nadsiarczanu amonu $(NH_4)_2S_2O_8$.

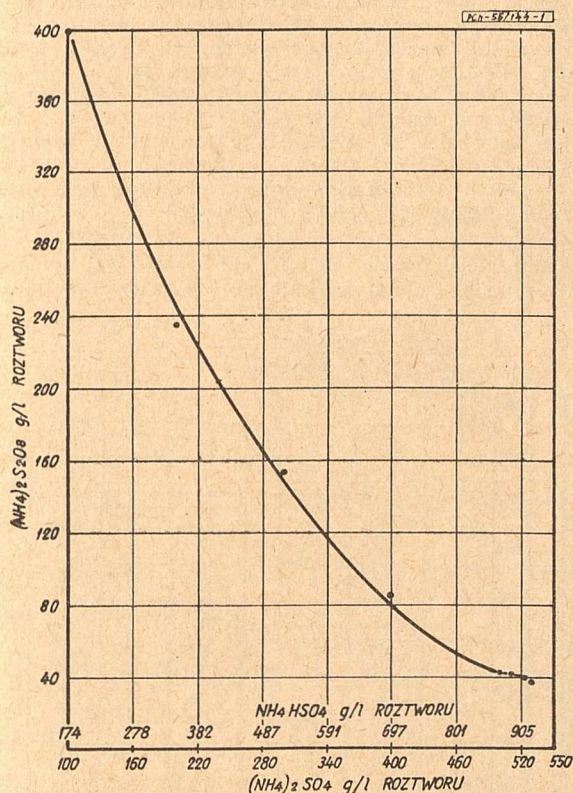
Badania przeprowadzone przez nas nad tym zagadnieniem wykazały, że istotnie można stworzyć warunki, przy których $(NH_4)_2S_2O_8$ będzie trudno rozpuszczalny w elektrolizie. W tych warunkach tworzący się podczas elektrolizy krystaliczny $(NH_4)_2S_2O_8$ natychmiast będzie się wytrącał z roztworu i nie będzie już podlegał działaniom redukcyjnym na katodzie.

Przeprowadzona przez nas częściowa analiza czteroskładnikowego układu $(NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - (NH_4)_2S_2O_8 - H_2O$ wykazała, że rozpuszczalność $(NH_4)_2S_2O_8$ spada wraz ze wzrostem stężenia siarczanu amonowego i kwasu siarkowego w elektrolizie.⁶⁾

Krzywa na rys. 1 przedstawia rozpuszczalność $(NH_4)_2S_2O_8$ jako funkcję stężenia NH_4HSO_4 w wodnym roztworze. Na osi poziomej górny szereg liczb podaje ilość NH_4HSO_4 w g/l roztworu. Dolny szereg przedstawia liczby wynikające z przeliczenia i określające zawartość samego $(NH_4)_2SO_4$ w g/l. Na osi pionowej naniesiono ilości gramów nadsiarczanu amonowego rozpuszczonego w litrze roztworu o danym stężeniu NH_4HSO_4 .

Z wykresu widać, że krzywa gwałtownie opada w zakresie stężeń NH_4HSO_4 od 100 do 400 g/l. Powyżej zawartości

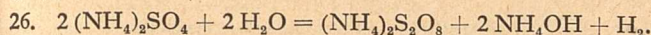
460 g/l kwaśnego siarczanu amonowego krzywa biegnie bardziej poziomo i wykazuje na tym odcinku niskie zawartości rozpuszczonego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Fakt ten wykorzystujemy dla prowadzenia elektrolizy w warunkach najmniejszej rozpusz-



Rys. 1. Krzywa rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworach wodnych NH_4HSO_4 , $t = 140^\circ\text{C}$

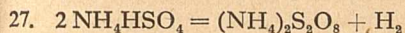
czalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Zapewnia nam to najlepszą wydajność prądową i najprostszy sposób usuwania kryształów z roztworu przy ciągłej metodzie cyrkulacyjnej bezprzeponowej.

Cały proces elektrolizy siarczanu amonowego w roztworze obojętnym przebiegałby wg. reakcji zbiorczej w sposób następujący:



Z reakcji jest widoczne, że w toku procesu roztwór alkaliczuje się. Alkaliczowanie się roztworu, wynikające z powyższej reakcji wywołuje zwiększenie się stężenia jonów OH^- i ułatwia wywiązywanie się tlenu w stanie cząsteczkowym gazowym. Wywiązywanie się tlenu gazowego oczywiście decydująco wpływa na spadek wydajności prądowej. W tym tedy wypadku konieczne jest jak najskrupulatniejsze regulowanie neutralności roztworu. Łączy się to z pewnymi trudnościami technicznymi.

Inaczej się sprawa przedstawia, jeśli prowadzimy elektrolizę w roztworze kwaśnym, a w szczególności przy stosunku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ do H_2SO_4 stechiometrycznie odpowiadającym NH_4HSO_4 . W równaniu zbiorczym proces przedstawiałby się prościej:

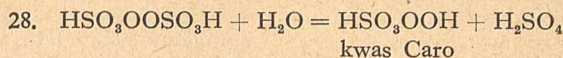


Prostotę przebiegu tych reakcji elektrodowych zakłócają w pewnym stopniu inne reakcje przebiegające i międzyelektrodowe, o których była już częściowo mowa.

Analizując wszystkie przebiegające elementarne procesy można stwierdzić, że występują tutaj wpływy wzajemnie sobie przeciwdziałające. Np. podwyższenie gęstości prądowej wywołuje intensywniejsze nagrzewanie się roztworu elektrolitu. Celem tedy obniżenia temperatury elektrolitu konieczne jest intensywne chłodzenie. Celem utrzymania kwasowości na pewnym ustalonym poziomie należy stosować cyrkulację elektrolitu połączoną z regularnym korygowaniem składu kąpieli w czasie elektrolizy.

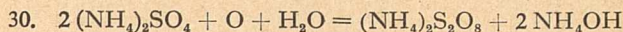
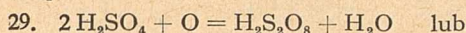
W warunkach elektrolizy siarczanu amonowego tworzenie się kwasu Caro, jak też i jego oddziaływanie na wydajność prądową, będzie inne, aniżeli podane podczas elektrolizy H_2SO_4 . Kwas Caro w warunkach elektrolizy kwasu siarkowe-

go może tworzyć się w większych ilościach zależnie od stężenia H_2SO_4 i dobrze rozpuszczalnego $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zgodnie z reakcją:



W warunkach powstawania krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bardzo mało rozpuszczalnego w stężonym roztworze NH_4HSO_4 tworzenie się kwasu Caro i możliwość jego destrukcyjnego oddziaływania jest znacznie ograniczone.

Niezależnie od reakcji 1 — 7 nie jest wykluczone, że mogą przebiegać i inne reakcje przebiegające (przyanodowe) jak np.



Ich przebieg może wywoływać pewną alkalizację bezpośrednią w przestrzeni przyanodowej. W procesie tedy periodycznym reakcje te, mimo to, że prowadzą do powstawania jonu nadsiarkowego, w rezultacie mogą okazać się niekorzystne.

Jednakże w warunkach, zabezpieczających utrzymanie stałej jednakowej kwasowości elektrolitu w procesie ciągłym cyrkulacyjnym, reakcje te stają się niewątpliwie czynnikami pozytywnymi.

W związku z procesami katodowej redukcji pozostałego w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wg redukcji przebiegającej (24) i (25) oraz elektrodowej (23) widoczne jest, że o ile w procesie anodowym konieczne jest utrzymanie wysokiego potencjału anodowego (a więc i wysokiego nadnapięcia dla tlenu, oraz wysokiej gęstości prądowej) o tyle na katodzie, dla uniknięcia reakcji redukcyjnych, konieczne jest utrzymanie jak najniższego potencjału dla wodoru, a więc jak najniższego nadnapięcia i jak najniższej gęstości prądowej. Najniższe nadnapięcia dla wodoru wykazuje platyna, która też najlepiej nadaje się na katodę. Mogą tutaj również być zastosowane i inne metale, jak mikiel, ołów, aluminium lub grafit. Materiały te mają swoją ujemną stronę. Posiadają one wyższe nadnapięcie dla wodoru aniżeli platyna, przeto redukcyjne procesy będą tu ułatwione i napięcie na zaciskach podwyższone. Drugą ujemną stroną jest to, że jony tych metali przechodzą do elektrolitu w większych ilościach, powodując zanieczyszczenie produktu, któremu pod względem czystości stawia się wysokie wymagania.

Ażeby spełnić przede wszystkim warunek dużej gęstości prądowej na anodzie i małej na katodzie⁷⁾, należało zbadać jaki powinien być najbardziej racjonalny stosunek powierzchni anody do powierzchni katody. Nad tym zagadnieniem były przez nas przeprowadzone badania, w wyniku których zostało stwierdzone, że przy elektrodach platynowych wielkość powierzchni anody w stosunku do powierzchni katody powinna wynosić: 1:4. Poniżej tego stosunku potencjał na katodzie już się niewiele zmienia. Przy wyższych gęstościach katoda powinna być nieco większa (1:5).

Wysoka gęstość prądowa na anodzie wpływa nie tylko na podniesienie potencjału elektrodowego, ale wpływa również i na zwiększenie się szybkości powstawania nadsiarczanu amonowego z jednostki powierzchni anodowej w jednostkę czasu. Ponieważ reakcje destrukcyjne przebiegają bądź w toku reakcji przebiegającej (24), bądź międzyelektrodowych i na ogół szybkość ich przebiegu nie jest zależna od gęstości prądowej, ani od natężenia ogólnego prądu, przeto zwiększenie szybkości tworzenia się nadsiarczanu amonowego zmniejsza względny wpływ ujemny reakcji międzyelektrodowych na wydajność prądową.

Obok gęstości prądowej ważne jest, ażeby wielkość powierzchni anody była duża w stosunku do objętości elektrolitu. Jedynym ograniczeniem mogą być tylko warunki konstrukcyjne elektrolizera. Wszelkie zbyteczne przestrzenie powinny być wyeliminowane.

Dla dobrych wydajności prądowych przy procesie ciągłym należy prowadzić elektrolizę:

1. W kwaśnym roztworze nie dopuszczając do alkalizowania elektrolitu. Najlepiej przy składzie odpowiadającym: NH_4HSO_4 .
2. Temperaturę elektrolitu należy utrzymać możliwie niską.
3. Potencjał anodowy musi być jak najwyższy.
4. Gęstość prądową na anodzie należy utrzymać wysoką.
5. Zachować wysoki stosunek wielkości powierzchni anody do objętości elektrolitu.

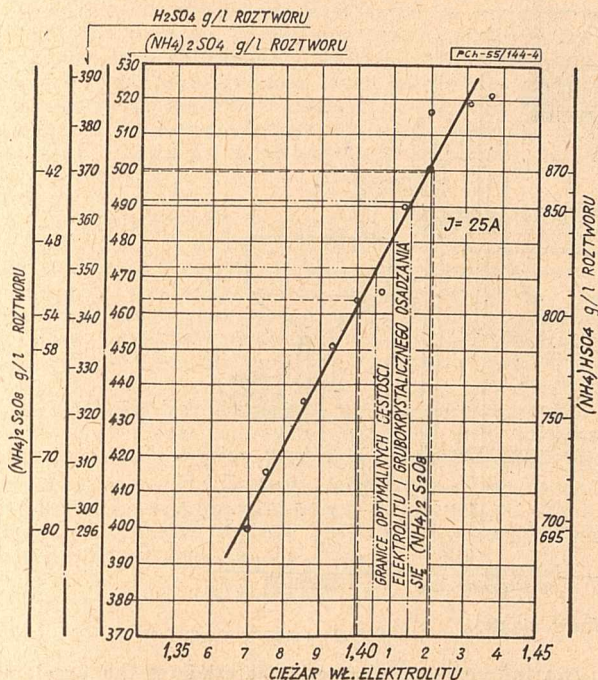
Wyższe gęstości elektrolitu — jak to wykazały doświadczenia — dają tak drobne kryształy, że dla celów technologicznych nie mogą być zastosowane. Stąd wpływa górna granica c. wł. elektrolitu, mianowicie 1,42.

Dolną granicę gęstości elektrolitu dyktują inne względy. Ilustrują to fotografie na rysunkach 5, 6, 7.

Jakkolwiek przy gęstości elektrolitu 1,365 (rys. 5) kryształy są bardzo grube i sedimentacja również bardzo dobra, to jednak tej gęstości elektrolitu nie zastosujemy. Jak doświadcze-

Dokładne studium biegu elektrolizy w procesie periodycznym, jak też i analiza krzywych rozpuszczalności $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w różnych środowiskach wykazały wyraźnie, że można zapobiec w dużym stopniu procesom redukcyjnym na katodzie i szkodliwym reakcjom między- i przeelektrodowym, uzyskując stałe wysoką wydajność prądową nawet bez stosowania przepony i bez użycia stabilizatorów.

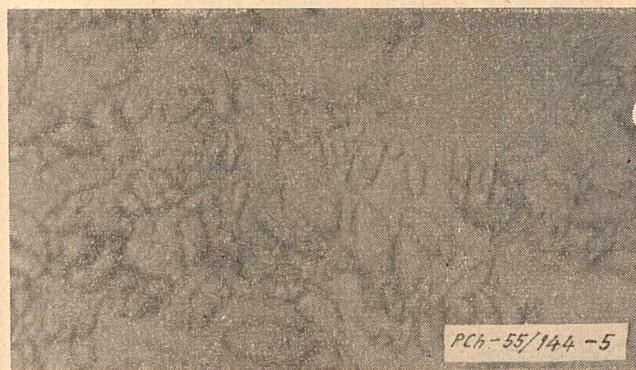
Można tego dokonać przez dobranie odpowiednich warunków fizykochemicznych, w których prowadzi się elektrolizę i otrzymuje nadsiarczan amonowy.



Rys. 4. Stężenie poszczególnych składników elektrolitu w zależności od ciężaru właściwego roztworu

nia wykazały przy tym c. wł. elektrolitu dla wyprodukowanego w tych warunkach $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wydajność prądową wynosi zaledwie 24,05.

Dopiero gęstości elektrolitu powyżej 1,4 — jak to ilustruje (rys. 7) (c. wł. 1,407) — pozwala na otrzymanie dobrej wydajności prądowej — 70%, a jednocześnie i na uzyskanie

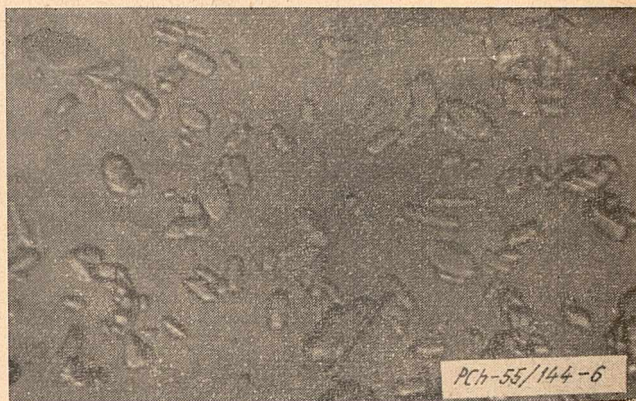


Rys. 5. Powiększenie 150 razy. Kryształ otrzymany przy ciężarze właściwym elektrolitu 1,365. Gęstość prądowa $D_A = 1,85 \text{ A/cm}^2$. Wydajność prąd $W_p = 24,05\%$

większych kryształów zabezpieczających szybką sedimentację.

Zjawisko to zostało dotychczas przez nas zbadane tylko pod kątem widzenia natychmiastowego praktycznego jego wykorzystania. Jest ono jednak przedmiotem dalszych naszych badań, gdyż daje nadzieję na uzyskanie materiału dla wyświeślenia mechanizmu i kinetyki reakcji, prowadzących do różnych form kryształów w procesie utleniania anodowego.

Zależność wielkości kryształów od gęstości elektrolitu przy danej gęstości prądu ilustrują zdjęcia mikroskopowe.



Rys. 6. Powiększenie 150 razy. Kryształ otrzymany przy c. wł. elektrolitu 1,375. Gęst. prąd. $D_A = 1,85 \text{ A/cm}^2$. Wydajność prąd. $W_p = 43,1\%$

Przez stałe utrzymywanie wysokich stężeń NH_4HSO_4 w elektrolicie spowoduje się szybkie wydzielanie kryształów $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ z roztworu przy anodzie. Przez niezwłoczne usuwanie kryształów nadsiarczanu amonu z zasięgu działania anody i katody uniknie się reakcji szkodliwych.



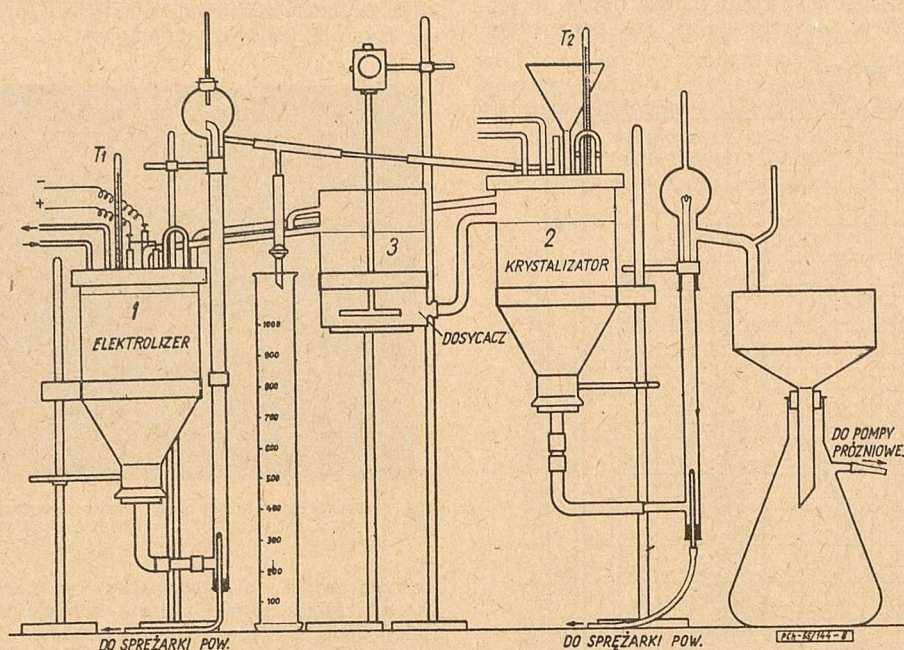
Rys. 7. Powiększenie 150 razy. Kryształ otrzymany przez c. wł. elektrolitu 1,407. Gęstość prąd. $D_A = 1,85 \text{ A/cm}^2$. Wydajność prąd. $W_p = 70,6\%$

Szybkość wydzielania się kryształów możemy zwiększyć przez stały dopływ ochłodzonego elektrolitu gwarantującego utrzymanie temperatury w elektrolizatorze poniżej 15°C oraz przez utrzymanie wysokiej gęstości prądu. Przytoczone powyżej warunki dadzą się spełnić, jeżeli przejdziemy na proces ciągły i stworzymy cyrkulacyjny obieg elektrolitu poprzez trzy aparaty, z których każdy będzie spełniał określoną rolę w ciągu określonego czasu i będzie posiadał wymiary i inne parametry dostosowane do szybkości procesu, jaki w nim ma zachodzić. Według powyższej koncepcji konstrukcji aparatu dla procesu ciągłego są włączone w obwód cyrkulacyjny następujące aparaty: elektrolizer (1), w którym będzie się wytwarzał $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w określonych warunkach gęstości prądowej, temperatury, stężenia NH_4HSO_4 i szybkości przepływu elektrolitu. Dalej krystalizator (2), w którym będzie następowała sedimentacja krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, sklarowanie elektrolitu i schłodzenie roztworu do temp. niższej niż w elektrolizerze. Wreszcie dosycacz (3), w którym kompensuje się ubytek NH_4HSO_4 i wytwarza się pył zarodników krystalicznych, przenoszony do elektrolizera i potrzebny dla przyspieszenia wytrącania się kryształów $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Utrzymanie wysokiego stężenia NH_4HSO_4 w elektrolizie zabezpiecza minimalną rozpuszczalność w nim $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ciągłe usuwanie krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ z elektrolitu powoduje, że nie tylko nadsiarczan w roztworze ale i stałe kryształy nadsiarczanu nie będą miały styczności z katodą i nie będą podlegały rozkładowi katalitycznemu, ani redukcji katodowej. Silne chłodzenie elektrolitu przede wszystkim w krystalizatorze poniżej granicznej temperatury elektrolizy, powo-

Summary

The problem of solubility of ammonium persulphate in various media and the influence of several reactions on the current-efficiency of the process of obtaining crystalline $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ by batch electrolysis have been analysed. The results of investigating the influence of electrode material and of current-density at both electrodes on the trend of electrode reactions and of reactions between electrodes have been gi-



Rys. 8. Schemat aparatury ciągłej

duje, że ciepło wytwarzane w elektrolizerze może się zużyć na podgrzanie samego elektrolitu do granicznej temperatury, nie powodując przegrzania roztworu.

Zarówno doprowadzenie NH_4HSO_4 do obrotu cyrkulacyjnego w dosycaczu, jak też i usuwanie krystalicznego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ z krystalizatora, są już fragmentami drugoplanowymi, jakkolwiek w rozwiązaniu technologicznym i aparaturowym również ważne.

Na metodę i urządzenie do ciągłej produkcji nadsiarczanu amonowego Polski Urząd Patentowy udzielił patent Nr 37152 w dniu 15.IV.1953 r.

Otrzymano 3.XI.54

Краткое изложение

Разработан вопрос растворимости надсернистого аммония в разных средах и также влияние отдельных реакций на выход по току в процессе получения кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при периодическом электролизе. Исследовано влияние электродного материала и плотности тока на аноде и катоде на ход электродных и междуэлектродных реакций. Рассмотрено влияние электродного материала на ускорение химического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Исследовано также влияние состава и удельного веса электролита и плотности тока на величину образующихся кристаллов и скорость их седиментации. Результаты исследований указывают на преимущества применения непрерывного метода получения надсернистого аммония. Представлена общая схема оборудования для непрерывного электролиза раствора NH_4HSO_4 и изложены подробности метода ведения процесса.

ven. The influence of electrode material on the acceleration of chemical decomposition of ammonium persulphate has been discussed. The size of the formed crystals and the rate of their sedimentation depends on the composition and specific gravity of electrolyte, and on current-density. The results of investigation showed the advantage of applying a continuous method of obtaining ammonium persulphate. A general design of electrolysis of NH_4HSO_4 solution by continuous method and some details of the process have been given.

Literatura

1. Wood W. S., *Chem. a. Industry*, (1953), 2
2. Kolthoff L. M., Mehan E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1953), 1439
3. Gillespie R. J., Wasif S., *J. chem. Soc.*, (1953), 204, 209, 215, 221
4. Frumkin A. M., Florianowicz T. M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 80, 907 (1954)
5. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 232 1955
6. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 235 1955
7. Wasilewski L., Kobyłczyk A., *Przem. Chem.*, 11(34), 247 1955
8. Creighton M., Koehler C., *Electrochemistry*, New York 1948
9. Glasstone S., Hickling H., *Trans. Faraday Soc.*, 49, 31, 1656 (1953)
10. Frumkin A. M., *Kinietika elektrodnych procesow*, Moskwa 1952

Przy dalszym szybkim rozwoju produkcji surowców chemicznych należy przyspieszać tempo rozwoju tych gałęzi przemysłu chemicznego, które zaspokajają potrzeby produkcyjne rolnictwa oraz tych gałęzi, od których zależy wzrost produkcji w przemyśle artykułów powszechnego spożycia.

Z Uchwał II Zjazdu PZPR

Znaczenie katody w procesie ciągłego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonowego

L. Wasilewski, A. Kobylczyk

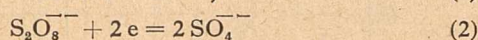
Politechnika Śląska

661.528.545:66—932

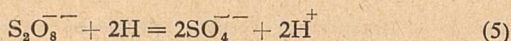
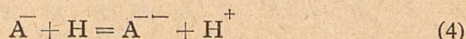
Badano działanie różnego rodzaju katod na produkty elektrolitycznego utleniania $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w czasie elektrolizy bezprzeponowej. Stwierdzono, że materiał katody może wpływać przyspieszająco na rozkład chemiczny powstającego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ niezależnie od elektrodredukcji katodowej. Zanalizowano zachowanie się nadsiarczanu amonowego w różnych roztworach wobec platyny, niklu, ołowiu, glinu, srebra i niektórych kwasoodpornych stopów o czystości technicznej. Zbadano wpływ jaki wywiera na napięcie na zaciskach stosunek wielkości powierzchni katody do anody ($s_k:s_a$) i stwierdzono, że dla zmniejszenia działania elektrodredukcji katody musi on być stosunkowo duży (4:1). Czynnikiem ograniczającym zwiększanie powierzchni katody jest możliwość katalizowania przez materiał katody chemicznego rozkładu nadsiarczanu amonowego.

Procesy elektrolityczne w wodnych roztworach usiłuje się zawsze prowadzić w elektrolizie bezpośredniej, to znaczy bez użycia przepony. Przeponę traktuje się jako zło konieczne. Stosuje się ją tylko wówczas, gdy procesy katodowe i anodowe tak wzajemnie sobie przeszkadzają, że dla uzyskania jakich takich wyników anodowego utleniania konieczne jest niedopuszczenie do zbliżenia się produktu procesu anodowego do katody. Przy elektrolizie bezprzeponowej trzeba liczyć się z oddziaływaniem katody na produkty procesów anodowych. Oczywiście procesy katodowe będą przebiegały w kierunku przeciwnym do tych, jakie zachodzą na anodzie.¹⁾

Katoda w procesie utleniania bezprzeponowego może wywierać działanie destrukcyjne w trzech kierunkach. Może oddziaływać na produkt procesu anodowego utleniania wywołując elektrodową redukcję np. typu



względnie powodując redukcję przyelektrodową typu



Reakcje te będą miały miejsce wówczas, gdy stężenie anionów wyższego stopnia utlenienia będzie tak wysokie, że przy danym potencjale katodowym, redukcja w ogóle będzie mogła nastąpić.

Według Frumkina anion $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ należy do tych anionów, które na katodzie ulegają redukcji elektrodowej, pomimo odpychającego działania katody na ujemny ładunek anionu. Jeżeli więc będziemy utrzymywali w roztworze wysokie stężenie jonu wyższego stopnia utlenienia ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$) podlegającego redukcji, to reakcja 2 w kierunku na prawo będzie miała ułatwiony przebieg. Jeżeli natomiast będziemy obniżali stężenie ciała o wyższym stopniu utlenienia w roztworze, to redukcja będzie przebiegała oporniej.⁴⁾

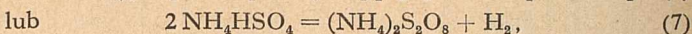
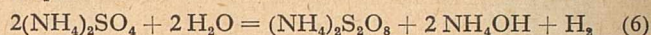
Przy redukcji przyelektrodowej za pośrednictwem atomowego wodoru przebieg będzie nieco inny. Tutaj odgrywa rolę nadnapięcie dla wodoru. O ile nadnapięcie dla wodoru dostatecznie obniżymy, to w pierwszym rzędzie będzie się tworzyć wodór cząsteczkowy, nie wywierający silniejszego działania redukcyjnego na jon wyższego stopnia utlenienia. Nادنapięcie dla wodoru zależy — między innymi od gęstości prądowej. Przez obniżenie gęstości prądowej katodowej (w przeciwieństwie do gęstości prądu na anodzie), również możemy zmniejszyć wpływ redukcji przykatodowej na produkty anodowe w roztworze.

Niezależnie od tych dwóch typów działań na katodzie istnieje jeszcze trzeci typ.

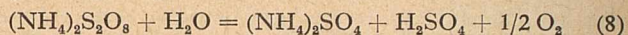
Ciała uzyskiwane w procesach anodowego utleniania, a przede wszystkim nadtlenki, nie są trwałe. Po usunięciu się spod działania anody i przejściu do dalszych warstw elektrolitu, stają się ciałami łatwo oddającymi tlen na drodze czysto chemicznego rozkładu. Rozkład, prowadzący do przejścia nad-

ku na ciało niższego stopnia utlenienia, może być przyspieszony katalitycznie zarówno przez materiał katody, jak też przez katalizatory wprowadzone do elektrolitu przypadkowo lub celowo.

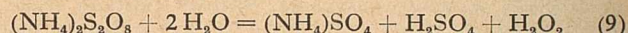
Na przykładzie nadsiarczanu amonu spotykamy się właśnie z tego rodzaju działaniem katody. Jeżeli zasadniczy schemat anodowego tworzenia się nadsiarczanu wyrazimy równaniem zbiorczym



to oczywiście w reakcji przykatodowej bieg procesu skierowany będzie ku stronie lewej i będzie powodował zmniejszenie wydajności. Przez odpowiednie skonstruowanie elektrolizera i zestawienie elektrod, straty prądowe przy elektrolizie sjarczanu amonu z tego ostatniego powodu, zależne zresztą również od gęstości prądowej, temperatury i potencjałów elektrodowych, można w większym lub mniejszym stopniu ograniczyć. Trudniej natomiast jest ograniczyć rozpad, tworzącego się nadsiarczanu amonowego w skutek przejścia związku nadtlenowego ze stanu wymuszonego do stanu rzeczywistej równowagi, jeżeli mamy do czynienia z działaniem katalitycznym materiału katody. Katalityczny rozpad nadsiarczanu może przebiegać zgodnie z równaniem

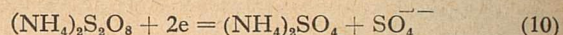


Rozpad ten, jak widać połączony z wydzielaniem się tlenu, może również prowadzić w pierwszym momencie do hydrolizy i powstania nadtlenku wodoru:

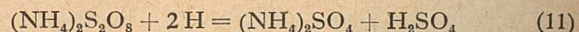


Procesowi temu przeciwdziałać można przez prowadzenie elektrolizy w niskiej temperaturze, przez szybkie usuwanie nadsiarczanu z roztworu oraz — w pewnych wypadkach — przez zastosowanie stabilizatorów.

Na anodzie proces rozpadu katalitycznego nadtlenku zostaje powstrzymany przez ustalenie odpowiednio wysokiego potencjału dodatniego anodowego i utrzymanie wysokiej gęstości prądowej. Na katodzie jednak potencjał ujemny może tylko sprzyjać rozpadowi wzmagając katalityczne działanie wg reakcji (8), niezależnie od redukcji, czy to w reakcji elektrodowej



jak też i przyelektrodowej



Z technologicznego punktu widzenia nie jest obojętne, która z tych destrukcyjnych reakcji ma przewagę czy (8) i (9), czy (10) i (11) i w jakim stopniu uczestniczy w rozpadzie. Każdemu z tych dwu rodzajów procesów możemy w inny sposób przeciwdziałać. Przy analizie więc mechanizmu procesu tworzenia się i rozpadu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ należało zbadać, w jakim stopniu trzeba się liczyć z katalitycznym wpływem katody na rozpad produktów elektrolizy w procesie anodowego tworzenia się nadsiarczanu amonu.

Dla zbadania stopnia katalitycznego działania katody przeprowadzono szereg doświadczeń, które wykazały, że różne materiały katodowe w różny sposób zachowują się w stosunku do obecnego w roztworze nadsiarczanu amonowego. Zbadano pod tym względem szereg metali, pod postacią blach

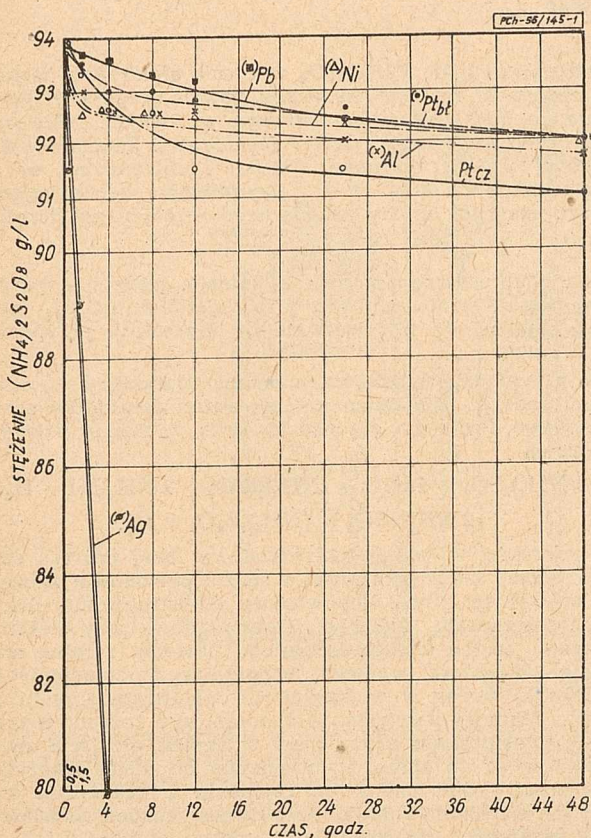
*) A^- oznacza jon wyższego stopnia utlenienia.

A^{--} oznacza jon niższego stopnia utlenienia.

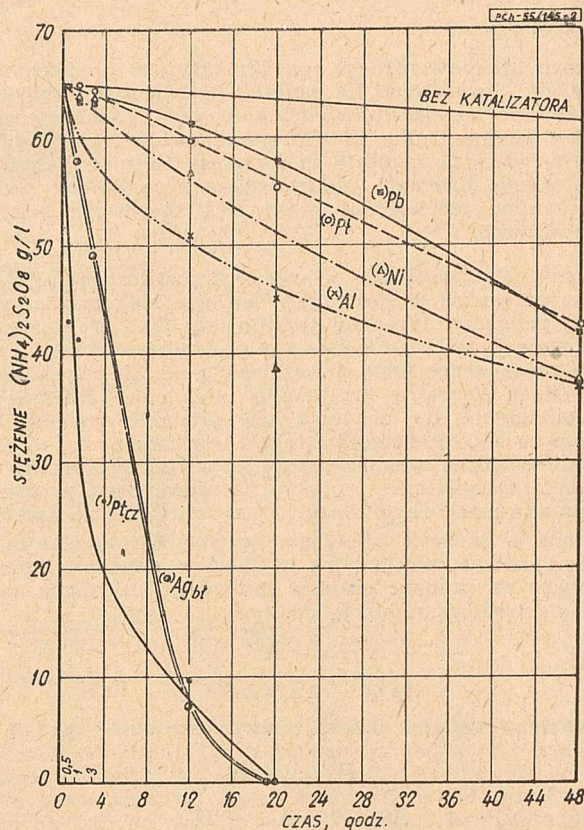
o standartowej czystości technicznej, mianowicie Pt gładką, Pt pokrytą czernią, ołów, aluminium, nikiel, V4A, V2A, srebro i monel. Bardzo charakterystycznie zachowały się tutaj blaszki ze stopów kwasoodpornych, w skład których wchodził chrom.

Doświadczenia przeprowadzono w sposób następujący: do szklanej zlewki nalewano roztworu NH_4HSO_4 , zawierającego

Krzywe dla najważniejszych metali, wyprowadzone na podstawie pomiarów, dają nam obraz zachowania się ich jako katalizatorów. Z wykresu na rysunku 1 widać, że platyna w początkowym okresie stosunkowo szybciej rozkłada nadsiarczany od ołowiu w elektrolitach obojętnych, zawierających $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Po pewnym czasie szybkość rozpadu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na platynie wyrównuje się, względnie jest niższa niż na po-



Rys. 1 — Katalityczny rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym zawierającym 500 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na 1 l roztworu $t = 25^\circ\text{C}$



Rys. 2 — Katalityczny rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 500 g/l H_2SO_4 600 g/l } roztworu $t = 25^\circ\text{C}$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w stanie nasycenia. Roztwór posiada ściśle określony skład. Do zlewki wstawiono blaszkę z danego materiału o określonych wymiarach. Następnie w ustalonych odstępach czasu pobierano próbkę i przeprowadzano analizę na pozostały w roztworze jeszcze nierozłożony nadsiarczan amonowy. Różnica pomiędzy ilością $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ znajdującą się w roztworze na początku eksperymentu i w chwili pomiaru charakteryzowała szybkość rozpadu nadsiarcznanu.

zostałych metali. Szybkość rozpadu powodowana przez powierzchnię srebra od razu jest bardzo gwałtowna.

Wykres na rys. 2 ilustruje szybkość rozpadu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na powierzchniach tych samych metali lecz w roztworze kwaśnym. Kolejność szybkości rozpadu na poszczególnych metalach jest ta sama.

Zachowanie się metalu, niespolaryzowanego katodowo, jeszcze nie mówi o tym, jak się on będzie zachowywał jako

Tablica 1 Rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym, zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 500 g/l + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 94,2 g/l roztworu. Objętość próbki elektrolitu: 50 ml. Powierzchnia blaszek metalowych: 4 cm^2 . Temperatur 25°C .

Czas liczony od nastawienia próbki t w godz.	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l				po czasie t w zależności od rodzaju katalizatora				
	Pt czerni	Pt błyszcz.	Ag błyszcz.	stal*) V4A Sp. Mo	stal**) V2A	Ni błyszcz.	Al błyszcz.	Pb	bez kat.
0,5	93,9	93,9	91,5	93,5	93,5	93,8	93,0	93,9	93,9
1,5	93,3	93,5	89,0	93,3	93,4	92,6	93,0	93,7	93,6
4	92,6	93,0	79,0	93,2	93,3	92,6	92,6	93,6	93,5
8	92,6	93,0	46,8	93,10	93,3	92,6	93,3	92,1	93,3
12	91,5	92,8	5,14	93,00	93,2	92,5	92,6	93,2	93,1
26	91,5	92,6	0	92,4	92,85	92,3	92,0	92,4	93,1
28	91,0	92,0	0	92,0	92,0	92,0	91,7	92,0	93,0

*) V4A Supra stal o składzie: 0,07% C, 18,0% Cr, 8,0% Ni, 2,2% Mo

reszta Fe

**) Stal V2A o składzie: 0,1% C, 18,0% Cr, 8,0% Ni

reszta Fe

Tablica 2 Rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 500 g/l + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 65,01 g/l + H_2SO_4 — 600 g/l roztworu.

Objętość próbki elektrolitu: 50 ml. Powierzchnia blaszek metalowych 4 cm^2 . Temperatura 25°C.

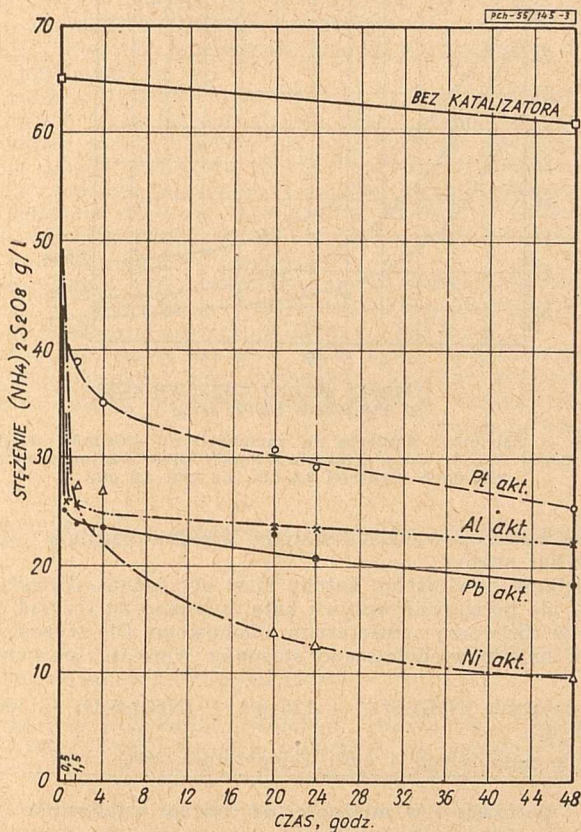
Czas liczony od nastawienia próbki t w godz.	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l				po czasie t w zależności od rodzaju metalu					
	Pt czerń	Ag błyszcz	Pb	Monel	Ni	Al	Pt gład.	Stal V4A	Stal *) V2A	Bez kataliz.
0,5	43,02									
1	41,26	58,02	63,26	58,66	63,36	60,10	64,57	62,01	54,28	65,01
3	18,64	49,23	63,11	56,57	63,14	56,96	63,47	58,08		
12	9,951	7,28	61,25		56,65	51,05	59,60	58,12	54,06	
20	0	0	57,45	58,98	38,5	45,15	55,02	58,32	29,19	
48	0	0	41,62	55,56	37,41	36,91	42,			61,39

*) skład stali został podany przy tablicy I.

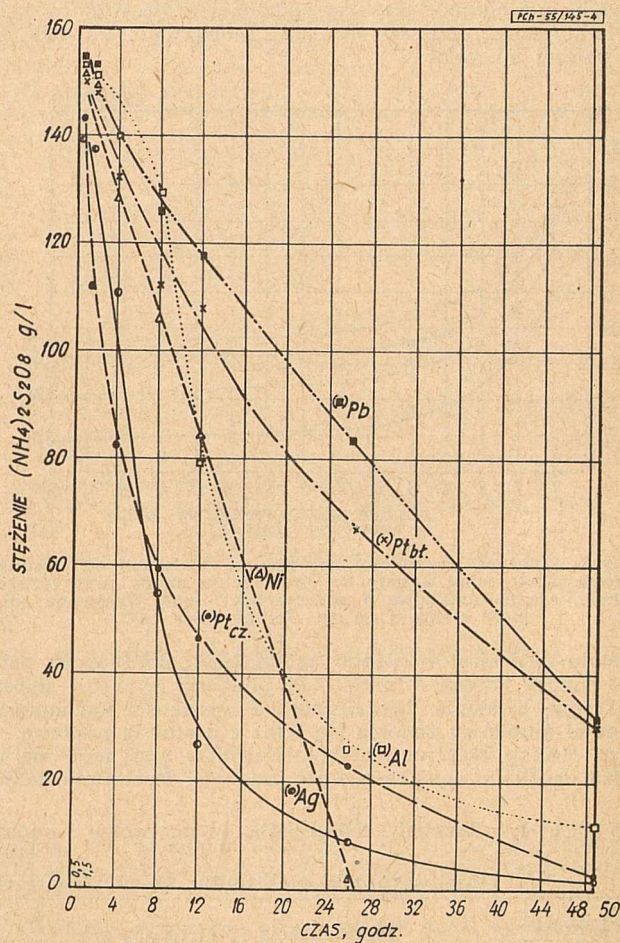
katoda. Mogą tutaj mieć znaczenie właściwości pasywowania się powierzchni danego metalu niespolaryzowanego katodowo w środowisku utleniającym. W warunkach elektrolizy powierzchni katody jest stale aktywna.

Dlatego też okazało się konieczne przeprowadzenie dalszych prób nad zachowaniem się tych samych metali, których używano w poprzednich doświadczeniach, poddając je uprzednio przez dłuższy czas aktywacji katodowej. Analizując odpowiadający wykres na rys. 3, można stwierdzić, że nie wszystkie metale

Wykres na rys. 4 obrazuje zachowanie się nadsiarczanu w elektrolicie bardzo kwaśnym, zawierającym H_2SO_4 — 600 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 156 g/l i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 125 g/l roztworu. Widać z tego wykresu, że elektrolit bardzo kwaśny wpływa w wiel-



Rys. 3 — Katalityczny rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w elektrolicie zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 500 g/l } roztworu t = 25°C
 H_2SO_4 600 g/l }



Rys. 4 — Katalityczny rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w elektrolicie o składzie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 125 g } na 1 l roztworu t = 25°C
 H_2SO_4 600 g }

jednakowo się aktywują. Aktywacja katody uwidaczniała się tutaj przede wszystkim w pierwszej chwili. Po niedługim czasie nadsiarczan amonu pasywuje powierzchnie metalu, która zachowuje się wówczas inaczej. Pierwszy moment jednak w zupełności charakteryzuje zachowanie się katody.

Wykres na rys. 3 odnosi się do działania na nadsiarczan tymi samymi metalami, ale uprzednio aktywowanymi (wodem) katodowo w elektrolicie o tym samym składzie w ciągu 7 godzin przy gęstości prądowej 0,34 A/ cm^2 .

Z wykresu na rys. 3 widać, że najmniej przyspiesza rozkład nadsiarczanu gładka Pt, nieco silniej glin, ołów i nikiel.

kim stopniu na przyspieszenie rozpadu nadsiarczanu. Najmniej rozkładająco z metali działa w tym ośrodku Pb, Pt gładka i Al. Najsilniej natomiast wpływa na rozpad nikiel, srebro i czarna platyna.

Wykonane doświadczenia wykazały, że przy elektrolitycznym utlenianiu bezprzeponowym, należy liczyć się z działaniem katalitycznym materiału katody, przyspieszającym rozkład chemiczny produktów anodowego utleniania niezależnie od przebiegających na katodzie reakcji elektroredukcyjnych.

*) W pomiarach tych brał udział ob. inż. mgr A. Król.

Tablica 3 Rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 500 g/l + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 65 g/l + H_2SO_4 — 600 g/l w roztworze.

Objętość próbki elektrolitu 50 ml. Powierzchnia blaszek metalowych 4 cm². Blaszki aktywowane katodowo. Temperatura 25°C. Aktywowanie: 7 godz. przy $I = 1,35$ A, $U = 4,5$ do 5,2 V, gęst. pr. 0,357 A/cm²

Czas liczony od nastawienia próbki, t w godz.	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l				po czasie t w zależności od rodzaju katalizatora			
	Pt blyszcz	V4A*)	Pb	Al	Ag	V2A*)	Ni	bez kataliz.
0,5	40,0	24,95	25,00	25,75	26,25	26,0	28,1	65
1,5	39,3	23,79	23,80	25,50	25,65	25,05	27,5	
4	35,4	22,95	23,60	24,95	24,45	25,05	27,0	
20	30,55	22,25	22,95	23,55	17,8	21,75	13,8	
24	29,4	22,15	20,85	23,35	17,3	21,75	12,7	
48	25,4	22,00	18,15	22,05	15,7	18,7	9,65	61
64	20,85	16,9	15,7	15,7	11,45	14,5	6,94	

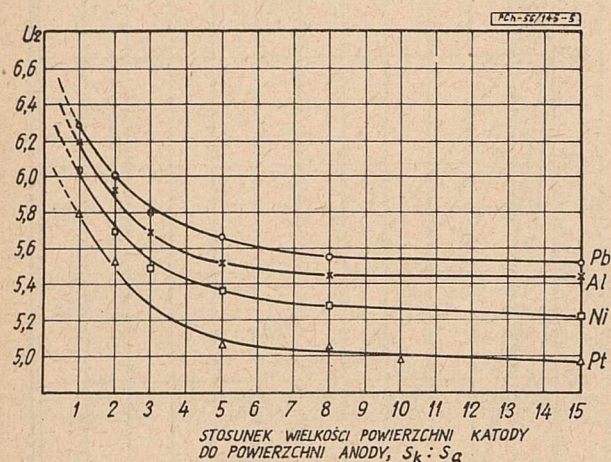
*) Skład stali został podany przy tablicy I

Działanie elektrowodnorodności jest związane z potencjałem, jaki wytworzy się na katodzie. Od materiału katodowego zależy ono wtórnie, poprzez wielkość nadnapięcia.

Metale, posiadające wysokie nadnapięcie dla wodoru, będą wywierały energiczniejsze działanie redukcyjne. Do nich będzie należał np. ołów.

samych gęstości na katodzie powodowałyby zwiększenie oddziaływania elektrowodnorodności na produkty utleniania oraz podnosiłoby napięcie na zaciskach wanny elektrolitycznej.

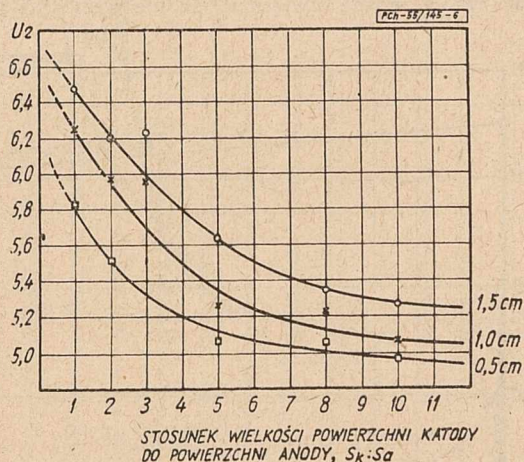
Zarówno jedno jak drugie wpływa ujemnie na wyniki procesu. Celem więc wydatnego zmniejszenia potencjału katodowego w przypadku elektrolizy siarczanu amonowego powin-



Rys. 5 — Zależność wysokości napięcia na zaciskach od stosunku wielkości powierzchni katody do powierzchni anody przy różnych metalach. Anoda platynowa o powierzchni 1 cm². Wzajemna odległość elektrod 0,5 cm. Temperatura 120°C

Metale natomiast o niskim nadnapięciu, do których należą — między innymi — nikiel i Pt, powinny wywierać słabsze redukcyjne działanie. Niezależnie od wysokości nadnapięcia, potencjał katodowy zmienia się wraz z gęstością prądową.

Przy reakcji elektrowodnorodności NH_4HSO_4 utrzymuje się na anodzie możliwie wysoką gęstość prądową. Stosowanie takich



Rys. 6 — Zależność napięcia na zaciskach od stosunku wielkości powierzchni katody do powierzchni anody przy wzajemnych odległościach elektrod 0,5 cm, 1,0 cm, 1,5 cm.

no się nadać powierzchni katody większe wymiary niż powierzchni anody.

Wielkość powierzchni katody musi być jednak ograniczona, ażeby nie potęgować wpływu katalitycznego na rozkład obecnego w roztworze nadsiarczanu amonowego. Dla wypośrodkowania najodpowiedniejszego stosunku wielkości powierzchni

Tablica 4 Rozkład $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w roztworze wodnym zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 125 g/l + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 156 g/l + H_2SO_4 — 600 g/l.

Objętość próbki elektrolitu: 50 ml. Powierzchnia blaszek metalowych 4 cm². Temperatura 25°C.

Czas liczony od nastawienia próbki t w godz.	Kondensacja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g/l				po czasie t w zależności od rodzaju katalizatora				
	Pt blyszcz	Pt blyszcz	Ag blyszcz	Stal*) V4A	Stal**) V2A	Ni blyszcz	Al blyszcz	Pb	bez katalizat.
0,5	143,1	149,8	138,9	154,0	152,9	151,3	152,5	154,0	154,8
1,5	112,0	147,8	137,0	152,4	147,9	149,0	151,3	152,9	150,3
4	82,0	132,2	111,0	137,0	139,3	128,4	140,0	139,0	139,5
8	59,8	112,2	54,40	128,0	126,1	106,2	128,7	126,1	127,4
12	46,5	107,5	26,6	114,9	115,2	84,0	79,4	117,1	113,0
26	22,8	67,0	8,75	84,5	84,0	3,5	25,95	83,2	79,6
50	2,42	29,5	1,81	46,2	36,2	0,00	12,11	31,4	31,4
74	1,21	16,6	0	28,7	26,0	0,00	11,0	22,35	22,05

**) Skład chemiczny podano w tablicy I

anody do powierzchni katody wykonano szereg pomiarów wysokości napięć na zaciskach i potencjałów elektrod w zależności od odległości elektrod pomiędzy sobą, gęstości prądowych i stosunku wielkości powierzchni anody do powierzchni katody.*)

Skład elektrolitu używanego do pomiarów, odpowiadał w przybliżeniu składowi elektrolitu stosowanego do elektrolizy przemysłowej:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —	505 g/l roztworu
H_2SO_4 —	300,2 g/l roztworu
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ —	44,6 g/l** roztworu

Katody przygotowywano z blaszek: platynowej, niklowej, aluminiowej, ołowianej. Z każdego rodzaju metalu sporządzono 6 katod o powierzchni 1, 2, 3, 5, 8 i 15 cm². Anoda platynowa miała stałą powierzchnię 1 cm². Napięcie na zaciskach mierzono woltomierzem lampowym. Potencjały oznaczono metodą kompensacyjną, stosując jako elektrodę porównawczą półelektrodę siarczanową + 12°C.⁵⁾

Wykres na rys. 5 podaje nam zależność wysokości napięcia na zaciskach od stosunku wielkości powierzchni katody do anody. Odległość pomiędzy elektrodami z różnych materiałów a anodą platynową we wszystkich wypadkach wynosiła 5 mm. Z wykresu widać, że dla platyny wysokość napięcia na zaciskach zaczyna się ustalać z chwilą, gdy powierzchnia katody przekroczy czterokrotnie wielkość powierzchni anody (4:1). Krzywa spadku napięć dla platyny przebiega najniżej.

Ze względu na koszty platyny, jak też i działanie katalityczne na produkty anodowego utleniania, podany stosunek wielkości powierzchni nie powinien być przekraczany.

Jak widać z wykresu na rys. 5 krzywe dla katod z innych metali wykazują to samo nachylenie spadku napięcia w zależności od wielkości powierzchni katody w odniesieniu do powierzchni anody ($s_k : s_a$).

W każdym poszczególnym wypadku procesu elektroustleniania zmianę wielkości powierzchni katody względem powierzchni anody należy uzależnić od katalitycznego działania metali na rozpad produktów elektrolizy od gęstości prądu na anodzie oraz od wysokości potencjału elektroustleniania.

Zagadnienie wielkości powierzchni katody w odniesieniu do powierzchni anody posiada duże znaczenie przy wszystkich procesach elektroustleniania.

Przy procesie elektroustleniania np. manganianu do nadmanganianu w alkalicznym roztworze należy raczej dobierać o wiele większą powierzchnię anody aniżeli katody.³⁾

Wykres na rys. 6 wskazuje, że w miarę zwiększania odległości między elektrodami najbardziej właściwy stosunek powierzchni katody do anody ulegać powinien zwiększeniu.

Otrzymano 3.XI.54

Краткое изложение

Исследовано действие разного рода катодов на продукты электролитического окисления $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ во время электролиза без диафрагмы. Установлено, что катодный материал может ускорять химическое разложение образующегося $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ независимо от электровосстановительных процессов на катоде. Исследовано поведение надсернистого аммония в различных растворах в присутствии платины, никеля, алюминия, серебра и некоторых технически чистых кислотоустойчивых сплавов. Исследовано влияние отношения поверхности катода к поверхности анода ($S_k : S_a$) на напряжение электрического тока на клеммах. Установлено, что целью снижения электровосстановительного действия катода это соотношение должно быть довольно большим и равняться 4:1. Увеличение поверхности катода ограничено возможностью каталитического действия катодного материала на химическое разложение надсернистого аммония.

Summary

The influence of various types of cathode on the products of electrolytic oxidation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ during diaphragmless electrolysis has been investigated. It has been found that cathode material (independently of the electroreducing action of cathode) can exert an accelerating influence on the chemical decomposition of the obtained ammonium persulphate. The behaviour of ammonium persulphate in various solutions towards platinum, nickel, lead, aluminium, silver and some acid-resistant alloys of technical purity has been examined. The influence of the proportion of cathode and anode surface ($s_k : s_a$) on the terminal voltage has been studied and it has been found that, to lower the electro-reducing action of cathode, this proportion should be relatively high (4:1). The increase of the size of cathode surface should be limited because of the possible catalytic action of cathode material on the decomposition of ammonium persulphate.

Literatura

1. Frumkin A. N., *Kinietika elektrodnych procesow*, Moskwa 1953
2. Glasstone S., Hickling H., *Trans. Faraday Soc.* XLIX, 31, 1656, (1953)
3. Chomiakow W., Maszowiec W., *Tiechnologija elektrochimicznych proizvodstv*, Moskwa 1949
4. Glasstone S., *Introduction to Electrochemistry*, New York 1947
5. Conway B. H., *Electrochemical Data*, New York 1952

Próby otrzymywania leukorubrofenu z gwajakolu i chloroformu

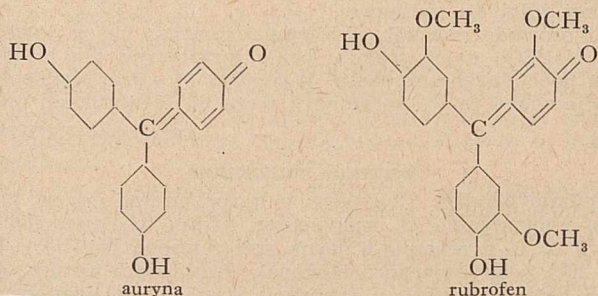
J. Gronowska

Katedra Chemii Organicznej
Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu

547.633.4.07:547.565.2.09:547.412.123.09

Ogrzewając mieszaninę gwajakolu, chloroformu i wodorotlenku potasu (w stosunku wagowym 9:2:9) w temperaturze 100–105° w ciągu 6 godzin otrzymuje się leukorubrofen (około 20% wydajności teoretycznej). Azotyn amylu utlenia leukorubrofen w octanie etylu nasyconym suchym chlorowodorem do chlorowodoru rubrofenu (wydajność około 16,7%).

Rubrofen (3,3',3"-trójmetoksy-4',4"-dwuhydroksyfukson) inaczej zwany rubrokolem jest gwajakolowym analogiem aury-ny.



*) W pomiarach tych brał udział mgr inż. Zagłówek.

**) Roztwór nasycony.

Wiadomo, że aurynę otrzymuje się przez kondensację fenolu z takimi związkami, jak: kwas szczawiowy, aldehyd mrówkowy, kwas mrówkowy, chloroform, czterochlorek węgla itp., zachowując oczywiście w każdym przypadku specyficzne warunki.

Próbowano w podobny sposób otrzymać analog auryny — rubrofen, zastępując fenol przez gwajakol. Tymi metodami stwierdzono za pomocą reakcji barwnych jego powstawanie w znikomej ilości¹⁾.

Na podstawie szeregu przeprowadzonych doświadczeń zauważono, że w wysokiej temperaturze i w kwaśnym środowisku bardzo trudno zachodzi synteza rubrofenu. Stwierdzono jednocześnie powstawanie innych produktów pokrewnych rubrofenu. Powstawanie tych pobocznych produktów reakcji jest uwarunkowane obecnością dwóch podstawników pierwszego rodzaju w gwajakolu^{1,2)}.

Węgierscy badacze Kereszty i Wolf³⁾ otrzymali rubrofen wychodząc z waniliny i gwajakolu w niskiej temperaturze.

Przeprowadzili oni syntezę rubrofenu analogicznie do syntezy otrzymywania barwników grupy zieleni malachitowej.

Metodę tę udoskonalili uczony radziecki I. S. Joffe¹⁾, używając do utlenienia otrzymanego przez siebie leukorubrofenu tlenków azotu, powstających z mieszaniny azotynu sodu i kwasu siarkowego, przez co udało mu się zwiększyć wydajność leukorubrofenu do 79%.

Następnie I. J. Postowski i A. M. Ejdlin⁴⁾ otrzymali rubrofen wychodząc z gwajakolu i kwasu trójchlorooctowego w alkalicznym środowisku. Metoda ta jest analogiczna do przypadkowo wynalezionej metody otrzymywania auryny przez van Alphena⁵⁾. Opiera się ona na ogrzewaniu fenolu z kwasem trójchlorooctowym. Tą drogą I. J. Postowski i A. M. Ejdlin otrzymali leukorubrofen w ilości około 28% licząc na wchodzący w reakcję gwajakol.

Próbowali oni również zastąpić kwas trójchlorooctowy chloroformem, lecz próba ta nie powiodła się⁴⁾.

Rubrofen znalazł zastosowanie praktyczne w medycynie do leczenia pozapłucnych form gruźlicy, jak: gruźlica kości, oczu, skóry oraz w procesie tworzenia krwi⁶⁾.

Znane są również prace nad stosowaniem rubrofenu jako wskaźnika⁷⁾. Wzrastające stale zastosowanie rubrofenu skłoniło autorkę niniejszej pracy do opracowania tańszej metody otrzymywania rubrofenu z gwajakolu i chloroformu oraz zbadania w jakich warunkach zachodzi dana synteza.

Chociaż z gwajakolu i chloroformu w alkalicznym środowisku Reimer⁸⁾ otrzymał wanilinę $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot (\text{COH})$, a Tiemann i Koppe⁹⁾ z tych samych produktów wyjściowych, lecz w innym stosunku wagowym, otrzymali 2,3-dwuoksy-benzaldehyd $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$, to jednak w pracy niniejszej stwierdzono, że z gwajakolu i chloroformu możliwa jest również synteza leukorubrofenu.

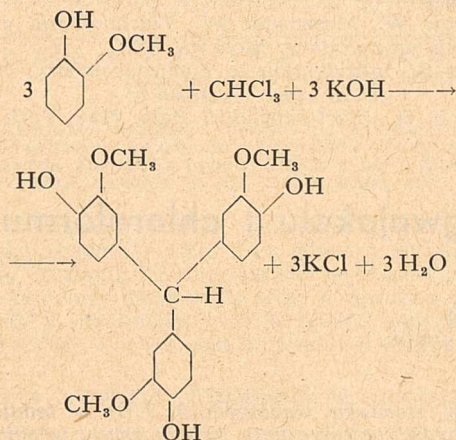
Synteza taka, jak już wspomniano, nie udało się I. J. Postowskiemu i A. M. Ejdlinowi.

Na zasadzie doświadczeń przeprowadzonych przez autorkę stwierdzono, że w pewnych ściśle określonych warunkach zachodzi synteza leukorubrofenu. Najmniejsze odchylenie od tych warunków prowadzi do negatywnych wyników.

Najlepszy wynik osiągnięto przez sześciogodzinne ogrzewanie mieszaniny: $\frac{1}{4}$ mola gwajakolu, $\frac{1}{18}$ mola chloroformu i $\frac{1}{4}$ mola KOH w temperaturze od 100°—105°C.

Otrzymana wydajność leukorubrofenu wynosi ca 20% w przeliczeniu na użyty do reakcji gwajakol.

Przebieg reakcji można wyrazić przez równanie:



Otrzymany leukorubrofen utleniono azotynem amylu do chlorowodoru rubrofenu. Próbowano również utlenić leuko-
związek nitrobenzenem, jednak metoda ta nie dała pozytywnych wyników.

Celem identyfikacji otrzymanych związków wykonano szeregi reakcji charakterystycznych dla pochodnych rubrofenu podanych przez I. S. Joffego¹⁰⁾, które całkowicie potwierdziły zgodność otrzymanych produktów.

Część doświadczalna

Przy otrzymywaniu leukorubrofenu posługiwano się metodą opracowaną przez I. J. Postowskiego i A. M. Ejdlina⁴⁾, zmodyfikowaną jednak i odpowiednio dostosowaną do warunków syntezy.

a) Otrzymywanie leukorubrofenu

Do okrągłodennej kolby z szeroką szyjką na 250 ml zaopatrzonej w termometr, w chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadzono najpierw ($\frac{1}{4}$ mola) 31 g krystalicznego gwajakolu,

następnie lekko ogrzewając na łaźni olejowej do temperatury około 30° dodawano kroplami ($\frac{1}{18}$ mola) 6,5 chloroformu. Potem wlało do wkraplacza 50 ml 25% KOH ($\frac{1}{4}$ mola) i dodawano go bardzo powoli do mieszaniny reagującej. Początkowo roztwór zabarwił się na kolor fioletowy i wytrącił się biały osad gwajakolanu potasu, który w miarę ogrzewania przechodził do roztworu. Roztwór przy dłuższym ogrzewaniu zabarwił się na ciemny kolor brunatnofioletowy. Ogrzewanie kontynuowano w ciągu 6 godzin w temperaturze 100°—105°C przy silnym wrzeniu roztworu.

Mieszanina reakcyjna pozostawiona do następnego dnia skrzepła, zabarwiając się na fioletowo. Po rozpuszczeniu się mieszaniny zobojętniono ją 10% roztworem kwasu solnego do reakcji kwaśnej i oddestylowano z parą wodną nieprzereagowany gwajakol. Pozostały w kolbie brunatny ciężki olej opadł na dno. Po zlaniu cieczy olej ten zastępy szybko, przekształcając się na powietrzu w twardy, kruchy, bezpostaciowy produkt, łatwo rozczierający się w moździerzu. Wydajność surowej masy około 11 g. Temperatura topnienia 52°—55°C. Otrzymany proszek posiadał fioletowe zabarwienie. Rozpuszczono go w chloroformie (na 1 część wagową proszku 5 części wagowych chloroformu). Początkowo osad przechodził do roztworu, następnie wypadał krystaliczny osad barwy różowej. Temperatura topnienia około 112°C.

Wydajność leukorubrofenu wynosiła 8,4 g tj. około 20% wydajności teoretycznej. Według patentu Kereszty i Wolfa³⁾ taki produkt o wzorze sumarycznym $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6 \cdot \text{CHCl}_3$ topi się w 113°—115° i zawiera krystalizacyjny chloroform.

Po kilkakrotnej krystalizacji otrzymano produkt barwy jasno-różowej o temperaturze topnienia 124°.

Własności leukorubrofenu

Kryształy leukorubrofenu pod mikroskopem posiadają kształt bezbarwnych igieł. Związek ten pozostawiony na powietrzu i świetle po kilku dniach zabarwił się na kolor intensywnie różowy, po dłuższym staniu na czerwony.

Leukorubrofen słabo rozpuszcza się w wodzie, dobrze w alkoholu, acetonie, octanie etylu, octanie amylu, nie rozpuszcza się w benzenie.

Wodorotlenek sodowy zabarwia go na kolor fioletowy. Leukorubrofen rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z malinowym zabarwieniem, które nie ginie i nie zmienia się w czasie powolnego ogrzewania, co jest charakterystyczne dla rubrofenu.

Z lodowatego kwasu octowego krystalizują bezbarwne kryształki. Pod mikroskopem widać foremne prostokąty. Temperatura topnienia tych kryształków wynosi 104°—106°. Według literatury leukorubrofen z lodowatym kwasem octowym tworzy połączenie cząsteczkowe o wzorze sumarycznym: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ i temperaturze topnienia 106°—108°.

b) Utlenienie leukorubrofenu

8 g leukorubrofenu rozpuszczono w około 20 ml octanu etylu. Następnie dodano 8 ml octanu etylu nasyconego uprzednio suchym chlorowodorem. Roztwór zabarwił się na kolor ciemno-czerwony. Przy energicznym mieszanii do roztworu powoli wkraplano 8 ml świeżo przyrządzonego azotynu amylu. Spostrzeżono, że przy wlewaniu ostatnich kropli wypadł osad o zielonkawym połysku. Po odsączeniu otrzymano 7,2 g (ca 16,7%) chlorowodoru rubrofenu barwy brązowej o zielonym połysku.

Własności chlorowodoru rubrofenu

Chlorowodorek rubrofenu rozpuszcza się dobrze w alkoholu. Kropla roztworu daje po wyschnięciu na szkiełku zegarkowym malinową plamę o pięknym metalicznym połysku.

Ze stężonym kwasem siarkowym chlorowodorek daje barwę silnie malinową, która w czasie ogrzewania nie ginie. Z NaOH daje intensywnie fioletowe zabarwienie. Przy zobojętnianiu alkalicznego roztworu chlorowodoru rubrofenu kwasem siarkowym barwa stopniowo zmienia się od fioletowej poprzez żółtą do malinowej.

Chlorowodorowa sól rubrofenu rozpuszcza się w ogrzewanym NaHSO_3 dając reakcje charakterystyczne dla bisulfitych pochodnych rubrofenu. Wszystkie te wyżej wymienione reakcje znane są w literaturze i służą do identyfikacji rubrofenu.

Otrzymano 4.VIII.54

Краткое изложение

Лейкоруброфен получается нагреванием смеси гваякола, хлороформа и гидроокиси калия (соотношение по весу 9 : 2 : 9) в течение 6 часов при температуре 100 — 105° (ок. 20% теоретического выхода). Амилый нитрит окисляет лейкоруброфен в этиловом ацетате насыщенном сухим хлористым водородом до хлоргидрида руброфена (выход ок. 16,7%).

Summary

Leucorubrophen has been obtained by heating the mixture of guaicol, chloroform and potassium hydroxide (9:2:9 by weight) at 100–105°C during 6 hours. The yield was 20%. Rubrophen hydrochloride has been obtained by adding amyl nitrate to the solution of leucorubrophen in ethyl acetate saturated with dry hydrogen chloride.

Literatura

1. I. S. Joffe, *Ž. obszcz. Chim.*, **17**, 1370 (1947)
2. M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 198 (1925)

Dział analityczny

Oznaczanie miedzi, manganu i ołowiu w surowcach przemysłu gumowego

Z. Marczenko, I. Pacewska

Zakład Analityczny IChO — Kier. Zakładu prof. M. Struszyński

546.56.04:546.711.04:546.815.04:678.04

Opracowano oznaczania śladowych zawartości miedzi, manganu i ołowiu w przyspieszczach (DM, M, T), stabilizatorach (AR), zmiękczacach (parafina, stearyna) i wypełniaczach (kreda, kaolin, biel cynkowa, litopon) metodami kolorymetrycznymi: Cu — za pomocą dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, Mn — przez utlenianie do MnO_4^- , Pb — za pomocą ditizonu. Zbadano warunki mineralizacji próbek organicznych.

Stwierdzono od dawna ujemny wpływ na własności gumy już bardzo małych ilości takich pierwiastków, jak miedź, mangan, ołów czy żelazo⁶⁾. Dlatego też zawartość wymienionych pierwiastków w surowcach przemysłu gumowego nabiera szczególnego znaczenia. Zadanie nasze polegało na opracowaniu szybkich a zarazem dokładnych metod oznaczania miedzi, manganu i ołowiu w surowcach przemysłu gumowego. Zagadnienie rozpracowano na następujących materiałach: z organicznych — przyspieszacze DM, M i T, stabilizator AR, stearyna i parafina, z nieorganicznych — kreda, kaolin, biel cynkowa i litopon. Ponieważ zawartości oznaczanych metali są bardzo małe (rzędu 0,01–0,0001%), zdecydowano oprzeć się na metodach kolorymetrycznych^{2, 3, 11)}. Pomiary kolorymetryczne wykonywano na fotokolorymetrze Visomat KWT przy użyciu 2 cm kiuwet i filtrów świetlnych należących do wyposażenia przyrządu.

Przy wyborze odpowiednich metod kolorymetrycznych dla oznaczania poszczególnych metali należało wziąć pod uwagę: czułość metody, łatwość wykonania i dostępność odczynnika. W wyniku przestudiowania literatury i własnych doświadczeń wybrano: metodę z użyciem dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego dla miedzi, metodę opartą na barwności jonów MnO_4^- dla manganu i metodę ditizonową dla ołowiu^{1, 10, 11, 12)}.

Przedstawiona w niniejszym artykule metodyka może być zastosowana do oznaczania Cu, Mn i Pb również w innych substancjach organicznych, jak też w materiałach nieorganicznych podobnych pod względem chemicznym do surowców wyżej wymienionych.

Przygotowanie roztworów wzorcowych

Przygotowano następujące roztwory wzorcowe oznaczanych metali: podstawowe (A) o stężeniu 0,1 mg metalu/ml i robocze (B) o stężeniu 10 µg metalu/ml. Roztwory podstawowe są trwałe i mogą być przechowywane dłużej, roztwory robocze, bardziej rozcieńczone, są mniej trwałe i nie powinny być przechowywane dłużej niż parę tygodni.

Roztwory wzorcowe Cu. Rozpuszcza się 0,3928 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w wodzie i rozcieńcza w kolbie miarowej do obj. 1 l. Roztwór A, 1 ml — 0,1 mg Cu. 50 ml roztworu A rozcieńcza się w kolbie miarowej do obj. 500 ml. Roztwór B, 1 ml — 10 µg Cu.

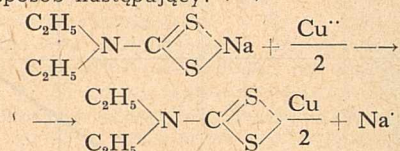
Roztwory wzorcowe Mn. Odmierza się 91 ml ściśle 0,1 n $KMnO_4$, zakwasza 3 ml stęż. H_2SO_4 i dodaje po kropli perhydrolu do odbarwienia się roztworu. Roztwór ogrzewa się w celu rozłożenia nadmiaru H_2O_2 . Ostudzony roztwór rozcieńcza się w kolbie miarowej do obj. 1 l. Roztwór A, 1 ml — 0,1 mg Mn. 50 ml roztworu A rozcieńcza się w kolbie miarowej do obj. 500 ml, Roztwór B, 1 ml — 10 µg Mn,

3. *Pat. franc.* 818 594 (1937); *Pat. niem.* 686 987 (1936)
4. L. J. Postowski, A. M. Ejdlin, *Ž. obszcz. Chim.*, **16**, 2043 (1946)
5. J. van Alphen, *Rec. trav. chim.*, **46** 144 (1927); *Zbl.*, **I**, 2412 (1927)
6. R. S. Douglas, *Chem. Abstr.*, **33**, 2207 (1939); J. K. Sailer, H. Büchler, *Chem. Abstr.*, **33**, 8311 (1939)
7. L. Szebellédy, M. Ajtai, *Chem. Abstr.*, (1938), 1608
8. K. Reimer, *Ber.*, **9**, 424 (1881); *Pat. niem.* 80 195 (1895)
9. F. Tiemann, P. Koppe, *Ber.*, **14**, 2021 (1881)
10. I. S. Joffe, *Ž. obszcz. Chem.*, **17**, 1916 (1947)

Roztwory wzorcowe Pb. Rozpuszcza się 0,1598 g $Pb(NO_3)_2$ w wodzie i rozcieńcza w kolbie miarowej do obj. 1 l. Roztwór A, 1 ml — 0,1 mg Pb. 50 ml roztworu A rozcieńcza się w kolbie miarowej do obj. 500 ml. Roztwór B, 1 ml — 10 µg Pb.

Oznaczanie Cu z użyciem dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego

Delepine już w r. 1908 zastosował odczynnik ten do celów analitycznych.⁴⁾ W późniejszym okresie stosowało go wielu badaczy, głównie do oznaczania Cu. Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy tworzy z jonami miedziowymi związek trudno rozpuszczalny w wodzie, lecz dający trwały koloidowy roztwór o zabarwieniu żółto-brunatnym. Równanie reakcji przedstawia się w sposób następujący:^{5, 12)}



Przygotowanie przed dodaniem odczynnika roztworu amoniakalnego pozwala na oddzielenie większości jonów, które prze-

Tablica 1

Czas pomiaru	W 100 ml 250 μ g Cu, 5 ml NH ₃ , 5 ml 0,2% odczynnika			
	bez gumy		+ 5ml 1% gumy	
	Ekstynkja			
natychmiast	0,58	0,58	0,51	0,51
po 5 min.	0,58	0,59	0,52	0,51
„ 10 min.	0,60	0,58	0,53	0,51
„ 20 „	0,58	0,59	0,53	0,51
„ 40 „	0,59	0,59	0,52	0,51

Tablica 2

Stężenie Cu µg/ml	Ekstynkja					
	bez gumy arab.			w obecności gumy arab.		
1,0	0,25	0,25	0,26	0,23	0,24	0,23
2,5	0,59	0,58	0,59	0,51	0,51	0,52
5,0	1,12	1,10	1,10	0,93	0,93	0,94

szkadzają reakcji z miedzią. Cynk, który pozostaje w roztworze obok miedzi, przeszkadza, gdyż tworzy z odczynnikiem bezbarwny związek trudno rozpuszczalny w wodzie. W obecności cynku konieczna jest ekstrakcja barwnego związku z miedzią czterochlorkiem węgla i kolorymetrowanie barwnego roztworu CCl_4 .

Ponieważ związek z miedzią tworzy w wodzie pseudoroztwór, zbadano wpływ koloidu ochronnego — gumy arabskiej. Mierzono ekstynkcję roztworów o jednakowym stężeniu Cu^{++} bez gumy i zawierających gumę arabską.

Wyniki przedstawione są w tablicach 1 i 2.

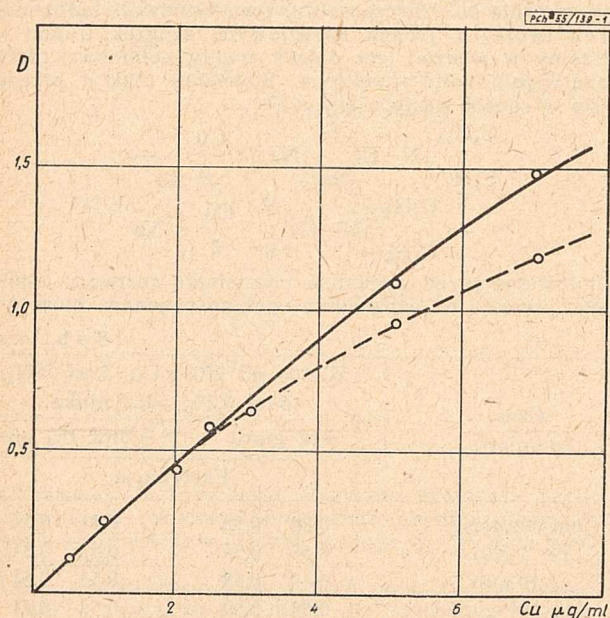
W obecności stabilizatora roztwór jest klarowny i daje niższą ekstynkcję (5–8%). Stwierdzono zarazem, że w okresie 40 minut obydwa rodzaje roztworów zachowywały stałość zabarwienia. Następnie zbadano, jaka ilość 1% roztworu gumy arabskiej jest niezbędna do uzyskania klarowności roztworu. Mierzono ekstynkcję i obserwowano wygląd roztworów zawierających w 100 ml 250 μg Cu , 5 ml amoniaku, 5 ml 0,2% roztworu wodnego odczynnika i różne ilości 1% roztworu gumy. Z tablicy 3 wynika, że ilość 1% roztworu gumy arabskiej

Tablica 3

1% roztwór gumy w ml	Ekstynkcja	Wygląd zewnętrzny
—	0,59 0,60	mętny
1	0,56 0,56	mętny
2,5	0,52 0,54	mętawy
5	0,52 0,52	klarowny
10	0,51 0,52	klarowny

niezbędna do uzyskania klarownego roztworu wynosi 5 ml na 100 ml całego roztworu. Z doświadczeń z koloidem ochronnym wypływa wniosek, że mierząc ekstynkcję na kolorymetrze można bez szkody dla wyników, a upraszczając postępowanie, pracować bez stabilizatora koloidowego roztworu.

Temperatura nie wywiera wpływu na natężenie zabarwienia. Roztwory o różnej temperaturze w zakresie 10–40°C wykazywały jednakowe wartości ekstynkcji.



Rys. 1

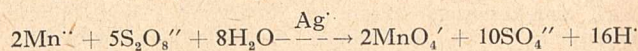
Jak już zaznaczono, obecność cynku w próbce uniemożliwia wykonanie oznaczenia kolorymetrycznego w środowisku wodnym. Przeprowadza się wówczas ekstrakcję CCl_4 , przy czym barwny związek przechodzi ilościowo do warstwy czterochlorkowej. Wykonane próby wykazały, że współczynnik podziału między 2 fazy nie jest korzystny i całkowite wyekstrahowanie związku (100–500 μg Cu) następuje dopiero po 4–7 ekstrakcjach 10–5 ml porcjami CCl_4 . Należy się starać, aby objętość roztworu wodnego nie była duża, gdyż wówczas można przeprowadzić ekstrakcję znacznie mniejszą ilością

CCl_4 . W celu poznania, czy obecność cynku w nadmiarze nie wpływa na wyniki oznaczania miedzi, przygotowano szereg roztworów o jednakowej zawartości Cu oraz różnej zawartości Zn i oznaczano Cu . Ekstrakty czterochlorkowe wykazywały takie same wartości ekstynkcji dla próbek z różną ilością Zn i dla próbek nie zawierającej Zn .

Wykres na rys. 1 przedstawia krzywe zależności ekstynkcji roztworu od stężenia dwuetylodwutiokarbaminianu miedziowego czyli tzw. krzywe wzorcowe (analityczne). Linia ciągła odpowiada krzywej wzorcowej roztworu wodnego (bez stabilizatora), linia przerywana — krzywej wzorcowej roztworu czterochlorkowego. Wartości pomiarów ekstynkcji (filtr fiolkowo-niebieski) odpowiednich roztworów zaznaczono na wykresie. Dla niższych stężeń Cu obie krzywe pokrywają się, dla wyższych — wzrost ekstynkcji roztworów w CCl_4 zachodzi wolniej niż pseudoroztworów wodnych. Z wykresu na rys. 1 wynika, że ze względu na dokładność pomiarów ekstynkcji (Visomat, kiuwety 2 cm) należy się starać, aby stężenie Cu w roztworze kolorymetrowanym zawierało się mniej więcej w granicach 0,4–4 μg Cu/ml , czyli w kolbce miarowej o poj. 50 ml powinno się znajdować 20–200 μg Cu .

Oznaczanie Mn w postaci jonów MnO_4^-

Do utleniania jonów Mn^{++} do MnO_4^- stosuje się szereg odczynników, z których najczęściej polecane są w literaturze nadjodan potasowy i nadsiarcznan amonowy^{3,10,11}. Reakcje z nimi przebiegają w sposób następujący:



W ramach niniejszej pracy zajęto się bliżej ustaleniem optymalnych warunków dla reakcji utleniania jonów Mn^{++} i porównaniem działania obydwu odczynników. W literaturze znaleźć można na ten temat dane niekompletne względnie niezgodne ze sobą. Wiadomo, że utlenianie Mn^{++} do MnO_4^- , zwalnia się, gdy stężenie manganu jest niskie, następuje dopiero po upływie pewnego czasu po podaniu odczynnika. Zbadano szybkość pojawiania się barwnych jonów MnO_4^- w wyniku utleniania Mn^{++} nadjodanem w różnych środowiskach. W tablicy

Tablica 4

H_2SO_4 stęż. w ml	Czas w min.	HNO_3 stęż. w ml	Czas w min.
1	ok. 30	0,5	ok. 10
4	„ 15	1	„ 15
8	„ 10	2	„ 30
12	„ 10	4	„ 90

4 podany jest czas, po upływie którego występowało zabarwienie roztworów zawierających w 50 ml 50 μg Mn i odpowiednie ilości H_2SO_4 lub HNO_3 . Roztwory w zleweczkach o poj. 100 ml zadawano 0,5 g KJO_4 i ogrzewano nie doprowadzając do wrzenia. W następnej serii doświadczeń do roztworów (50 ml, 50 μg Mn) dodawano po 8 ml H_2SO_4 , różne ilości HNO_3 i ogrzewano z KJO_4 . Obecność HNO_3 w roztworze opóźniała zapoczątkowanie utleniania jonów Mn^{++} i to tym bardziej, im więcej było w roztworze HNO_3 . Odpowiednie próby ze stęż. kw. fosforowym dały wynik odwrotny. Czas wystąpienia zabarwienia ze wzrostem ilości H_3PO_4 wobec stałej ilości H_2SO_4 (8 ml) ulegał skróceniu.

Tablica 5

2% AgNO_3 w ml	Czas w min.
1	15
3	10
5	5
10	5

Utlenianie jonów Mn^{++} nadsiarczaniem wymaga obecności jonów Ag^+ spełniających rolę katalizatora reakcji. Ilość dodanego AgNO_3 ma duży wpływ na szybkość wystąpienia zabarwienia, co ilustruje tablica 5. Warunki doświadczenia: ogrzewano nie doprowadzając do wrzenia 50 ml roztworu zawierającego 50 μg Mn^{++} , 5 ml H_2SO_4 , 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i zmienne ilości roztworu AgNO_3 .

W tablicy 6 przedstawiony jest wpływ środowiska kwasu siarkowego względnie kwasu azotowego na szybkość występowania zabarwienia w metodzie nadsiarczanej. Warunki

doświadczenia: ogrzewano 50 ml roztworu zawierającego 50 μg Mn^{++} , 5 ml 2% roztworu AgNO_3 , 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i różne ilości H_2SO_4 lub HNO_3 . Z porównania tablic 4 i 6 widać, że dla

Tablica 6

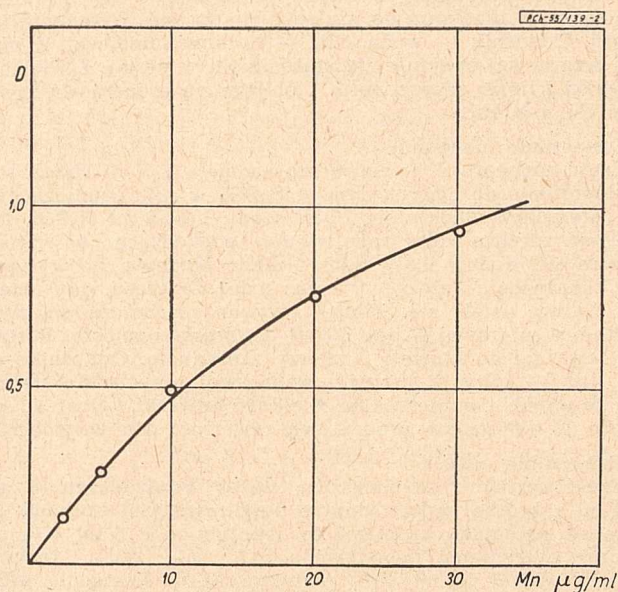
H_2SO_4 stęż. w ml	Czas w min.	HNO_3 stęż. w ml	Czas w min.
1	około 5	1	} najwcześniej około 5 najpóźniej
3	„ 5	3	
5	„ 5	5	
10	ponad 30	10	

obydwu metod optymalne warunki środowiska reakcji różnią się znacznie. Roztwory MnO_4^- uzyskane w roztworze kw. siarkowego okazały się trwalsze od roztworów w HNO_3 .

Większa ilość utleniacza $[\text{KJO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ dodanego do roztworu przyspiesza zapoczątkowanie reakcji. Jednakże ilość 0,5 g dla obydwu odczynników wydaje się w zupełności dostateczna. Porównano natężenie i trwałość zabarwienia roztworów uzyskanych przy użyciu KJO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Obserwacje oraz pomiary ekstynkcji wykazały, że odcień barwy i natężenie były identyczne. Pomiar ekstynkcji po upływie doby wykazał stałość natężenia barwy w przypadku KJO_4 i obniżenie (ok. 30%) w przypadku $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Oceniając obydwa odczynniki należy stwierdzić, że nadsiarczan reaguje na ogół szybciej, jest tańszy, lecz wymaga katalizatora i jest odczynnikiem niepewnym. Znany jest analitykom fakt, że nadsiarczan przechowywany w zamkniętym słoiku ulega zmianom, rozkłada się i może w ogóle stracić własności utleniające. Nadjodan nie zmienia się w czasie, jest odczynnikiem pewnym, lecz droższym.

Na wykresie rysunku 2 przedstawiona jest krzywa wzorcowa dla manganu w postaci jonów MnO_4^- . Odpowiednie roztwory otrzymano przez utlenianie wzorcowych roztworów manganu nadjodanem w obecności kwasu siarkowego. Przy pomiarach ekstynkcji stosowano filtry żółte. Z przebiegu krzy-



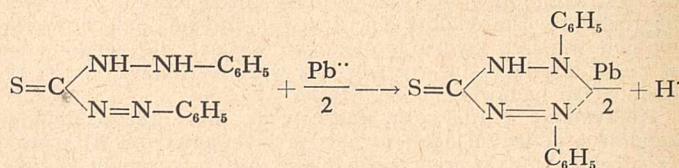
Rys. 2

wej wzorcowej i wartości ekstynkcji wynika, że stężenie manganu w roztworach kolorymetrycznych powinno, jeśli to jest możliwe, zawierać się w zakresie 1—20 μg Mn/ml (50—1000 μg Mn w kolbce o poj. 50 ml).

Oznaczanie Pb metodą ditizonową

Prace nad zastosowaniem ditizonu (dwufenylotiokarbazonu) do celów analitycznych zapoczątkował w r. 1925 H. Fischer⁷⁾ W następnych latach zainteresowanie ditizonem rozwinęło się niebywale i obecnie jest on jednym z najważniejszych odczynników organicznych w analizie nieorganicznej. Ditizon stosuje się do oznaczania różnych metali, najczęściej jednak

do oznaczania ołowiu.^{10, 11)} Ditizon tworzy z jonami Pb^{++} różowy kompleks rozpuszczalny w czterochlorku węgla.

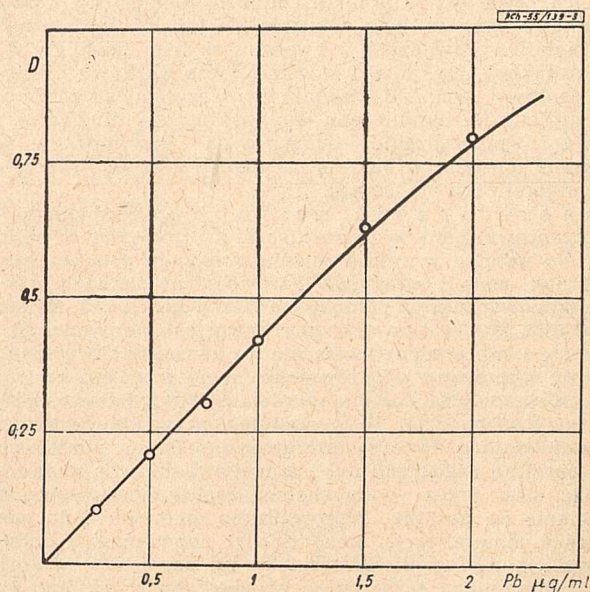


Przy pH 9—11,5 reakcja dla ołowiu jest prawie specyficzna (za wyjątkiem Bi i Tl). Roztwór wodny zawierający Pb^{++} zobojętniony amoniakiem zadaje się cyjankiem potasowym, który tworzy związki kompleksowe z pierwiastkami grupy cynku, cytrynianem amonowym, który zatrzymuje w roztworze jony strącane przez amoniak i hydroksyloaminą, która obniża potencjał utleniający środowiska, gdyż ditizon ulega łatwo utlenianiu. Następnie roztwór ten ekstrahuje się zielonym roztworem ditizonu w CCl_4 , otrzymując różowy roztwór ditizonianu ołowiu w CCl_4 . Ditizonian rozkłada się kwasem i otrzymuje równoważny zielony roztwór ditizonu, który się oznacza kolorymetrycznie. Szczegółowy opis techniki wykonania jest podany dalej w przepisie wykonawczym (I).

Istotnym zagadnieniem jest czystość stosowanych odczynników, które muszą być całkowicie wolne od zanieczyszczeń Pb. Spośród stosowanych przez nas odczynników stosunkowo znaczne ilości Pb zawierały cyjanek potasowy i cytrynian amonowy. Cyjanek potasowy oczyszczano w następujący sposób: 20% roztwór KCN zadawano w rozdzielaczu o poj. 500 ml porcjami ditizonu w CCl_4 i wytrząsano. Ołów przechodził do warstwy CCl_4 barwiąc ją na różowo. Odrzucano ją i powtarzano ekstrakcję do całkowitego usunięcia Pb^{++} z roztworu wodnego. W międzyczasie część ditizonu przechodziła do alkalicznej warstwy wodnej zabarwiając ją na brunatno.

Oczyszczanie 40% roztworu cytrynianu amonowego musiało prowadzić nieco inaczej. Po paru ekstrakcjach warstwa CCl_4 przestała zabarwiać się na różowo, mimo iż odczynnik zawierał jeszcze Pb^{++} . Okazało się, że pH roztworu było za niskie, aby mogła nastąpić ilościowa ekstrakcja ołowiu. Zwiększenie pH przez dodanie amoniaku pozwoliło na całkowite usunięcie ołowiu z odczynnika.

Ditizon jest stosunkowo nietrwały i łatwo ulega wpływowi powietrza oraz światła. Preparaty handlowe mogą w znacznej części zawierać obok ditizonu produkty jego utlenienia. Roztwór ditizonu w CCl_4 powinien mieć stężenie 20—30 mg/l. W celu oczyszczenia ditizonu od produktów utlenienia i przygotowania roztworu postępowano w sposób następujący: 60 mg odczynnika rozpuszczano w 50 ml CCl_4 . Roztwór przesączano i zadawano w rozdzielaczu 100 ml amoniaku (1 + 99). Po wytrząśnięciu ditizon przechodził do warstwy amoniakalnej barwiąc ją na pomarańczowo, warstwę CCl_4 zawierającą produkty utlenienia odrzucano. Następnie do rozdzielacza dodawano 250 ml CCl_4 , zakwaszając warstwę wodną HCl i wy-



Rys. 3

trząsano. Otrzymany roztwór ditizonu w CCl_4 przechowywano w ciemnej butelce pod warstwą 5% H_2SO_4 . Roztwór roboczy do ekstrakcji przygotowywano przez rozcieńczanie powyższego roztworu czterochlorkiem. Roztwór ditizonu przechowywany pod warstwą kwasu w ciemnym miejscu nie zmieniał się w ciągu miesięcy, zaś roztwór bez warstwy kwasu już po tygodniu nie nadawał się do użytku.

Korzystając z roztworu wzorcowego Pb^{++} oraz postępując zgodnie z podanym dalej przepisem wykonawczym (I) wyznaczono ekstynkcję szeregu roztworów o różnym stężeniu ołowiu, co pozwoliło na wykreślenie krzywej wzorcowej, która przedstawiona jest na wykresie rysunku 3. Stosowano filtr czerwony. Pracując na Visomacie (kiuwety 2 cm) powinno się oznaczać kolorymetrycznie roztwory o zakresie stężeń 0,2–2 $\mu\text{g Pb/ml}$, co odpowiada 10–100 $\mu\text{g Pb}$ w kolbce miarowej o poj. 50 ml.

Porównanie krzywych wzorcowych trzech omówionych metod pozwala wnioskować o ich czułości. Ekstynkcję np. równą 0,3 dają roztwory o stężeniu miedzi — ok. 1,2 $\mu\text{g/ml}$, manganu — 6,0 $\mu\text{g/ml}$ i ołowiu — 0,7 $\mu\text{g/ml}$. Najczulsza jest zatem metoda oznaczania ołowiu, najmniej czuła i znacznie odbiegająca pod tym względem od pozostałych jest metoda oznaczania manganu.

Mineralizacja próbek organicznych

Przed przystąpieniem do oznaczeń kolorymetrycznych poszczególnych metali należy oddzielić części mineralne od substancji organicznej. Istnieją różne sposoby mineralizacji.^{1, 11)} W pracy niniejszej przerobiono dwa: mineralizację na mokro, tzn. ogrzewanie badanej substancji z mieszaniną stężonych kwasów siarkowego i azotowego oraz spalanie substancji organicznej czyli spopielenie. Sposobu mineralizacji z użyciem MgO i NH_4NO_3 , stosowanego do mineralizacji małych próbek (1–2 g) organicznych w związku z oznaczaniem arsenu, nie przeprowadzano. W tym bowiem wypadku konieczne jest stosowanie dużych ilości MgO i NH_4NO_3 ze względu na konieczność mineralizowania dużych próbek analizowanych na zawartość Cu, Mn i Pb. Ponadto stwierdzono, że nawet najczystsze preparaty MgO zawierają stosunkowo znaczne zanieczyszczenia interesującymi nas składnikami.

Mineralizacja na mokro. Próby mineralizacji stęż. H_2SO_4 i dymiącym HNO_3 przeprowadzano z 10 g próbkami w kolbach Kjeldahla o poj. 500 ml. W pierwszej fazie próbki ogrzewano do wrzenia tylko z H_2SO_4 , potem z mieszaniną kwasów. Czas mineralizacji dla poszczególnych materiałów był różny; najdłuższy dla parafiny i stabilizatora AR (ok. 3 dni robocze). Zużycie kwasów wynosiło: 60–80 ml H_2SO_4 i 30–150 ml HNO_3 dym. zależnie od materiału. Kwas azotowy dodawano porcjami, studząc za każdym razem zawartość kolby. Próby zastąpienia HNO_3 dym. (d—1,5) przez HNO_3 stęż. (d—1,4) powodowały znaczne przedłużenie czasu mineralizacji i o wiele większe zużycie kwasu. W roztworach po mineralizacji i odpędzeniu nadmiaru kw. siarkowego próbowano oznaczać poszczególne metale, lecz ze względu na niską ich zawartość w próbkach było to niemożliwe. Odważki 10-gramowe były za małe. Okazało się też, że ilości oznaczanych metali wprowadzane z kwasami są tego rzędu co w samych próbkach. Np. miedzi zawierał kwas siarkowy 2,3 $\mu\text{g/ml}$, kwas azotowy dym. — 0,6 $\mu\text{g/ml}$ i kwas azotowy stęż. 0,7 $\mu\text{g/ml}$.

Ze względu na ograniczoną wielkość próbki, długi czas wykonania i wprowadzanie oznaczanych pierwiastków wraz z kwasami musiano w naszym przypadku zrezygnować ze sposobu mineralizacji na mokro.

Mineralizacja na sucho. Spopielenie próbek przeprowadzano w parownicach kwarcowych o średnicy 7 cm. Na wstępie w celu poznania przebiegu procesu spopielenia próbki małe 10-gramowe. Parownice na siatkach azbestowych ogrzewano przy pomocy palników gazowych. Szybkość ogrzewania regulowano tak, aby zawartość parownic nie zapalała się i nie przedostawała się na zewnątrz. Węgelną pozostałość wyprażano w parownicach umieszczonych na trójkątach porcelanowych. Zupelne spopielenie 10-gramowych próbek trwało od 3 do 4 godzin. Ilość popiołu w przypadku przyspieszaczy i stabilizatora AR była dość znaczna. Popiół pozostawiony przez parafinę i stearynę był tak mały i lekki, że trudno było uniknąć strat przez wydymanie. Zastosowano wobec tego spopielenie na nośniku. Wprowadzono mianowicie do parownic przed mineralizacją nieco (0,2 g) odpowiedniej czystości siarczanu potasowego. Ze względu na zawartość znikomych ilości oznaczanych składników w materiałach musiano mineralizować próbki znacznie większe, 100-gramowe. Substancję mineralizowaną wprowadzano do parownic stopniowo w mia-

rę ubywania zawartości. Popiół otrzymywano po 2–4 dniach roboczych. Niewątpliwie użycie większych parownic i prążeń po zwęgleniu w piecu muflowym pozwoliłoby na znaczne skrócenie tego czasu. Próbkę przed mineralizacją zwilżano rozcieńczonym kwasem azotowym by zabezpieczyć się przed stratami z powodu lotności CuCl_2 .

Sposób mineralizacji na sucho okazał się w naszym przypadku odpowiedni, gdyż nie ogranicza wielkości próbki, nie wprowadza z zewnątrz pierwiastków oznaczanych, jest w wykonaniu kilkakrotnie szybszy od poprzedniego.

Oznaczanie Cu, Mn i Pb w próbkach organicznych

Przepis wykonawczy (I)

Spopielenie próbki.

Odważa się odpowiedniej wielkości (50–150 g) próbkę. Część odważki umieszcza się (10–20 g) w parownicy kwarcowej lub porcelanowej (średn. 8–12 cm). Parownicę ustawia się na siatce azbestowej pod wyciągiem. Zawartość zwilża się 5–15 ml 2n HNO_3 i zaczyna ogrzewanie palnikiem. W przypadku parafiny lub stearyny dodaje się jeszcze 0,2 g K_2SO_4 . Po odparowaniu wody i stopieniu się próbki ogrzewa się silniej i dodaje do parownicy od czasu do czasu nową porcję odważonej substancji. Gdy nastąpi zwęglenie próbki, parownicę praży się bezpośrednio płomieniem na trójkącie lub w piecu muflowym (temp. ok. 800°C) do chwili uzyskania jasnego popiołu.

Rozpuszczanie popiołu

Do ostudzonej parownicy z popiołem dodaje się 10–25 ml HCl (1 + 1) i ogrzewa. Gdy popiół zawiera dużo krzemionki, można dodać kilka kropel HF. Roztwór rozcieńcza się 25 ml gorącej wody i odsąca do kolbki miarowej o poj. 50 ml. Zawartość kolbki uzupełnia się wodą do kreski i miesza (roztwór A). Do oznaczeń Cu, Mn, Pb pobiera się w zależności od czułości metody i zawartości oznaczanego składnika odpowiednią ilość roztworu A.

Oznaczanie miedzi

Część roztworu A przenosi się do zleweczki, zobojętnia amoniakiem i dodaje jeszcze 5 ml nadmiaru. Ogrzewa się do wrzenia i przesącza do kolbki miarowej o poj. 50 ml. Po ostudzeniu dodaje się 5 ml 0,2% wodnego roztworu dwutyłodwutiotkarbaminianu sodowego, uzupełnia wodą do kreski i miesza. Po przelaniu do kiuwety mierzy się ekstynkcję roztworu. Odnośnik — woda, filtr — fiolkowo-niebieski. Z krzywej wzorcowej znajduje się stężenie Cu w $\mu\text{g/ml}$. Z wielkości odważki i ilości ml roztworu A oblicza się procentową zawartość Cu w próbce.

Oznaczanie manganu

Część roztworu A w zleweczce zadaje się 5 ml H_2SO_4 stęż. i odparowuje do białych dymów H_2SO_4 w celu usunięcia HCl . Po ostygnięciu dodaje się 25 ml wody i 2–5 ml H_3PO_4 , jeśli roztwór zdradza żółte zabarwienie pochodzące od żelaza. Miesza się, dodaje 0,5 g KJO_4 i słabo ogrzewa. Po wystąpieniu zabarwienia należy ogrzewać dalej do czasu, gdy natężenie barwy ustali się. Zimny roztwór rozcieńcza się wodą w kolbce miarowej o poj. 50 ml do kreski i miesza. Roztwór przelewa się do kiuwety i mierzy ekstynkcję. Odnośnik — woda, filtr — żółty. Z krzywej wzorcowej określa się stężenie Mn w $\mu\text{g/ml}$. Uwzględniając wielkość odważki i ilość ml roztworu A oblicza się procentową zawartość Mn w próbce.

Oznaczanie ołowiu

Część roztworu A umieszcza się w rozdzielaczu o poj. 100 ml z krótką rurką i dobrze doszlifowanymi korkami. Dodaje się amoniaku kroplami do zobojętnienia, 5 ml 40% roztworu cytrynianu amonowego, 1 ml 30% roztworu $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 10 ml 10% roztworu KCN. Następnie wlewa się 10–15 ml roztworu ditizonu w CCl_4 i wytrząsa. Gdy zielona warstwa CCl_4 przejdzie w różową, spuszcza się ją do czystej zleweczki. Do rozdzielacza wlewa się nową porcję roztworu ditizonu i ponownie wytrząsa. Różowy roztwór CCl_4 dołącza się do poprzedniego. Operację powtarza się do czasu, gdy warstwa CCl_4 przestanie barwić się na różowo. Z kolei roztwór wodny z rozdzielacza odrzuca się, rozdzielacz przemycia wodą i wlewa doń połączony różowy roztwór ditizonianu. Dodaje się 10 ml 0,5% roztworu KCN i wytrząsa w celu oczyszczenia ditizonianu od wolnego ditizonu, który teraz przechodzi do warstwy wodnej. Wytrząsanie z roztworem KCN powtarza się, po czym roztwór czterochlorkowy wytrząsa się z wodą. Następnie różowy roztwór ditizonianu ołowiawego wytrząsa się z 10 ml HCl (1+2), przy czym roztwór staje się zielony, jony Pb^{++} przechodzą do war-

stwy wodnej. Zielony roztwór ditizonu, równoważny do ilości ołowiu wyekstrahowanego, przepłukuje się w rozdzielaczu wodą. Zielony roztwór CCl_4 przesącza się w celu sklarowania przez sączek, przemyty rozc. roztworem ditizonu i CCl_4 . Klawrowny zielony roztwór uzupełnia się w kolbce miarowej o poj. 50 ml do kreski czterochlorkiem i miesza. Po przelaniu do kiwerty mierzy się ekstynkcję roztworu. Odnośnik — czterochlorek węgla, filtr — czerwony. Z krzywej wzorcowej określa się stężenie ołowiu w $\mu\text{g/ml}$. Biorąc pod uwagę wielkość odważki i części roztworu A oblicza się procentową zawartość Pb w próbce.

Oznaczanie Cu, Mn i Pb w próbkach nieorganicznych

W wyniku odpowiednich prób opracowano następujące przepisy przygotowania próbek nieorganicznych do kolorymetrycznego oznaczania Cu, Mn i Pb zgodnie z przepisem wykonawczym (I).

Przepisy wykonawcze (II)

Oznaczanie miedzi

K r e d a. 10 g próbki rozpuszcza się w 120 ml 2n HCl. Ogrzewa do wrzenia, dodaje 20 mg Pb (w postaci roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) i nasycza H_2S . W celu zapoczątkowania strącania się osadu dodaje się kilka kropel amoniaku. Osad odsącza się, przemywa ok. 0,02% n HCl. Osad następnie rozpuszcza się w 5 ml HNO_3 (1+1), rozcieńcza 20 ml wody, zobojętnia amoniakiem, ogrzewa i odsącza. Dalsze postępowanie zgodnie z przepisem (I).

K a o l i n. 4 g próbki ogrzewa się z 40 ml HNO_3 (1 + 1) i odparowuje do konsystencji mazistej. Dodaje się 40 ml gorącej wody, ogrzewa i sączy przemywając rozc. HNO_3 . Przesącza zobojętnia się amoniakiem i odsącza wydzielony osad. Roztwór odparowuje się do ok. 30 ml i oznacza Cu zgodnie z przepisem (I).

B i e l c y n k o w a. 5 g próbki zwilża się wodą i rozpuszcza w możliwie najmniejszej ilości HCl (1+1). Roztwór zadaje się amoniakiem do rozpuszczenia $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Do roztworu amoniakalnego dodaje się 15 ml 0,2% roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Z zawiesiny ekstrahuje się barwny związek z miedzią 5 — 10 ml porcjami CCl_4 . Połączone ekstrakty przesącza się w celu sklarowania przez sączek do kolbki miarowej o poj. 50 ml, uzupełnia CCl_4 do kreski, mierzy ekstynkcję roztworu i oblicza procentową zawartość Cu.

L i t o p o n. 5 g próbki ogrzewa się z 60 ml HCl (1+1) do odparowania H_2S . Dodaje się kilka kropel 3% wody utlenionej i odparowuje do objętości kilku ml. Rozcieńcza się 30 ml wody i odsącza osad. Przesącza odparowuje się do 20 ml,

Tablica 7

Próbka	miedź (%)		mangan (%)		ołów (%)	
	A	B	A	B	A	B
przyspieszacz DM	0,0005	0,020	0,0020	0,022	0,0001	0,020
przyspieszacz M	0,0002	0,018	0,0002	0,020	0,0005	0,021
przyspieszacz T	0,0006	0,017	0,0009	0,022	0,0002	0,020
stabilizator AR	0,0001	0,017	0,0001	0,020	<0,0001	0,019
stearyna	0,0001	0,019	<0,0001	0,019	0,0002	0,021
parafina	0,0002	0,019	<0,0001	0,020	<0,0001	0,020
kredek	0,0002	0,020	0,0038	0,024	0,001	0,021
kaolin	0,0011	0,021	0,0008	0,021	0,003	0,023
biel cynkowa	0,0004	0,019	0,0004	0,021	0,38	×
litopon	0,0008	0,021	0,0002	0,021	0,001	0,021

zadaje amoniakiem do rozpuszczenia $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dodaje 10 ml 0,2% roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i przeprowadza ekstrakcję CCl_4 . Dalsze postępowanie, jak w analizie bieli.

Oznaczanie manganu

K r e d a. 5 g próbki zwilża się 10 ml wody i rozpuszcza w 60 ml 2n HCl. Ogrzewa się do wrzenia, studzi, zadaje 10 ml H_2SO_4 stęż. Odparowuje się do białych dymów, studzi, rozcieńcza 50 ml wody i odsącza osad przemywając wodą. Prze-

sącza odparowuje się do ok. 30 ml, dodaje 0,5 g KJO_4 i postępuje dalej zgodnie z przepisem (I).

K a o l i n. 5 g próbki zadaje się 50 ml HCl (1+1) i odparowuje do sucha. Pozostałość zwilża się 10 ml 2n H_2SO_4 , dodaje 50 ml gorącej wody, ogrzewa i odsącza osad przemywając wodą. Do przesącza dodaje się 5 ml H_2SO_4 stęż. i odparowuje do białych dymów. Po ostudzeniu rozcieńcza się 30 ml wody, dodaje 0,5 g KJO_4 i postępuje dalej zgodnie z przepisem (I). Uwaga: Gdy roztwór posiada żółto-brunatne zabarwienie, pochodzące od zanieczyszczeń organicznych próbki, to przed odparowaniem z H_2SO_4 dodaje się kilka kropel HNO_3 .

B i e l c y n k o w a. 4 g próbki zadaje się 70 ml 2n H_2SO_4 i ogrzewa. Odsącza się części nierozpuszczone, przesącza odparowuje do ok. 30 ml, dodaje 0,5 g KJO_4 i postępuje dalej zgodnie z przepisem (I).

L i t o p o n. 4 g próbki zadaje się 50 ml HCl (1+1) i odparowuje prawie do sucha. Pozostałość zadaje się 10 ml H_2SO_4 (1+1) i odparowuje do białych dymów. Po ostudzeniu rozcieńcza się 20 ml wody i odsącza osad. Przesącza zadaje się 0,5 g KJO_4 i postępuje dalej, jak w przepisie (I).

Oznaczanie ołowiu

K r e d a. 3 g próbki rozpuszcza się w 40 ml 2n HCl i ogrzewa do wrzenia. Odsącza się części nierozpuszczone, przesącza odparowuje do 10—15 ml i po ostudzeniu poddaje ekstrakcji roztworem ditizonu postępując zgodnie z przepisem (I).

K a o l i n. 1 g próbki zadaje się 20 ml HNO_3 (1+1) i odparowuje prawie do sucha. Do pozostałości dodaje się 30 ml gorącej wody, ogrzewa do wrzenia i odsącza osad przemywając wodą. Przesącza odparowuje się do 10—15 ml i po ostudzeniu ekstrahuje ołów roztworem ditizonu. Szczegóły postępowania, jak w przepisie (I).

B i e l c y n k o w a. Gdy zawartość Pb przekracza 0,1%, należy go oznaczać met. wagową wychodząc z odpowiednio dużej odważki. Dla niższych zawartości można stosować metodę ditizonową.

1 g próbki rozpuszcza się w 20 ml 2n HNO_3 , po czym odparowuje prawie do sucha. Pozostałość rozcieńcza się gorącą wodą. Zależnie od zawartości Pb w próbce oznacza się ołów z łaćości lub pobiera z kolbki miarowej odpowiednią część do ekstrakcji roztworem ditizonu. Ze względu na obecność Zn dodaje się więcej KCN niż wskazano w przepisie (I), a mianowicie 10—20 ml 20% roztworu KCN. Poza tym postępowanie zgodnie z przepisem (I).

L i t o p o n. 2 g próbki zadaje się 30 ml HCl (1+1) i ogrzewa do odparowania H_2S , po czym odparowuje prawie do sucha. Pozostałość zadaje się 30 ml gorącej wody i odsącza osad. Przesącza odparowuje się do 10—15 ml, studzi i poddaje ekstrakcji roztworem ditizonu. Postępowanie zgodnie z przepisem (I). Ze względu na dużą ilość Zn należy wziąć 25 ml 20% KCN.

Wyniki oznaczania Cu, Mn i Pb w próbkach surowców

W tablicy 7 przedstawione są w rubrykach A wyniki oznaczania Cu, Mn i Pb w badanych próbkach surowców. Oznaczenia wykonano wg podanych przepisów wykonawczych. Rubryki B zawierają wyniki oznaczania wymienionych składników po wprowadzeniu do odważek surowców dodatkowych ilości (0,02%) wymienionych wyżej metali, przy czym odważki próbek były odpowiednio mniejsze. Wartość 0,02% wybrano dlatego, że określa ona niekiedy dopuszczalną zawartość poszczególnych oznaczanych składników w surowcach przemysłu gumowego.

Otrzymano 28.I.55

Краткое изложение

Разработан способ определения следовых количеств меди, марганца и свинца в ускорителях (DM, M, T), стабилизаторах (AR), смагчителях (парафин, стеарин) и наполнителях (мел, каолин, цинковые белила, литопон) при помощи колориметрических методов. Cu определялся при помощи диэтилдитиокарбамата натрия, Mn — окислением до MnO_4^- , Pb — при помощи дитизона. Исследованы условия минерализации органических образцов. Представлены инструкции ведения анализа.

Summary

The colorimetric method of determining trace amounts of copper, manganese and lead in accelerators (DM, M, T), stabilisers (AR), plasticisers (paraffin, stearin), and fillers (chalk, kaolin, zinc white, lithopone) have been described. Copper has been determined using sodium diethyl dithiocarbamate,

manganese — by oxidation to MnO_4' lead — by using dithione. The conditions of separating mineral parts from organic substances have been analysed.

Literatura

1. ASTM Standards on Rubber Products, Philadelphia 1951
2. Babko A., Pilipienko A., *Kolorimetriczeskij analiz*, Moskwa 1951
3. Charlot G., Gauguin R., *Dosages colorimetriques*, Paris 1952
4. Delepine M., *Bull. Soc. chim.*, 3—4, 652 (1908)
5. Dubsky J., *Mikrochemie*, 28, 145 (1940)
6. *Encyclopedie technologique du caoutchouc*, Paris 1938
7. Fischer H., *Wiss. Veröffentl. Siemens Konzern*, 4, 158 (1925)
8. Lalikow J., *Fiziko-chimicheskiye metody analiza*, Moskwa 1951
9. Reiner S., *Laboratoriumsbuch f. die Gummi-, Kabel- u. deren verwandte Industrie*, Halle 1953
10. Sandell E., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New York 1944 (tłum. ros. 1949)
11. Snell F., Snell C., *Colorimetric Methods of Analysis*, New York 1951
12. Welcher F., *Organic Analytical Reagents*, New York 1948

Metody ilościowego oznaczania kauczków w gumach

W. Czerwiński i J. Pohoska

543.8:678.1

Zakład Analityczny IChO

Omówiono ilościowe metody oznaczania kauczuku syntetycznego i naturalnego. Podano zasady i sposób prowadzenia oznaczeń ilościowych poszczególnych typów kauczków w gumach oraz przedyskutowano dokładność metod i możliwości zmian postępowania w zależności od rodzaju próbki.

Metody bezpośredniego oznaczania zawartości kauczków w gotowych wyrobach gumowych nie są dotychczas stosowane. Droga pośrednia polega na oznaczeniu wszystkich składników niekauczukowych i obliczeniu zawartości kauczuku przez odjęcie otrzymanej wartości od 100%. 1, 2, 3).

W tym celu po prawidłowym pobraniu i rozdrobnieniu próbki wykonuje się oznaczenie: wilgoci, substancji rozpuszczalnych w wodzie (substancje białkowe, klej, gliceryna), wyciągu acetonowego (oleje mineralne, woski, żywice, węglowodory parafinowe, przyspieszacze organiczne, antyutleniające, oleje roślinne, faktysy, część składników smoł węglowych i asfaltów), wyciągu chloroformowego (substancje bitumiczne), napełniaczy nieorganicznych, sadzy lub grafitu, związanej siarki, celulozy itd. Wymagają one przeprowadzenia szeregu operacji chemicznych, zabierających wiele czasu.

Bezpośrednie oznaczanie węglowodorów kauczukowych, które powinno być poprzedzone analizą jakościową próbki⁸⁾, można w szeregu przypadków przeprowadzić prostymi metodami opartymi na różnym składzie chemicznym i budowie elastomerów. Największą trudność stanowi obecność w próbkach obcych substancji mogących zmieniać wyniki. Należy się również liczyć z obecnością w mieszaninie dwu lub więcej elastomerów obok siebie, które mogą dawać podczas reakcji oznaczania podobne produkty. Powoduje to konieczność wprowadzenia do obliczeń odpowiednich poprawek.

Spotykane w literaturze metody oznaczeń ilościowych oparte na pomiarach fizycznych, jak np. współczynnika załamania światła, absorpcji w podczerwieni

lub nadfiolecie, nie nadają się na ogół do analizy wyrobów gumowych. W pewnych przypadkach mogą być one stosowane dopiero po odpowiednim przygotowaniu próbki, a ze względu na trudności aparaturowe nie mogą być powszechnie wprowadzone do przemysłu.

Metody chemiczne, które mogłyby znaleźć zastosowanie do badania gum w laboratoriach przemysłowych, są podane w literaturze obcej i zostały przez nas sprawdzone, w niektórych wypadkach zmodyfikowane (jak oznaczanie elastomerów zawierających chlor) i przystosowane do rodzaju badanych próbek.

Przed przeprowadzeniem oznaczenia określonego elastomeru należy przygotować badaną próbkę. Przygotowanie to ma na celu usunięcie substancji zakłócających przebieg oznaczania lub mogących wpływać na wyniki. Sprowadza się ono do przeprowadzenia ekstrakcji próbki za pomocą acetonu, lub też w niektórych przypadkach również i ekstrakcji za pomocą chloroformu.

Podano kolejno poszczególne metody oznaczeń.

1. Oznaczanie kauczuku naturalnego za pomocą utleniania kwasem chromowym do kwasu octowego⁴⁾.

Zasada metody polega na utlenianiu polimerów izoprenu za pomocą kwasu chromowego do kwasu octowego.

Wykonanie oznaczenia

Odczynniki:

1) Roztwór kwasu chromowego do utleniania. Rozpuszcza się 100 g czystego bezwodnika chromowego w 500 ml wody destylowanej i dodaje powoli studząc 150 ml stężonego kwasu siarkowego (c. wł. 1,84).

2) 0,1 n roztwór wodorotlenku sodowego (cz. d. a.).

3) Wskaźniki: 1% alkoholowy roztwór fenoloftaleiny (cz.).

Aparat służący do przeprowadzania oznaczeń podany jest na rys. 1.

Rozdrobnioną próbkę gumy (kawałki o wymiarach około 0,5 mm) odważa się w takiej ilości, aby zawierała od 0,3 do 0,5 g węglowodorów kauczukowych. Ekstrahuje acetonem w aparacie typu Graefego (PN/C-04212) wg normy PN/C-04219, a następnie, w razie obecności asfaltów, chloroformem wg normy PN/C-04223. Suszy się w ciągu 1 godz. w temperaturze 100°.

W kolbie A (rys. 1) umieszcza się 700 — 900 ml wody. Na zewnątrz kolby B zaznacza się poziom odpowiadający objętości 75 ml. Do kolby B wlewa się 50 ± 1 ml odczynnika utleniającego, zamyka ściskaczem wyłot do kolby A i odłącza tę kolbę, wrzuca przygotowaną próbkę do kolby B i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej w ciągu godziny. W tym czasie należy ogrzać w kolbie A wodę do wrzenia. Następnie łączy się kolby A i B, otwiera ściskacz i rozpoczyna destylację z parą wodną powstałego kwasu octowego. Destylację należy prowadzić tak, aby roztwór zachował stale objętość 75 ml regulując odpowiednio dopływ pary z kolby A oraz ogrzewając palnikiem kolbę B. Destylację kończy się gdy w odbieralniku zbierze się 500 ml cieczy. Odbieralnik odłącza się i chłodzi do temperatury około 25°. Następnie z roztworu usuwa się dwutlenek węgla za pomocą strumienia powietrza posługując się urządzeniem przedstawionym na rys. 2.

Na rysunku 2 kolba A jest kolbą zabezpieczającą, w kolbie B znajduje się badany roztwór; w płuczce C — woda destylowana; w płuczce D — 20% roztwór wodorotlenku sodowego.

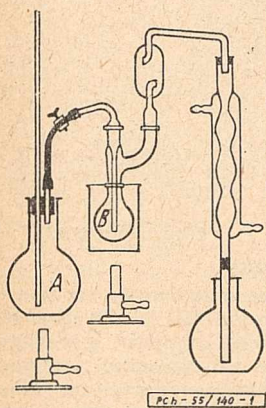
Przepuszczanie powietrza powinno trwać $\frac{1}{2}$ godz. w tempie 2 l/min. Tempo to należy ustalić przed tym, regulując ściskaczem wielkość strumienia powietrza zasysanego przez pompę.

Wolny od CO_2 roztwór miareczkuje się 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny. Równolegle przeprowadza się oznaczenie ślepej próby w ściśle tych samych warunkach. Zawartość kauczuku naturalnego x w procentach oblicza się ze wzoru:

$$x = \frac{0,908 (A - B)}{C} \%$$

A — ilość ml 0,1 n roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do miareczkowania próbki badanej

B — ilość ml 0,1 n roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do miareczkowania ślepej próby



Rys. 1

C — ciężar badanej próbki w gramach

0,908 — współczynnik przeliczeniowy (obliczony na podstawie wyników oznaczeń surowego kauczuku naturalnego przy uwzględnieniu, że reakcja utlenienia kauczuku do kwasu octowego zachodzi z wydajnością 75%).

Oznaczenia kauczuku naturalnego, otrzymane przez nas w próbkach czystego kauczuku naturalnego i w próbkach gumy zawierających jako elastomer tylko kauczuk naturalny, dają wyniki powtarzalne z błędem nie przekraczającym 0,5%.

Wpływ substancji występujących zwykle w gumie na wyniki oznaczenia

Węglowodory asfaltowe reagują z kwasem chromowym prawie w 45% jak węglowodory kauczukowe, dlatego ekstrahuje się je uprzednio acetonem i chloroformem. Usuwa się też faktysy. Szereg elastomerów pod działaniem utleniającego kwasu chromowego zachowuje się podobnie jak kauczuk naturalny, tzn. w wyniku utleniania ich powstają kwasy lotne z parą wodną.

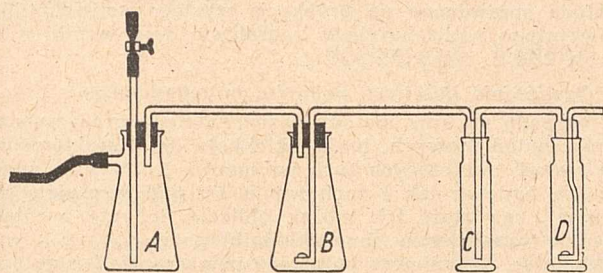
Tablica 1

Wyniki oznaczeń lotnych kwasów powstałych pod wpływem utleniającym kwasu chromowego w przeliczeniu na % kauczuku naturalnego (próbki ekstrahowane acetonem)

Rodzaj kauczuku	kauczuk naturalny w %
oppanol	8,04
perbunan	2,3
buna S	3,2
tiokol A	1,2
SK 50 cp	2,1
asfalt nie ekstrahowany acetonem	3,3
asfalt po oddzieleniu części rozpuszczalnych w acetonie	2,4
naftolen	4,8

Wyniki badań własnych podano w tablicy 1.

Wyniki te służą jako poprawki przy obliczeniach zawartości kauczuku naturalnego w mieszkach zawierających inne elasto-



Rys. 2

PCh-55/140-2

stomery. Zawartość kauczuku naturalnego oznaczoną doświadczalnie metodą utlenienia zmniejsza się o poprawkę odpowiadającą zawartości innego elastomeru.

W przypadku obecności elastomerów zawierających chlor należy do oddestylowanych z parą wodną kwasów dodać roztwór tiosiarczanu sodowego w celu związania powstałego chloru.

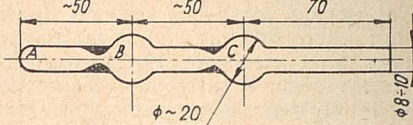
Bardzo ważne dla otrzymania zgodnych i poprawnych wyników jest ściśle przestrzeganie przepisów, czasu ogrzewania, destylacji, zachowania odpowiednich temperatur i objętości.

2. Oznaczanie chloroprenu i polimerów chlorku winylu

Zawartość chloroprenu lub polichlorku winylu określać można w nieobecności innych związków z chlorem na podstawie zawartości chloru w próbce. Do tego celu wybrano metodę, polegającą na rozkładzie próbki sodem opracowaną dla związków organicznych przez Z. Ładę⁶⁾. (Spalanie w bombie Parr'a lub metodą Cariusa jest niewygodne i trudne do wykonania w warunkach przemysłowych).

Do rozkładu używa się rurki z trudno topliwego szkła (rys.3).

Na dno rurki wprowadza się badaną substancję rozdrobioną i wyekstrahowaną acetonem jak wyżej (usunięcie ewentualnych zmiekczaczy zawierających chlor) w ilości 0,05—0,2 g za pomocą drutu sięgającego dna. Do kuleczek wprowadza się przemyte eterem kawałeczki sodu w ilości 0,3 — 0,6 g. Rurkę umieszcza się w łapie na statywie w pozycji prawie poziomej, po czym pod kulką C umocowuje się na stałe palnik. Ponadto potrzebne są dwa palniki ruchome do ogrzewania kulki B oraz dna rurki. Ogrzewanie rozpoczyna się od kulki C, a dopiero po przeprowadzeniu sodu w stan pary ogrzewa się bardzo słabo kulkę B, aby uniknąć ewentualnego zatkania pierwszego przewężenia, co może spowodować lekką eksplozję połączoną ze stratą chlorowca.



Rys. 3

PCh-55/140-3

Należy ogrzewać do czerwonego żaru zwracając uwagę, aby nie przegrzać szkła, które może się stopić. Następnie rozpoczyna się powolne podgrzewanie elastomeru tak ostrożnie, aby nie spowodować strat nieprzereagowanej substancji. Reakcja przebiega dość łatwo. Pod koniec reakcji zatopiony koniec rurki podgrzewa się coraz silniej aż do jasnego żaru.

Po ostudzeniu rurki nacina się ją w paru miejscach, dzieli na kawałki i wrzuca do zlewki 250 ml, w której znajduje się 50 ml mieszaniny alkoholu i wody (9:1) w celu rozłożenia resztek nieprzereagowanego sodu.

Następnie dodaje się 50 ml wody, odsąca od szkła i węgla przemywając kilkakrotnie zakwaszoną gorącą wodą, zubożającą wobec fenoloftaleiny 10% kwasem azotowym (przy miareczkowaniu potencjometrycznym 20% kwasem siarkowym). W przesączu oznacza się chlorowcem wagowo, lub miareczkowo wg Volharda, albo potencjometrycznie. Jeżeli mieszanina elastomerów zawiera poza chlorem azot lub siarkę, to należy z wyciągu wodnego usunąć jony cyjankowe kwaśnym węglanem sodowym, a siarczki przez utlenienie nadtlutkiem wodoru. Zawartość chloru w procentach oblicza się w znany sposób. Zawartość kauczuku chloroprenowego lub polichlorku winylu oblicza się na podstawie literatury lub oznaczając średnie zawartości chloru w czystych polimerach (np. neopren E, C, CN, GG — 38% chloru, igelit — 54%). Wykonane tą metodą oznaczenia dały powtarzalne wyniki z dokładnością 1%.

3. Oznaczanie kopolimerów nitylowo-akrylowych

Zawartość tego elastomeru oblicza się pośrednio z ilości azotu, który oznacza się metodą Kjeldahla.

Wykonanie oznaczenia azotu

2 g próbki wyekstrahowanej acetonem (usunięcie zmiekczaczy i przeciwutleniaczy zawierających azot) umieszcza się w kolbie Kjeldahla na 750 ml, dodaje 25 — 30 ml kwasu siarkowego (c. wł. 1,84), 10 — 12 g bezwodnego siarczanu sodowego, szczyptę selenu (lub SeO₂), ok. 0,25 g siarczanu miedziowego. Probkę spala się aż do otrzymania klarownego niebieskiego roztworu, po czym ogrzewa się jeszcze 30 minut. Następnie oddestylowuje się amoniak z alkalicznego roztworu do 50 ml 0,1 n kwasu siarkowego. Roztwór w odbieralniku miareczkuje się wobec wskaźnika Tashiro do zmiany barwy.

Zawartość azotu oblicza się w sposób zwykły.

Zawartość polimeru akrylo-nitylowego oblicza się z wyników oznaczenia azotu biorąc z literatury zawartość azotu w polimerach (perbunan 7,5% azotu, hycar OR25 — 8% azotu, tiokol RD — 4% azotu), lub lepiej oznaczając zawartość azotu w wyekstrahowanej próbce surowego kauczuku akrylo-nitylowego.

Otrzymano wyniki zgodne z rzeczywistą zawartością kopolimeru (błąd nie przekraczał 1%).

4. Oznaczanie kauczków polisulfidowych

Oznaczanie zawartości kauczków polisulfidowych przeprowadza się również pośrednio na podstawie zawartości siarki. Zawartość siarki oznacza się przez rozkład substancji i utlenienie siarki kwasem azotowym do siarczanów w obecności azotanu cynkowego.

Odczynniki: Roztwór azotanu cynkowego przygotowuje się przez rozpuszczenie 200 g tlenku cynku w 1000 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,42). Dymiący kwas azotowy (1,52).

Wykonanie oznaczenia

Około 0,2 g rozdrobionej i wyekstrahowanej acetonem próbki umieszcza się w pyreksowej stożkowej kolbie na 500 ml, dodaje 10 ml roztworu azotanu cynku i pozostawia na godzi-

nę. Próbką ulega częściowemu powolnemu rozkładowi, co zapobiega niebezpieczeństwu gwałtownego przebiegu reakcji i strat siarki. Następnie mieszając i szybko studząc (dla uniknięcia zwęglenia próbki) dodaje się 15 ml dymiącego kwasu azotowego (1,52). Po zakończeniu burzliwej reakcji uzupełnia się objętość roztworu do 20 ml stężonym HNO_3 (1,42), dodaje 10 ml kwasu nadchlorowego (60 — 70%) i odparowuje kwas azotowy i kwas nadchlorowy na gorącej łaźni piaskowej do objętości około 5 ml. Pozostałość studzi się, rozpuszcza w gorącej wodzie, sączy bez strat do zlewki 400 ml (objętość roztworu około 200 ml), ogrzewa prawie do wrzenia i dodaje około 10 ml wrzącego 10% roztworu chlorku barowego. Z ilości straconego, a następnie odsączonego i wyprażonego, siarczynu barowego oznacza się ilość siarki.

Zawartość kauczuku polisiarczkowego oblicza się analogicznie jak w polimerach zawierających chlor lub azot; wg literatury zawartości siarki w polimerach siarkowych wynoszą: perduren G — 64,0%, perduren H — 48%, tiokol — 80%, tiokol AZ — 80%, tiokol D — 64%, tiokol M — 68%, nowoplas A — 64%.

Lepiej jest oznaczyć siarkę w próbkach surowego wyekstrahowanego acetonem tego samego kauczuku polisiarczkowego, który został zastosowany do produkcji.

Otrzymane tą metodą wyniki dawały błędy zawarte w granicach $\pm 0,5\%$.

5. Oznaczanie elastomerów butadienowo-styrenowych³⁾

Jak podano w artykule o metodach jakościowych, oznaczenie opiera się na rozkładzie i znitrowaniu kopolimerów oraz utlenieniu do kwasów karboksylowych, głównie do kwasu para-nitrobenzoesowego.

Wykonanie oznaczenia

1 g próbki przygotowanej jak wyżej umieszcza się w kolbie na 250 ml z doszklifowaną chłodnicą zwrotną i dodaje 20 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,42). Ogrzewa się lekko dla zapoczątkowania reakcji, po czym odsuwa palnik i po uspokojeniu się gwałtownej reakcji ogrzewa do wrzenia w ciągu 6 godzin. Dodaje się przez chłodnicę 20 ml wody, studzi i zobjętnia 20% roztworem wodorotlenku sodowego (sprawdzając papierkiem lakmusowym) i dodaje jeszcze 1 ml nadmiaru. Roztwór przelewa się bez strat do kolby stożkowej na 500 ml, dodaje 50 ml 4% roztworu nadmanganianu potasowego, miesza i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 5 godzin dodając w przypadku odbarwienia się roztworu dalsze porcje roztworu po 10 ml nadmanganianu potasowego tak długo, aż 5-godzinne ogrzewanie nie spowoduje odbarwienia. Odsąca się dwutlenek manganu przez lejek Büchnera i przemywa osad kilkakrotnie wodą. Przesącza i roztwór z przemywania zakwasza się 3 n kwasem siarkowym wobec papierka Kongo i dodaje kroplami 4% roztwór kwaśnego siarczynu sodowego aż do odbarwienia roztworu. Rozcieńcza się do objętości 300 ml i przenosi do rozdzielacza. Ekstrahuje się trzema porcjami po 100 ml eteru etylowego. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się w rozdzielaczu 10 ml wody, odrzuca się ją i ekstrahuje kwasy organiczne z warstwy eterowej przez wytrąsanie z 25, 12,5 i 12,5 ml 1 n roztworu wodorotlenku sodowego, a w końcu z 15 ml wody destylowanej. Połączone alkaliczne wyciągi zakwasza się 3 n kwasem siarkowym na papierka Kongo i ekstrahuje trzema porcjami po 50 ml eteru. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się przez dwukrotne wytrąsanie z 10 ml wody.

Po przeniesieniu ekstraktu do kolby stożkowej odparowuje się eter, pozostałość suszy w 60° do chwili, gdy strata ciężaru po 30 min suszenia stanie się mniejsza od 2 mg. Osad rozpuszcza się w 25 do 75 ml zobjętnionego wobec fenolofaleiny alkoholu etylowego i miareczkuje 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego używając fenolofaleiny jako wskaźnika.

Procentowa zawartość styrenu w kopolimerach oblicza się ze wzoru:

$$\alpha_{st} = \frac{A \cdot n \cdot 0,104 \cdot 100}{C} \%$$

A — liczba ml roztworu wodorotlenku sodowego zużyta na miareczkowanie wydzielonych kwasów nitrobenzoesowych

n — normalność roztworu wodorotlenku sodowego

C — ciężar próbki

0,104 — ilość gramów styrenu odpowiadająca 1 ml 1 n roztworu wodorotlenku sodowego (przy przeliczeniu na GRS mnożnik wynosi 0,416).

Przeliczenie na kauczuk GRS podane jest w założeniu, że zawiera on 25% styrenu. W przypadkach polimerów butadienowo-styrenowych o innej zawartości styrenu należy odpowiednio zmienić sposób obliczania.

Otrzymano zgodnie z rzeczywistością i powtarzalne wyniki oznaczeń kopolimerów styrenu, przy czym błąd nie przekraczał 2%.

Ponieważ stwierdzono, że i inne kauczuki mogą dawać pewne ilości kwasów organicznych, które w metodzie powyższej są miareczkowane wraz z kwasem p-nitrobenzoesowym, wykonano szereg prób biorąc do oznaczenia różne próbki kauczuków wyekstrahowanych acetonem. Wyniki obliczone wg wzoru przedstawia tablica 2.

6. Oznaczanie poliizobutyleny i kauczuku butylowego.

Oznaczenie opiera się na nierozpuszczalności poliizobutyleny i kauczuku butylowego w stężonym kwasie azotowym.

Wykonanie oznaczenia

1 g drobno pociętej i wyekstrahowanej acetonem próbki ogrzewa się w kolbie pod chłodnicą zwrotną z 20 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,42) przez pół godziny. Dekantuje się ciepły roztwór, przemywa kilkakrotnie zimnym kwasem azotowym (1,42) i następnie wodą przez dekantację. Dodaje amoniaku (1:2) i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu pół godziny, znów dekantuje i kilkakrotnie przemywa wodą destylowaną, suszy nierozpuszczalną część w 100° i waży otrzymany w ten sposób poliizobutylen. Jeżeli w mieszkach występują składniki nierozpuszczalne w kwasie azotowym (np. sadza, grafit lub wypełniacze nieorganiczne), wtedy należy oddzielić część nierozpuszczalną otrzymaną powyższą metodą i po wysuszeniu i zważeniu wyekstrahować z niej poliizobutylen eterem naftowym lub innym odpowiednim rozpuszczalnikiem, a pozostałość zważyć. Zawartość poliizobutyleny oblicza się z różnicy.

Metoda sprawdzona na próbkach czystego poliizobutyleny oraz czystego poliizobutyleny z grafitem dała wyniki z błędem ok. 2%.

7. Oznaczanie ilościowe polimeru butadienowego

Ze względu na brak metody bezpośredniego oznaczania polimerów butadienowych, brak jakichkolwiek charakterystycznych reakcji dotyczących tych polimerów (co wynika zarówno z ich budowy jak i zachowania się pod względem chemicznym), zawartość ich można obliczać jedynie z różnicy uprzednio oznaczony inne składniki gumy.

Zakładając, że polimery butadienu mogą rozkładać się przez ogrzewanie w odpowiednich warunkach z wydzieleniem wolnego butadienu, wykonano szereg prób pirolizy w strumieniu gazu obojętnego w aparacie pozwalającym na regulację temperatury. Zmieniono w próbach zarówno temperaturę jak i czas rozkładu, szybkość azotu lub dwutlenku węgla przepływającego przez aparat. Gazy były absorbowane w roztopionym bezwodniku maleinowym, który absorbuje butadien ilościowo tworząc z nim kwas hydroftalowy.

Próby te nie dały pozytywnych wyników. Otrzymane produkty kondensacji z bezwodnikiem maleinowym nie nadawały się ani do łatwego identyfikowania, ani do oznaczeń ilościowych.

Dyskusja

Ilościowe oznaczenia zawartości poszczególnych kauczuków muszą być poprzedzone całkowitą dokładną analizą jakościową.

Na podstawie danych otrzymanych z jakościowego badania próbki wyekstrahowanej acetonem i wysuszonej przeprowadzamy z oddzielnych odważek odpowiednie oznaczenia ilościowe wg wyżej podanych metod i obliczamy wyniki wprowadzając odpowiednie poprawki zależne od składu, np.

Tablica 2
Oznaczanie kwasów metodą oznaczeń styrenu w próbkach kauczuków nie zawierających polimerów styrenowo-butadienowych

rodzaj kauczuku	styren w %
pale crepe	3,5
smoked sheet's	1,1
SK — 50 cp	0,1
oppanol	0,5
perbunan	2,4
neopren	2,8
tiokol	0,6
polisar N	2,7

uwzględniające obecność polimerów lub innych substancji dających lotne z parą wodną kwasy przez utlenienie kwasem chromowym w metodzie oznaczania kauczuku naturalnego, lub dające kwasy organiczne ekstrahowane eterem w metodzie oznaczania kopolimeru styrenowo-butadienowego.

Metody ilościowe oparte na zawartości charakterystycznych pierwiastków (jak chlor, azot i siarka) dają pewne wyniki i mogą być stosowane z powodzeniem, gdy próbki nie zawierają i pozabawione są domieszek innych związków zawierających wyżej wymienione pierwiastki. Małe ilości takich związków (resztki przyspieszaczy lub przeciwutleniaczy, siarka związana) mogą być nie brane pod uwagę w przypadkach większej ilości polimerów lub gdy nie chodzi o bardzo dokładne oznaczenia małych ilości kauczków. Błędy spowodowane ich obecnością leżą na ogół w granicach błędów oznaczeń. Nie mniej jednak, gdy tylko to jest możliwe, należy ich obecność uwzględnić, np. obecność siarki w wypełniaczach nieorganicznych, obecność dużych ilości zmiękczaczy (chlorowany naftalen) itp.

Należy zaznaczyć, że zawartość pierwiastków charakterystycznych może być również oznaczana za pomocą innych dostępnych w danym laboratorium metod. Np. chlor można oznaczać przez spalenie próbki w piecu w strumieniu tlenu w temperaturze 1200 — 1300° pochłaniając gazy w roztworze siarczanu hydrazyny i następnie w roztworze wodorotlenku sodowego z dodatkiem nadtlenu wodoru dla całkowitego zredukowania wolnego chloru do chlorowodoru, który oznaczany jest następnie w połączonych roztworach zwykłymi metodami.⁷⁾

Polecą takie spalanie próbki w bombie Parra.

Również zupełnie pewne i dokładne wyniki dawać będzie oznaczanie kauczuku butylowego lub poliizobutylenowego metodą bezpośredniego rozpuszczania wyekstrahowanej próbki w stężonym kwasie azotowym, lub rozpuszczania w tymże kwasie po oddzieleniu polimeru z wulkanizatu za pomocą ekstrakcji eterem naftowym⁵⁾.

Jeżeli chodzi natomiast o metody oznaczania kauczuku naturalnego i styrenowego, to wyniki uzyskane tymi metodami wymagają niekiedy dokładniejszej znajomości składu i ostrożności wyciągania wniosków. Są to metody umowne dostosowane do przeciętnego składu gum. Jak podaje literatura kopolimery styrenowe o dużej zawartości styrenu, a również czysty styren nie mogą być w ten sposób analizowane.

Wymiana doświadczeń

Korozja żeliw przez smołopochodne

H. Wołk-Łaniewska

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

669.131.6:620.193.471.12

W badaniach korozji aparatury do ciągłej destylacji smoły, z których jedno sprawozdanie umieszczono już w tymże czasopiśmie (Przem. Chem. 9(32), 486 r. 1953), Centralne Laboratorium Koksochemiczne zajęło się określeniem wpływu jakości żeliwa szarego, z którego odlewa się większość urządzeń, na jego korozję przez oleje smołowe.

Wzięto pod uwagę trzy zwykłe żeliwa szare o różnej wytrzymałości (Zl 14, Zl 18, Zl 26), dwa rodzaje żeliwa modyfikowanego (żelazokrzemem i krzemkiem wapnia), żeliwo sferoidalne, żeliwo zabiłone oraz próbkę żeliwa, z którego zrobiona jest aparatura do ciągłej destylacji smoły pochodzenia zagranicznego.

Z odlanych z powyższych żeliw walców przygotowano próbki stosownie do normy PN/H-04600 „Badania korozji metali. Próby laboratoryjne. Ogólne wytyczne”. Próbki umieszczano kilkakrotnie na przeciąg miesiąca na jednej z półek kolumny do ciągłej destylacji smoły. Ubytek na wadze oczyszczonych dokładnie i odtłuszczonych próbek przeliczano na jednostkę ciężarową szybkości korozji (ubytek grama na metr kwadratowy i dobę).

Wyniki badań, obliczone jako średnie z przeprowadzonych prób, w zestawieniu ze składem chemicznym i obrazem metalograficznym podano w tablicy.

Duże trudności następcza obecność w próbce polimeru butadienu, gdyż zachodzi wtedy potrzeba oznaczenia sumy węglowodorów kauczukowych w próbce. Można to, jak wspomniano na początku, przeprowadzić albo uciążliwą metodą pośrednią z różnicy od 100%, lub też gdy chodzi o przybliżone wyniki metodą bezpośrednią³⁾ polegającą na traktowaniu pozostałości po ekstrakcji alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego, kilkakrotnie stężonym kwasem solnym, odcieniu chlorku wodą, wysuszeniu pozostałości, zważeniu i oznaczeniu w otrzymanym w ten sposób kauczuku popiołu.

Otrzymano 4.VII.54

Краткое изложение

Рассмотрены количественные методы определения синтетических каучуков и натурального каучука. Изложены основы и способ ведения количественных определений отдельных родов каучука в резинах и также продискутированы точность методов и возможности иного ведения анализа в зависимости от рода образца.

Summary

The methods of quantitative determining synthetic and natural rubber have been described. The principles and the means of carrying out quantitative determination of individual types of rubber in rubber compounds have been given and the possibility of altering treatment in dependence of the character of the sample has been discussed.

Literatura

1. PN/C-04229
2. Lunge-Berl, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, Berlin 1934
3. ASTM *Standards on Rubber Products*, Philadelphia 1951
4. Burger V. L., Danalson W. B., Baly J. A., *Am. Soc. Test. Materials Bull.*, 120, 23 (1943); *Rubb. chem. Technol.*, 16, 660 (1943)
5. Parker L. T. C., *India Rubb. J.*, 108, 387 (1945)
6. Łada Z., *Przegl. Chem.*, 7, 3 (1949)
7. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1951
8. Czerwiński W., Pohoska J., *Przem. Chem.*, 10(33), 148 (1954)

Korozja żeliw przez smołopochodne

Rodzaj	Skład chemiczny w procentach					Szybkość korozji g/m ² · doba	Obraz metalograficzny
	C	S	Mn	P	Si		
Zagraniczne	3,39	0,077	0,81	1,29	2,37	5,219	W podłożu eutektyk fosforowy otaczający pola perlitu. Nitki grafitu.
Zl 14	3,49	0,111	0,88	0,20	2,00	6,721	Dużo długich węzyków grafitu na tle podłoża perlitu. Siarczki.
Sferoidalne	3,31	0,010	0,59	0,30	2,64	7,260	Grafit w kuleczkach na tle podłoża perlitu. Gdzieniedzie eutektyk fosforowy.
Zl 18	3,31	0,158	1,20	0,49	1,58	8,436	Grube i dość długie węzyki grafitu na podłożu perlitu. Siarczki. Eutektyk fosforowy.
Zl 26	3,34	0,106	0,75	0,25	1,03	7,376	Krótkie, grube węzyki grafitu na tle perlitu. Niewielkie pola eutektyku fosforowego.
Zabielone	3,38	0,176	0,76	0,17	0,93	9,642	Rozległe przerywane pola cementytu na podłożu perlitu. Gdzieniedzie grafit. Siarczki.
Modyfikowane Fe-Si	2,68	0,074	0,56	0,43	1,86	7,265	Drobne, równomiernie rozłożone nitki grafitu na tle perlitu. Małe pole eutektyku fosforowego.
Modyfikowane Ca-Si	3,28	0,052	0,59	0,35	1,56	6,402	Drobne, równomiernie rozłożone nitki grafitu na tle perlitu. Małe pola eutektyku fosforowego.

nie z powodu dużej ilości cementytu wykazuje słabą odporność na korozję. Badanie mikrograficzne wykazało dość głębokie wżery w miejscach obok pól cementytu, a nie w samym cementycie. Powodem korozji jest prawdopodobnie przede wszystkim duża ilość siarki, a niewielka krzemu i fosforu. Zaznaczyć należy, że wykrywanie węgla w postaci grafitu, a nie cementytu jest uwarunkowane prócz szybkiego stygnięcia również dużą ilością krzemu, a małą siarki i manganu. Przeciwny stosunek, który w danym przypadku wpłynął szkodliwie na korozję, spowodował również wytrącenie się pewnej ilości cementytu obok grafitu.

Większa odporność na korozję badanego żeliwa zagranicznego została stwierdzona nie tylko na podstawie powyższych badań, lecz także w praktyce. Aparatura wykonana z tego żeliwa nie wykazuje tak wielkiej korozji, jak inne urządzenia o tym samym przeznaczeniu. Wprawdzie występują pewne różnice w procesie technologicznym (zobojętnianie smoły), co opisano w komunikacie CLK nr 9 i w wyżej wymienionym artykule, lecz i rodzaj żeliwa nie pozostaje bez znaczenia.

Stosowanie żeliwa fosforowego byłoby więc korzystne, zważywszy i na to, że fosfor powoduje rzadkość surowki, co umożliwia wykonywanie dokładniejszych odlewów.

Kronika

NARADA W SPRAWIE BHP
W MINISTERSTWIE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Dnia 26 lutego r. odbyła się w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego Narada Aktywu Partyjno-Technicznego bhp przy udziale przedstawicieli KC PZPR, Zarz. Gł. ZZPPChem, SNTITP-Chem, CRZZ, naczelników inżynierów centralnych zarządów, naczelników inżynierów oraz starszych inspektorów bhp z zakładów pracy oraz społecznych i technicznych inspektorów pracy.

Narada miała na celu zanalizowanie przebiegu realizacji uchwał Rządu i Partii w zakresie bhp.

Naradę zagał wiceminister Drożdż wygłaszając referat, w którym omówiona została sytuacja na odcinku bezpieczeństwa i higieny w zakładach podległych MPChem w r. 1954.

Wzrost funduszy przyznanych przez państwo na poprawę bezpieczeństwa i higieny pracy obrazuje następujące zestawienie:

Wydano na potrzeby bhp w zakładach w mln zł:

w r. 1952	68
" " 1953	120
" " 1954	153

Ogólny stan bhp uległ pewnej poprawie, lecz niewłaściwe ustosunkowanie się do zagadnień bhp kierownictwa zakładów poniekąd hamuje tę poprawę. W centralnych zarządach i zakładach oddziela się walkę o plan produkcyjny od troski o poprawę warunków pracy. Nie są planowane inwestycje bhp, nie przygotowuje się koniecznej dokumentacji, powierzchownie opracowuje się plany.

Analiza realizacji zamierzeń na odcinku bhp wykazuje, że kredyty wykorzystane zostały w 104,3%. Przekroczenie pla-

nów bhp nie świadczy jednak o prawidłowym ich zrealizowaniu, wskazuje raczej na wzrost wydatków, które nie były planowane. Natomiast nie wykorzystano przyznanych kredytów w Krakowskich Zakładach Sodowych (na budowę szatni i urządzeń wentylacyjnych z powodu trudności przy opracowywaniu dokumentacji technicznej). W Wizowie nie została wykorzystana suma 668 tys. zł na urządzenia odpylające. Przemysł Włókien Sztucznych nie wykonał inwestycji w zakresie urządzeń wentylacyjnych i klimatyzacyjnych.

Jak wykazały wizytacje, zainicjowane przez MPChem wspólnie z Ministerstwem Zdrowia, Ministerstwem Opieki Społecznej i Związkiem Zawodowym Pracowników Przemysłu Chemicznego, nie wszystkie posunięcia w zakresie bhp wymagają odgórnej decyzji i wiele da się zrobić sposobem gospodarczym. Ważna jest w tym wypadku współpraca na odcinku bhp kierownictwa zakładu.

Często jedynie brak zainteresowania ze strony administracji zakładowej powoduje takie zaniedbanie w zakładach przemysłowych jak brak zabezpieczeń sprzęgieł, kół zębatych, motorów elektrycznych, pasów transmisyjnych.

Duże osiągnięcia na odcinku bhp wykazały Zakłady Przemysłu Azotowego w Tarnowie, co jest zasługą ścisłej współpracy zakładowej komórki bhp ze wszystkimi komórkami zakładowymi, radą zakładową i personelem inżynierijno-technicznym.

Wiele zakładów wykazuje zły stan urządzeń higieniczno-sanitarnych, co jest szczególnie karygodne w takich zakładach, jak Fabryka Odczynników Chemicznych i Fabryka w Aniolowie. To samo należy powiedzieć o zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Gumowego i o Za-

kładach Tworzyw Sztucznych w Gliwicach, gdzie budynek o przeznaczeniu sanitarnym został oddany do użytku produkcyjnego.

Zarząd Ministerstwa w sprawie badania stężeń substancji szkodliwych w powietrzu miało na celu względy profilaktyczne. Wszelkie rekonstrukcje z tym związane (jak oddzielne pomieszczenia dla procesów specjalnie szkodliwych, hermetyczna aparatura, wentylacja) muszą być dokonane przez kierownictwo zakładów i personel inżynierjno-techniczny. Nie zostały jednak powołane dla tych celów specjalne komórki w Zakładach Elektrod Węglowych w Raciborzu, w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie, w Zakładach przemysłu nieorganicznego i zakładach produkujących farby i lakiery.

Ministerstwo Zdrowia dołożyło w r. 1954 wiele starań, by zwiększyć opiekę lekarską w zakładach chemicznych. Liczba godzin lekarskich zwiększyła się o 23%, lekarzy-dentystów — o 36,7%, felczerskich — o 200%. Mimo to są jeszcze duże niedociągnięcia, brak jest specjalistów i dobrych lekarzy przemysłowych. Służba zdrowia mało jeszcze uwagi poświęca sprawom profilaktyki i higieny przemysłowej. Dużo winy ponoszą w tym wypadku dyrekcje zakładów, gdyż na przychodnie lekarskiej przydzielane są szczupłe i nieodpowiednie pomieszczenia, brak jest środków lokomocji dla lekarzy.

Referent poruszył jeszcze sprawę odzieży ochronnej. Tabela opracowana przez Ministerstwo jest niewłaściwa i wymaga uzupełnienia przez wzgląd na wprowadzenie nowych produkcji. Jakość odzieży jest przy tym również nieodpowiednia, a gospodarka odzieżą w zakresie jej konserwacji również wiele pozostawia do życzenia (brak pralni, zakładów naprawczych).

W zakresie bhp przeszkolono w r. 1954 70% ogólnego stanu załóg. Największe wyniki należy stwierdzić w Centralnym Zarządzie Przemysłu Włókien Sztucznych i w Centralnym Zarządzie Przemysłu Syntezy Chemicznej. Pod względem jakościowym szkolenie jest jednak jeszcze niewystarczające.

Wypadkowość w roku 1954 zmalała w stosunku do roku 1953 o 3%, co jest niewspółmierne w stosunku do włożonych wysiłków i środków.

Wzrosła jednak ogólna liczba wypadków śmiertelnych — największy wzrost wykazują przy tym zakłady Przemysłu Barwników i Półproduktów.

Często statystyka podciąga wypadki niewłaściwie jako wyniki z brawury pracowników (32%), zdaniem prelegenta wypadki te spowodowane są brakiem nadzoru i niewłaściwymi instrukcjami. Znaczna liczba wypadków śmiertelnych miała miejsce przy transporcie, przewożeniu robotników do pracy i wynikała z braku nadzoru ze strony kierownictwa.

Koncząc referent zaznaczył, że zadania w zakresie bhp będą w ostatnim roku planu 6-letniego realizowane w oparciu o zwiększoną pomoc i siłę mobilizującą organizacji związkowych, które na podstawie dekretu z dn. 10 listopada r. ub. stały się głównym organem w dziedzinie bhp.

Następnie wystąpił przedstawiciel Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego tow. Lewicki, który podkreślił w swym przemówieniu nienależyte wykorzystanie kredytów i konieczność właściwego ustosunkowania się do zagadnień bhp odpowiedzialnych czynników ministerialnych. Konieczne jest zapewnienie inwestycji dla bhp i nadanie im równoległego znaczenia z inwestycyjnymi projektami przemysłowymi.

Zagadnienie szkolenia załóg przedstawia się niekorzystnie na skutek braku wykładowców, przy czym w niektórych przemysłach w ogóle nie ma szkolenia (np. w przemyśle gazów technicznych).

Praca służby zdrowia jest niedostateczna i niewłaściwa (nie stosuje się profilaktyki). Dobrze postawione jest to zagadnienie w Borucie i Rokicie. Na ogół resort zdrowia nie uwzględnił specyficznych potrzeb przemysłu chemicznego.

Zadania Inspektoratu Pracy zostały ostatnio przekazane związkom zawodowym. Referent wyraża nadzieję, że współpraca aparatu związkowego z aktywnym społecznym i aktywnym bhp da pomyślne rezultaty.

Z kolei zabrał głos przedstawiciel SNTITPChem mgr inż. Haber, który zobrazował działalność Stowarzyszenia w zakresie bhp. Dwie konferencje (odbyte w r. 1952 i 1953) wytyczyły dla Stowarzyszenia następujące kierunki pracy w dziedzinie bhp:

1. Szeroka i masowa propaganda zagadnień ochrony pracy.
2. Współpraca inżynierów i techników z instytucjami naukowymi ochrony pracy i medycyny pracy.
3. Organizowanie narad roboczych w zakresie wentylacji.

4. Zapewnienie właściwego poziomu instruktażu nowoprzyjętym robotnikom i systematyczne szkolenie personelu inżynierjno-technicznego w zakresie bhp.
5. Współpraca kół zakładowych z działami inwestycyjnymi zakładów pracy przy opracowywaniu projektów inwestycyjnych pod kątem bhp.

W połowie września r. 1954 została rozesłana przez Zarząd Główny ankietą w sprawie współdziału członków Stowarzyszenia w akcji bhp. W listopadzie r. 1954 zostały przeprowadzone przez członków Zarządu Oddziału Warszawskiego lustracje kół zakładowych z punktu widzenia bhp.

Zarząd Główny planuje urządzenie w r. 1955 konferencji szkoleniowej połączonej z wystawą (prawdopodobnie we Wrocławiu) i zorganizowanie kursu korespondencyjnego w zakresie bhp dla 1 000 uczestników z oddziałów wojewódzkich i kół zakładowych.

W ożywionej dyskusji zwrócono uwagę na szereg podstawowych zagadnień na odcinku bhp w chemicznych zakładach przemysłowych.

Poruszony został przede wszystkim brak decyzji ze strony kierownictwa zakładowego w sprawie zawieszenia produkcji oddziałów specjalnie zaniedbanych pod względem bhp. (Zakłady Azotowe im. Findera w Chorzowie) i przeniesienia niektórych szkodliwych produkcji do innych zakładów (Jaworzno, Rudniki).

Dosyć mocno była krytykowana przez dyskutantów praca biur projektowych. Biura projektowe nie doceniają na ogół zagadnień bhp i nie uwzględniają nieraz podstawowych potrzeb w tym zakresie. Dokumentacja nie jest wykonywana na czas i często komórka bhp przy zakładzie otrzymuje ją dopiero po zakończeniu inwestycji, kiedy wszelka interwencja jest już spóźniona (Jeleniogórskie Zakłady Włókien Sztucznych). Nowe inwestycje bez odpowiedniej dokumentacji zostały również przekazane do ruchu w Krakowskich Zakładach Sodowych. W dyskusji poruszona została poza tym sprawa trudności przy odbiorze zbiorników wysokociśnieniowych, gdyż nie było instytucji, która mogłaby tę sprawę załatwić. Należy również podkreślić, że urządzenia klimatyzacyjne i wentylacyjne w Chodakowskich Zakładach Włókien Sztucznych i w zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Farmaceutycznego również były wykonane bez odpowiedniej dokumentacji przez projektantów nie na poziomie.

Bardzo ważna dla osiągnięć na odcinku bhp jest współpraca Głównego Mechanika, działów inwestycji i budownictwa z komórką bhp.

W Zakładach Przemysłu Gumowego w Dębicy częściowo na skutek braku takiej współpracy nie ma urządzeń dźwigowych i praca jest dosyć uciążliwa.

Opóźnienia prac inwestycyjnych w zakresie bhp powodowane są przy tym często trudnościami przy zakupie potrzebnych materiałów.

W dyskusji poruszona została również sprawa niewłaściwie postawionego szkolenia, niski jego poziom (Chorzów) i chaotyczny sposób prowadzenia (Kędzierzyn).

Przedstawiciel Zakładów w Oświęcimiu omówił m. in. również sprawę zatwierdzenia instrukcji obsługi urządzeń elektrycznych. Nie zatwierdził tych instrukcji Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej i również Ministerstwo Przemysłu Chemicznego.

Duże niedociągnięcia na odcinku bhp wykazuje służba zdrowia, narzekano więc na brak stałego lekarza, brak regularnych badań profilaktycznych, brak odpowiednio urządzonych ambulatoriów, sanitarek, małą ilość godzin lekarskich, nienależyte przygotowanie kadr lekarskich.

Brak odpowiednich urządzeń higieniczno-sanitarnych stwierdzono m. in. w Oświęcimiu, gdzie należy wykończyć łaźnię i nie ma oddzielnych szatni dla mężczyzn i kobiet. W Kędzierzynie nie ma urządzeń higieniczno-sanitarnych a w fabryce „Rygawar” — oddzielnego pomieszczenia dla spożywania posiłków.

W wielu zakładach brak jest odpowiedniego zabezpieczenia urządzeń i maszyn, np. w „Rygawarze”, gdzie instalacje elektryczne są w dużym stopniu zniszczone i często prowizoryczne.

Jak wynika z dyskusji, w wielu zakładach jest niewłaściwie postawiona sprawa odzieży ochronnej. Niewystarczająca jest jej jakość i ilość (Gdańska Fabryka Kwasu Siarkowego, Wizów). Nienależyte jest również postawiona sprawa gospodarki odzieżą ochronną — brak jest zakładów naprawczych, pralni. Należy wspomnieć, że w „Borucie” dzięki współpracy

Rady Zakładowej i PZPR są duże osiągnięcia na tym odcinku.

Przydziały środków do mycia są często niewystarczające, szczególnie w fabrykach przemysłu gumowego, jak „Rygawar” i Zakłady w Dębicy.

Duże znaczenie dla osiągnięć na odcinku bhp ma współpraca personelu inżynieryjno-technicznego. W Zakładach „Boruta” opracowany np. został plan poprawy warunków bhp przez personel inżynieryjno-techniczny na sumę 32 mln złotych. Niewłaściwy natomiast stosunek do spraw bhp ze strony personelu inżynieryjno-technicznego ma miejsce w Krakowskich Zakładach Sodowych. Za taki stan rzeczy ponosi tam winę kierownictwo, gdyż nie potrafi odpowiednio wpłynąć na personel inżynieryjno-techniczny.

Przedstawiciel Ministerstwa Zdrowia stwierdza, że niedociągnięcia w pracy służby zdrowia spowodowane są brakiem kwalifikacji personelu lekarskiego dla specyficznych warunków

przemysłu chemicznego. Zlecone zostało szkolenie personelu Instytutowi Medycyny Pracy w Łodzi, wydano specjalne instrukcje w sprawie profilaktyki, która będzie propagowana na odprawach odczytach itp. Ministerstwo Zdrowia dąży przy tym do rejonizacji i stabilizacji lekarzy dla zapoznania ich ze specyfiką zakładu.

Podsumowania obrad dokonał wiceminister Drożdż, który m. in. powiedział, że wkład personelu inżynieryjno-technicznego do zagadnień bhp był w roku 1954 niewystarczający. W związku z tym należy w roku 1955 wyciągnąć wnioski z uchwał III Plenum, poddać stan bhp w zakładach właściwej ocenie i na podstawie konkretnych wniosków z tej oceny stan bhp poprawić.

W tym celu zaleca Ministerstwo zwołanie specjalnych narad aktywu inżynieryjno-technicznego do dn. 20.III w centralnych zarządach i zakładach pracy, a do dn. 1.IV — narad załóg w poszczególnych oddziałach.

Z półki księgarskiej

„Kalendarz Chemiczny”. Część I ogólna — PWT Warszawa 1954 r. (stron 1823)

Drugie powojenne wydanie *Kalendarza Chemicznego* przedstawia pierwsze na większą skalę wydawnictwo tego typu w języku polskim.

Część I, która ukazała się przed paru miesiącami na półkach księgarskich obejmuje następujące działy:

I Informacyjny z rozdziałami: Struktura organizacyjna przemysłu chemicznego, szkolnictwo średnie i wyższe, piśmiennictwo, klasyfikacja dziesiętna.

II Ogólny z rozdziałami: wielkości i jednostki, tablice i wzory matematyczne, główne stałe i wzory fizyczne, własności mechaniczno-termiczne, własności dynamiczne, własności optyczne i elektryczne, dane pomocnicze w technice pomiarowej.

III Fizyko-chemiczny z rozdziałami: budowa materii, własności materii w różnych stanach skupienia, termodynamika chemiczna, elektrochemia, koloidy.

IV Związki nieorganiczne.

V Związki organiczne.

VI Dział analityczny.

W porównaniu z wydaniem poprzednim z r. 1950 wszystkie te działy w nowym wydaniu zostały kilkakrotnie powiększone (ogólna liczba stron wzrosła przeszło dwukrotnie przy znacznie większym formacie). Wprowadzono cały szereg nowych, bardzo istotnych tablic i wykresów, jak np. tablice rozpuszczalności ciał stałych i cieczy w wodzie, gęstości roztworów wielu substancji, wykresy izoterm i izobar układów dwuskładnikowych, tablice współczynników załamania światła, momentów dipolowych, liczne tablice dotyczące własności fizycznych roztworów i w. in. Inne tablice zostały znacznie rozszerzone tak co do swej treści, jak i co do liczby objętych nimi substancji (przede wszystkim tablica własności związków organicznych). Rozszerzono też wydatnie tekst słowny, zwłaszcza w dziale informacyjnym i analitycznym.

W tak odnowionej postaci *Kalendarz Chemiczny* stanowi cenny informator mogący oddać duże usługi chemikom pracującym zarówno na polu naukowym, jak i w przemyśle. Pod tym względem można go śmiało postawić obok podobnych wydawnictw zagranicznych, jak dawny *Chemiker Kalendar*, radziecki *Sprawocznik chemika*, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* D'Ansa i Laxa z r. 1943 lub amerykański *Handbook of Chemistry and Physics* pod redakcją Ch. D. Hodgmana.

Nie jest jednak *Kalendarz* wolny również i od poważnych niedociągnięć dotyczących zarówno ogólnego charakteru niektórych działów, jakoteż braku tych czy innych danych liczbowych. W końcowych ustępach przedmowy wydawcy wyraźnie zaznaczają, że *Kalendarz Chemiczny* nie jest wyczerpującą encyklopedią. Moim zdaniem zupełnie słusznie, nie powinien nią być. Niestety, nie wszyscy autorzy trzymali się tej zasady w swych opracowaniach. Dotyczy to w pierwszym rzędzie działu analitycznego, dalej rozdziału o koloidach (3,5), rozdziału o własnościach pierwiastków (4,1,3) i niektórych innych. Ustępy te byłyby raczej na miejscu w podręczniku chemii ogólnej czy analitycznej. Celem *Kalendarza* w moim rozumieniu nie jest poucze-

nie czytelnika, lecz przede wszystkim pomoc w pracy przez odciążenie jego pamięci dzięki zawartym w nim tablicom danych liczbowych czy wzorów matematycznych. Natomiast dla uzupełnienia czy też odświeżenia swych wiadomości fachowych chemik sięgnie nie do kalendarza, lecz do odpowiedniego podręcznika czy też dzieła specjalnego.

Zgodnie z takim poglądem na znaczenie wydawnictw omawianego typu uważam wbrew twierdzeniu zawartemu w przedmowie, że tekst słowny mógłby być jeszcze bardziej ograniczony, co pozwoliłoby na rozszerzenie jego kosztem materiału tabelarycznego. Dotyczy to tablic 4.2.2 (własności związków nieorganicznych), a przede wszystkim 5.4.2 (własności związków organicznych). Tablice te zawierają odpowiednio ok. 2000 i przeszło 3000 pozycji. Odnosne liczby dla podobnych wydawnictw zagranicznych są znacznie wyższe, a mianowicie: *Sprawocznik Chemika* 2750 i 8000, *Handbook* Hodgmana ok. 3500 i ok. 10000 (w tym co prawda wiele synonimów); ostatnie wydawnictwo posiada też osobną tablicę własności połączeń metalo-organicznych (ponad 600 pozycji), które to związki w *Kalendarzu* uwzględnione są w stopniu bardzo nieznaczny. Jedynie *Taschenbuch* D'Ansa i Laxa wykazuje w odpowiednich tablicach równą lub nawet mniejszą liczbę pozycji (ok. 1300 i ok. 3100).

Poza uzupełnieniem tablic 4.2.2 i 5.4.2 uważam za niezbędne włączenie do *Kalendarza* tablic następujących:

— 1) W dziale 2,4 tablicy gęstości pary nasyconej wody w różnych temperaturach (na podobieństwo tabl. 2.4.1.4 dla innych substancji), 2) w dziale 3.1 tablicy długości fal widm rentgenowskich pierwiastków, 3) tablicy promieni atomowych i jonowych, 4) tablicy długości wiązań międzycząsteczkowych, 5) w dziale 3.2 danych dotyczących własności magnetycznych substancji oraz 6) tablicy symboli grup przestrzennych struktur kryształicznych; w tablicy 3.2.3.2 (charakterystyka ważniejszych typów struktur) uwzględniono tych typów stanowczo za mało, zwłaszcza gdy idzie o związki.

Obok tych braków natury zasadniczej można też stwierdzić szereg usterek drobniejszych. Do najważniejszych spośród nich należą:

1. Tablica 2.7.5 (str. 310) stanowi literalne powtórzenie tablicy 2.4.5.1.4 (str. 238).

2. Rozdział 6.6.2 wraz z należącymi doń rysunkami 6.6.1 i 6.6.2 treścią całkiem odpowiada rozdziałowi 3.1.8 z rys. 3.1.1 i 3.1.2.

3. Bardzo niekompletnie i mało przejrzyste zestawione są dane dotyczące roztworów buforowych (str. 1709).

4. Na początku działu 3.2 (str. 360) zamiast „Prawo Charlesa i Gay-Lussaca” winno być „Prawo Boyle’a i Mariotte’a”.

5. Na karcie tytułowej działu 4 opuszczono tytuł i spis rzeczy. Spotyka się też sporo błędów drukarskich nie omówionych w załączonym erracie.

Szata zewnętrzna *Kalendarza* przedstawia się bardzo korzystnie. Opinię o *Kalendarzu Chemicznym* jako całości można będzie wypowiedzieć dopiero po ukazaniu się części II. Już obecnie jednak należy stwierdzić, że stanowi on poważną pozycję w naszym piśmiennictwie chemicznym i zasługuje na jak najszerze rozpowszechnienie.

E. J.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROTECHNIKA, KATALIZA

148 G 541.128.3 25 — 5,55
Engell H. J.: **Kataliza kontaktowa a równowaga.** „Kontaktkatalyse und Gleichgewicht. „Z. anorg. Chem. t. 276 Nr 1/2, maj 54, s. 57; B5, 14,5 str., 5 wykr., 18 poz. bibl. — Ustalenie się równowagi w układzie heterogenicznym gaz-ciało stałe zależy od przemian w fazie stałej. Mogą one mieć charakter elektronowy (chemosorpcja) lub jonowy (wbudowa do sieci przestrzennej). Równowaga ta może być również zależna od reakcji w fazie gazowej. Część praktyczna obejmuje badanie utleniania CO na kontakcie $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$.

149 G 541.123.28:546.264 25 — 5,55
Kisziniewskij M. Ch.: **O teoretycznej pracy Danckwerta z dziedziny absorpcji.** „O teoreticzeskoj robotie Dankwertca w oblasti absorpcji“. Z. prikl. Chim., t. 27, Nr 4, kw. 54, s. 382; B5, 0,5 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Na podstawie wyników badań nad kinetyką pochłaniania CO_2 przez roztwór Na_2CO_3 wyjaśniono kinetykę mechanizmu procesów absorpcyjnych. Stwierdzono, że ilościowa teoria Danckwerta oparta na molekularno-dyfuzyjnym przenoszeniu substancji w czasie odnawiania warstwy powierzchniowej jest niezgodna z danymi doświadczalnymi. Wychodząc z założenia o przechodzeniu substancji z powierzchni w głąb cieczy zgodnie z prawem izotropowej turbulentnej dyfuzji wprowadzono wzór potwierdzony doświadczalnie.

150 G 541.23 25 — 5,55
Wichers E.: **Sprawozdanie Komisji Ciężarów Atomowych Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego.** „Report of the Committee on Atomic Weights of the American Chemical Society. „J. Amer. chem. Soc., t. 76, Nr 8, kw. 54, s. 2033; A4, 3 str., 1 tabl., 14 poz. bibl. — Podano ostatnio oznaczone i poprawione ciężary atomowe dla dziewięciu pierwiastków, przyjęte przez Międzynarodową Unię Chemiczną w Sztokholmie w lipcu 1953 r.: C — 12,011; Au — 197,0; Ir — 192,2; Mn — 54,94; Ru — 101,1; Na — 22,991; Ta — 180,95; Tb — 158,93; Th — 232,05; Tm — 168,94. Omówiono wykonane pomiary ciężarów atomowych i względy przemawiające za przyjęciem powyższych wartości.

151 G 541.132 25 — 5,55
Guttmann V., Lindquist I.: **Jonotropia jako podstawowa reakcja przy procesach kwasów i zasad.** „Die Ionotropie als Fundamentalreaktion bei Säure-Basen Vorgängen“. Z. phys. Chem., t. 203, Nr 3/4, sierp. 54, s. 250; B5, 11,5 str., 27 poz. bibl. — Omówiono zasady jonotropii jako podstawowej reakcji pomiędzy kwasami i zasadami w jonizujących rozpuszczalnikach. Według tej teorii układy rozpuszczalnikowe podzielić można na układy kationotropowe i anionotropowe. W układzie kationotropowym kwas oddaje kationy, a zasada je przyjmuje; a w układzie anionotropowym kwas przyjmuje aniony a zasada je oddaje. Stwierdzono zgodność teorii jonotropii z istniejącymi teoriami kwasów i zasad.

152 W 547.592.1.09:542.952.1:542.973:547.514.514.07 25 — 5,55
Tuszczenko W. W., Pietrowa N. W. (Leningr. Gosud. Uniw.): **Izomeryzacja metylocykloheksanu na katalizatorze glinokrzemianowym.** „Izomierizacija metilciklogieksana na alumokriemniem katalizatorie“. Z. obszcz. Chim., t. 24, Nr 9, wrzes. 54, s. 1594; B5, 3 str., 2 tabl., 11 poz. bibl. — Badano izomeryzację metylocykloheksanu na naturalnym katalizatorze glinokrzemianowym, w temperaturze 245–250°C. Stwierdzono, że w wyżej podanych warunkach metylocykloheksan izomeryzuje, z utworzeniem pochodnych cykloheptanu. W mniejszych ilościach powstają w reakcji pochodne cykloheksanu.

153 W 542.973.6:541.127.1:547.592.2.09 25 — 5,55
Topczijewa K. W., Bałłod A. P., Pacewicz I. W. (Inst. niefti Akad. Nauk SSSR, Mosk. gosud. uniw. im. M. W. Łomonosowa): **Reakcja cykloheksenu na katalizatorach glinokrzemianowych z różnymi zawartościami Al_2O_3 i SiO_2 w warunkach, wykluczających kraking.** Selekttywne zatrucie jonami Na. „Priewraszczenie ciklogieksiena na alumosilikatnych katalizatorach s razlicznym sodierżaniem Al_2O_3 i SiO_2 w usłowjach, iskluczajuszczich krieking. Izbratielnoje otrawlenie ionami Na.“ Izw. Akad. Nauk SSSR. Otd. chim. Nauk, Nr 3, maj-czerw. 54, str. 478; B5, 5,5 str., 5 wykr., 3 tabl., 18 poz. bibl. — Badano kinetykę 3-ch jednocześnie zachodzących reakcji 1 — polimeryzacji, 2 — podziału wodoru i 3 — izomeryzacji w warunkach wykluczających kraking. Stwierdzono, że wym. reakcje zachodzą na miejscach aktywnych dwóch typów. Reakcja 2 zachodzi jedynie na „kwasowych“ aktywnych miejscach glinokrzemianów; adsorpcja jonów Na zatrzuwa kontakt. Reakcja 3 zachodzi także na „kwasowych“ aktywnych miejscach glinokrzemianów oraz tlenku glinu.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

154 G 546.623-31:661.183.7 25 — 5,55
Miesseirów K. G.: **Ilościowe oznaczanie glinu w silikażelu aktywowanym tlenkiem glinu.** „Koliczestwiennoje opriedielenie aluminja w silikagiele aktiwirowanom okisju aluminja.“ Z. prikl. Chim., t. 27, Nr 6, czerw. 54, s. 677; B5, 3,5 str., 4 tabl., 5 poz. bibl. — Metoda oznaczania Al w silikażelu aktywowanym Al_2O_3 polega na ekstrakcji chemicznie związanego glinu przy pomocy normalnego roztworu HCl na zimno i następnie na oznaczeniu go w wyciągu jedną z znanych metod. W razie obecności wolnego Al_2O_3 w próbce konieczne jest ogrzewanie jej do wrzenia z 1 n HCl.

155 G 543.37:546.21 25 — 5,55
Ovenston T. C. J., Watson J. H. E.: **Spektrofotometryczne oznaczanie małych ilości tlenu w wodach.** „The spectrophotometric determination of small amounts of oxygen in waters.“ Analyst, t. 79, Nr 939, czerw. 54, s. 383; B5, 5 str., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Metoda oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie (w granicach stężeń od 0,001 do 0,1 ml/litr) z dużą dokładnością. Sposób ten jest ulepszeniem metod Bairstowa, Francis'a i Wyatt'a.

156 W 547.422.22/23.04:545.82 25 — 5,55
Baumel I. M. (U. S. Naval Engineering Experiment Station, Annapolis, Md): **Oznaczanie glikolu 1,2-propylenowego w glikolu etylenowym.** „Determination of 1,2-propylene glycol in ethylene glycol.“ Anal. Chem., t. 26, Nr 5, maj 54, s. 930; A4, 1,5 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Metoda polega na utlenieniu glikoli do odpowiednich aldehydów za pomocą kwasu nadjodowego, oddestylowaniu aldehydu octowego (przechodzącego na początku destylacji) i oznaczeniu absorpcji destylatu przy 277 mμ. W tym obszarze długości fali aldehyd octowy wykazuje silną absorpcję podczas gdy aldehyd mrówkowy jest praktycznie przezroczysty. W próbkach, zawierających 3 do 20% glikolu propylenowego, błąd nie przekraczał 0,2%.

157 W 545.84:547.943.04 25 — 5,55
Mc Elheny G. C., De La Mater G., Rands R. D. (Millinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo.): **Chromatograficzne oznaczanie kodeiny w opium i innych złożonych mieszaninach.** „Chromatographic determination of codeine in opium and other complex mixtures.“ Anal. Chem., t. 26, Nr 5, maj 54, s. 819; A4, 4,5 str., 2 rys., 3 wykr., 5 tabl., 10 poz. bibl. — Opium ekstrahuje się nasyconym roztworem octanu sodowego. Z wyciągu octowego ekstrahuje się alkaloidy benzenem i rozdziela na kolumnie z tlenkiem glinowym. Do rozwinięcia chromatogramu stosuje się mieszaninę izopropanolu, chloroformu i benzenu. W odcieku z kolumny oznacza się kodeinę przez potencjometryczne miareczkowanie kwasem. Uzyskano bardzo dobre oddzielenie kodeiny od innych alkaloi-

dów. Podano również sposoby ekstrakcji kodeiny z próbek ciekłych i tabletek.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

A) Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

158 G 661.97 25 — 5,55
Lewis W. R., Gilliland E. R.: **Otrzymywanie czystego dwutlenku węgla (Pat. amer. 2.665.971):** „Production of pure carbon dioxide (USP, 2,665,971).” Off. Gaz., t. 678, Nr 1, 12, stycz. 54, s. 521. (Wyciąg patentu). Materiał zawierający pierwiastek węgiel (I) styka się w obszarze reakcyjnym ze stałym, dobrze rozdrobnionym tlenkiem ciężkiego metalu (np. Fe_2O_3 , V_2O_5 , SnO_2) w stanie fluidyzacji, podtrzymywanym przez strumień CO_2 . W temperaturze 500 — 1200°C (I) utlenia się do CO_2 a tlenek metalu redukuje się do niższego stopnia utlenienia. U góry komory reakcyjnej odbiera się czysty CO_2 , a mieszaninę wyższych i niższych tlenków metalu po regeneracji w przestrzeni utleniania zawraca się z powrotem do przestrzeni reakcyjnej.

159 G 661.322.2 25 — 5,55
Covernale L. J.: **Otrzymywanie nadtlenu sodu. Pat. amer. 2.671.010:** „Sodium peroxide manufacture. (USP 2,671,010).” Off. Gaz. t. 680, Nr 1, 2 marz. 54, s. 218: (Wyciąg patentu). — Na obracający się bęben ogrzany do temperatury od 450° do 575°C wylewa się warstewkę stopionego sodu nie grubszą niż 1 mm. Na bęben skierowany jest strumień gorącego powietrza, powodujący całkowite utlenienie warstewki sodu do nadtlenu w ciągu 15 minut. Produkt gotowy zeskrobuje się z bębna.

160 G 661.872.29:666.163.37 25 — 5,55
Stephens R. A.: **Proces otrzymywania preparatów tlenku żelazowego dla celów polerowania. (Pat. amer. 2.653.081):** „Process for producing ferric oxide composition of polishing grade (USP 2,653,081). Off. Gaz. t. 674, Nr 4, 22 wrześ. 53, s. 1027 (Wyciąg patentu). — Produkcja różu polerskiego z masy złożonej z tlenku żelazawo-żelazowego, zawierającej małą ilość substancji organicznych. Proces polega na redukcji związków organicznych przez żelazo w kwaśnym roztworze, w temperaturach pomiędzy 500 — 900°C, dzięki czemu otrzymuje się tlenek żelaza o dobrych właściwościach ściernych. Po zmieleniu tego surowego tlenku, poddaje się go flotacji, wskutek czego zmniejsza się zawartość zanieczyszczeń organicznych do poniżej 0,15%.

161 G 661.871.16:621.352.32 25 — 5,55
Mueller W., Kircher H.: **Otrzymywanie dwutlenku manganu służącego do celów depolaryzacji w suchych ogniach. „Production of a manganese dioxide for use as depolarizer in dry cells (USP 2,667,405).” Off. Gaz., t. 678, Nr 4, 26 stycz. 54, s. 1049; (Wyciąg patentu). Otrzymywanie alfa dwutlenku manganu drogą ogrzewania tlenku manganu (np. bezpostaciowego i gamma dwutlenku manganu) z nieorganicznym kwasem o stężeniu około 50 — 100% do temperatury około 70 do 120°C przez około 1/2 do 1 godziny.**

162 G 661.68 25 — 5,55
Wolter F. J.: **Proces otrzymywania zolu krzemionkowego (Pat. amer. 2.671.056):** „Process of preparing a silica zol (USP 2,671,056).” Off. Gaz., t. 680, Nr 1, 2, marz. 54, s. 228; (Wyciąg patentu). Opatentowano część procesu otrzymywania zolu krzemionkowego. Wodny roztwór krzemianu sodu o stosunku $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = R$ od 1 : 1 do 3,9 : 1 i zawartości SiO_2 mniejszej niż $\frac{7}{3,25} R$ przepuszcza się przez kationit amonowy. Roztwór oddziela się od kationitu, część ogrzewa do temperatury wyższej niż 60°C i nie przerywając ogrzewania dodaje drugą porcję roztworu. W czasie ogrzewania utrzymuje się pH roztworu wyższe niż 7,5 przez dodawanie wodorotlenków alkaliów lub amonu.

163 G 661.872.2 25 — 5,55
Noponen G. E.: **Czerwony tlenek żelaza o wysokiej czystości barwy i proces jego otrzymywania. (Pat. amer. 2.665.193).** „Red iron oxide of high color purity and process of making same

(USP 2,665,193).” Off. Gaz., t. 678, Nr 1, 5, stycz. 54, s. 237. (Wyciąg patentu). — Czerwony pigment, złożony głównie z okrągłych cząstek tlenku żelaza otrzymuje się przez utworzenie wodnej zawiesiny tlenku żelazowego w obecności nadmiaru nieprzereagowanej soli żelazowej jednowartościowego anionu. Zawiesinę ogrzewa się tak długo, dopóki kolor pigmentu nie przestanie ulegać zmianom przy dalszym ogrzewaniu.

164 C 661.862.22 25 — 5,55
Porter J. L.: **Proces otrzymywania tlenku glinu. (Pat. amer. 2.688.751).** „Process for production of alumina (USP 2,688,751).” Off. Gaz. t. 679, Nr 2, luty 54, s. 442 (Wyciąg patentu). — Ekstrakcja Al_2O_3 z rud aluminowych, zawierających mieszaninę trój- i monowodnianu Al_2O_3 , przez trawienie alkalizującym glinianem. Ekstrahuje się tą drogą całość trójwodoru i część monowodnianu. Dla zapobieżenia przejściu rozpuszczalnego Al_2O_3 w nierozpuszczalny monowodnian Al_2O_3 — rudę praży się przed trawieniem aż do osiągnięcia strat na wadze rudy 2 — 5%.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

C) Masy plastyczne, Guma

165 W 679.562.33:p.678.632:66.095.13/14 60 — 5,55
Harris T. G., Horning R. H., Neville H. A. (Lehigh Univ., Bethlehem, Pa.): **Modyfikowane żywice fenolowoformaldehydowe. Modyfikowanie za pomocą związków 1,2-epoksy. „Modified phenol-formaldehyde resins. Modification by 1,2 epoxides.” Mod. Plastics, t. 31, Nr 4, grud. 53, s. 136 — 140, 220 — 223; A4, 4 str., 3 wykr., 4 tabl., 17 poz. bibl. — Zbadano reakcję i produkty modyfikowania rezolowych żywic fenolowych za pomocą różnych związków epoksy. Reaguje grupa fenolowa z wytworzeniem odpowiednich eterów. W miarę eteryfikacji zanikają własności termoutwardzalne tych żywic. Estryfikacja grup metylolowych za pomocą bezwodnika octowego daje produkty, które posiadają własności zmiekczaczy dla mas celulozowych. Zestawiono własności żywic (twardość wg Rockwella i czas żelowania w zależności od warunków otrzymywania żywicy i stopnia modyfikacji.**

166 W 679.577.2:p.678.675:p.678.012.5:541.18.043.2 60 — 5,55
Bresler S. Je., Korszak W. W., Pawłowa S. A., Finogenow P. A. (Instytut wysokomolekularnych sojedinenij i Instytut organicznej chemii AN SSSR): **Doświadczalne zbadanie funkcji rozdziału poliamidów wg ciężarów cząsteczkowych metodą sedimentacji w ultracentryfudze. Komunikat 1. Znaleźnienie funkcji rozdziału polimerów wg stałych sedimentacji.** „Eksperymentalne issledowanie funkcji raspredielenia poliamidów po molekularnym wiesam miedotom siedimentacji w ultracentrifugie. Soobszczenie I. Nachozhdenie funkcji raspredielenia poliamidow po konstantam siedimentacji.” Izv. Ak. Nauk, SSSR, Otd. Chim. Nauk, Nr 2, marz.-kw. 54, s. 344; B5, 9,5 str. 3 tabl., 5 wykr., 4 poz. bibl. — Opracowano metodę badania funkcji rozdziału poliamidów wg stałych sedimentacji, polegającą na frakcjonowaniu strącaniu polimeru i badaniu każdej frakcji oddzielnie na ultracentryfudze i metodą dyfuzji. W odróżnieniu od dotychczasowych prac innych autorów nie stosuje się przy tym żadnych dowolnych założeń. Badania prowadzono na czterech poliamidach o różnym ciężarze cząsteczkowym. Stałe sedimentacji poliamidu rozpuszczonego w metanolu oznaczono w ultracentryfudze Svedberga. Frakcyjne krzywe rozdziału otrzymuje się przez wykluczenie wpływu dyfuzji na rozszerzenie granicy sedimentującej frakcji. Po wprowadzeniu poprawki na wpływ niejednorodności siły odśrodkowej, krzywe rozdziału frakcji zbliżają się do krzywych Caussa co b. upraszcza wyliczenia. Przez zsumowanie krzywych frakcyjnych otrzymujemy ogólną funkcję rozdziału dla danego polimeru.

167 W 668.395:p.678.5/8:p.678.026:669 60 — 5,55
Epstein G. (North American Aviation, Inc. Downey Calif): **Postępy w dziedzinie klejów. Łączenie metalu z metalem. „Adhesives advance. Metal — to — metal bonding.”** Mod. Plastics., t. 31, Nr 4, grud. 53, s. 93—96, 202, 205—206; A4, 5 str., 9 fot. — Omówiono zalety stosowania klejów (w porównaniu z innymi sposobami łączenia metali, jak lutowanie, nitowanie, spawanie): 1) równomierny rozkład naprężeń

2) działanie uszczelniające kleju, 3) gładkość powierzchni, 4) lżejsza konstrukcja, 5) niższa cena, 6) możliwość izolacji termicznej i elektrycznej. Podano teoretyczne podstawy klejenia — wpływ sił kohezji i adhezji. Omówiono wpływ rodzaju metalu, wymiarów i rodzaju połączenia, warunków powierzchni metalu oraz współczynników rozszerzalności metalu i kleju na wytrzymałość złączy. Podano główne typy używanych klejów i warunki ich stosowania (redoks, silikony, żywice furanowe i epoksy, poliuretany.) —

168 W 679.562.496.004.14:p.678.632.496.629.123.6 60 — 5,55
Nelson J. D. (General Electric Co.): **Piankowa żywica fenolowa w lotniskowcach.** „Phenolic foam in aircraft carriers.” *Mod. Plastics* t. 31, Nr 4, grud. 53, s. 103; A4, 1 str., 2 fot. — Podano własności i zastosowanie piankowej żywicy fenolowej. Żywica fenolowa wymieszana z kwasnym węglanem sodu po dodaniu kwaśnego katalizatora — spienia się. 300-krotnie zwiększa objętość i wypełnia formę. Hartowanie następuje w ciągu 2—3 minut. Zastosowanie — w okrętownictwie i lotnictwie, jako izolacja akustyczna i ciepła. —

169 W 679.562.33:p.678.632.0.21-9:547.431.2 60 — 5,55
Harris T. G. (Chemtan Co., Nashua, N. H.), Frisone G. J. (Atlas Powder Co., Wilmington, Del.), Neville H. A. (Lehigh University, Bethlehem, Pa.): **Modyfikowane żywice fenolowe — formaldehydowe. II. Modyfikowanie za pomocą epichlorohydryny.** „Modified phenolformaldehyde resins. II. Modification by epichlorohydrin.” *Mod. Plastics*, t. 31, Nr 6, luty 54, s. 146—150, 226; A4, 3,5, 2 wykry., 3 tabl., 15 poz. bibl. — Omówiono modyfikowanie rezolowych żywic fenolowych za pomocą epichlorohydryny. Reakcja zachodzi między grupą — ONa rezolu, a chlorem epichlorohydryny z zachowaniem grupy epoksy i jednoczesnym spadkiem pH oraz równolegle, między grupą — OH a grupą epoksy. Własności żywic zmieniają się wraz z ze stopniem modyfikacji. Służą one do wyrobu żywic lanych, które są znacznie odporniejsze na ługi, są jaśniejsze i mniej kruche od żywic nie modyfikowanych. Otrzymane w ten sposób żywice modyfikowano dalej kwasami, aminami, fenolami — pobeżnie omówiono te reakcje oraz własności produktów. —

170 Ł 677.46:677.47:537.242 34 — 5,55
Medley J. A.: **Rozkładanie naelektryzowanych włókien i przędzy.** „The discharge of electrified textiles.” *J. Textile inst.*, t. 45, Nr 2, 54, s. T123; A5, 19 str., 2 rys., 8 wykry., 18 poz. bibl. — Rozpatrując zagadnienie usunięcia łańcuchów ładunków elektrostatycznych gromadzących się na włóknach i przędzy podczas procesów technologicznych ustalono, że sprowadza się ono do wykorzystania następujących zjawisk: 1) przewodnictwa włókien w sensie przewodnictwa samego materiału włóknotwórczego, 2) przewodnictwa powstałego wskutek istnienia na powierzchni włókien preparacji antyelektrostatycznych; 3) rozkładania naelektryzowanych włókien przez istniejące w powietrzu ładunki o znaku przeciwnym, przy czym ogromną rolę gra tu gęstość ładunków na włóknach.

171 Ł 677.46:677.47:537.2 34 — 5,55
Gonsalves V. E., Van Dongeren B. J.: **Pewne podstawowe zagadnienia, dotyczące elektryzacji statycznej włókien. Część II.** „Some fundamental questions concerning the static electrification of textile yarns: Part II.” *Text. Res. J.*, t. 24, Nr 1, 54, s. 1; B5, 11,5 str., 3 rys., 11 wykry., 7 poz. bibl. — Pierwsza część pracy poświęcona jest wytłumaczeniu teoretycznemu zjawiska elektryzacji. Część druga opisuje najczęściej stosowane metody pomiaru. Na podstawie uzyskanych wyników przedyskutowano słuszność stosowania różnych metod. Wskazano na brak metody idealnej, która rozwiązywałaby ostatecznie w sposób jednoznaczny określenie znaku i wielkości ładunku. —

172 Ł 677.46.061.43:539.411.5 34 — 5,55
Lyons W. J., Prettyman I. B.: **Zastosowanie balistycznego wahadła do badania kordów na raptowne zerwanie.** „Use of the ballistic pendulum for impact testing of tirecord.” *Text. Res. J.*, t. 23, Nr 12, 54, s. 917; B5, 8,5 str., 3 rys., 3 wykry., 8 poz. bibl. — Opisano przyrząd działający na zasadzie wahadła, uderzającego w próbkę kordu z ustaloną energią. Tracąc część swej energii na zerwanie nitki wahadło wznosi się na mniejszą wysokość. Przyrząd pozwala na określenie energii raptownego zerwania w jednostkach absolutnych. Zbadano kilka kordów

wiskozowych i nylonowy, porównując wyniki z uzyskanymi przy zwykłym zrywaniu z niewielką prędkością. Dzięki zastosowaniu ultra szybkiej fotografii odtworzono krzywą obciążenie — wydłużenie dla raptownego zerwania.

VII H) Środki lecznicze

173 W 547.551.42:615.781 25 — 5,55
Fosdick L. S., Carbon J. A. (Northwestern University, Chicago, Illinois): **O pewnych nowych 2,6-dwupodstawionych- ω -dwualkiloaminoacetanilidach.** „Some new 2,6-disubstituted- ω -dialkylaminoacetanilides.” *J. amer. chem. Soc.*, t. 76, Nr 5, marz. 54, s. 1296; A4, 2 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Otrzymano 12 nowych 2,6-dwupodstawionych- ω -dwualkiloaminoacetanilidów oraz ich chlorowodorki. Podano własności fizyczne badanych związków. Badania farmakologiczne wykazały istnienie u substancji otrzymywanych własności znieczulających. Ze względu jednak na zbyt drażniące działanie, związki badane nie mogą mieć zastosowania klinicznego.

VII. J) Fermentacja, Środki Spożywcze

W 664.8.036:663.815.3 25 — 5,55
Price-Davies W. (Schweppes Ltd, London): **Metody inżynierii chemicznej w przemyśle spożywczym. Tendencje rozwojowe w technice produktów spożywczych.** „Chemical engineering methods in the food industry. Recent trends in the technology of food processing.” *Chem. a. Industry*, Nr 26, czerw. 54, s. 742; A4, 7 str., 8 tabl., 3 poz. bibl. — Omówiono zagadnienia, związane z przemysłem konserwowym (zabezpieczanie konserw przez dodanie antybiotyków, naswietlanie promieniami Roentgena lub promieniami γ z pierwiastków radioaktywnych, oraz inne metody sterylizacji i procesy technologiczne) i metody zwiększania wartości odżywczej konserw. Przedyskutowano metody stosowane do konserwacji soku pomarańczowego.

175 W 663.1:66.098 25 — 5,55
Hastings J. J. H.: **Problemy inżynierii biochemicznej.** „Problems of biochemical engineering.” *Industr. Chemist*, t. 30, Nr 348, stycz. 54, s. 10; A4, 2 str. — Wymieniono najważniejsze problemy nowoczesnego przemysłu fermentacyjnego, dotyczące głównie zagadnień sterylizacji, materiałów konstrukcyjnych itp. Omówiono metody sterylizacji i badania jałowości powietrza oraz sterylizacji innych materiałów. Wspomniano o sposobach utrzymania jałowości w czasie prowadzenia procesu.

176 W 664.865:668.5:547.587.26-262/263.09 25 — 5,55
Estry kwasu galusowego jako antyutleniacze. „Gallic esters as antioxidants.” *Chem. Trade J.*, t. 135, Nr 3506, sierp. 54, s. 406; A5, 0,5 str. — Estry kwasu galusowego: etylowy, propylowy oraz wyższe: oktylowy, dodecylowy, cetylowy i stearylowy, poleca się jako środki antyutleniające dla przemysłu spożywczego. Zapobiegają one przede wszystkim jęlczeniu olejów i tłuszczów (z wyjątkiem masła), oraz w przemyśle kosmetycznym utlenianiu olejków eterycznych (E. P. 542833).

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

177 W 621.928.2 25 — 5,55
Wolff E. R., (Bloomington, Ill.): **Zasady i zastosowania przesiewania.** „Screening principles and applications.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 46, Nr 9, wrzes. 54, s. 1778; A4, 7 str., 1 fot., 5 rys., 4 wykry., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Podstawowym celem pracy było podanie skutecznych sposobów przesiewania dla różnych materiałów. Opisano zasady działania sit o ruchu poziomym i zastosowanie tych zasad w urządzeniach do przesiewania. Zestawiono i uporządkowano dane, dotyczące poszczególnych typów sit; podano wiadomości dodatkowe, umożliwiające porównanie różnych konstrukcji i urządzeń. Chociaż poprzednie badania na tym polu prowadzone były w oparciu o empirię, usiłowano korelować wyniki prób z teorią przesiewania. Porównanie podstaw teoretycznych z bieżącą praktyką powinno być bardzo pożyteczne w charakteryzowaniu operacji, projektowaniu i specyfikowaniu urządzeń i schematów procesów technologicznych. —

178 W 536.23:66.08 25 — 5,55

Wamsley W. W., Johanson L. N. (Univ. of Washington, Seattle, Washington): **Przenikanie ciepła w złożu fluidalnym.** „Fluidized bed heat transfer.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 7, lip. 54, s. 347; A4, 9 str., 3 rys., 8 wyk., 7 tabl., 26 poz. bibl. — Badania obejmowały przenikanie ciepła w układzie fluidalnym; mierzono zmiany temperatury gazów, wychodzących po jednorazowym wyspaniu całego zimnego ładunku fluidyzowanego, aż do ustalenia się stanu początkowego. Stwierdzono, że część gazu wprowadzanego musi być uważana jako bocznikowana, tzn. omijająca fluidyzowane cząstki i nie biorąca udziału w procesie przenikania ciepła. Dzięki temu zjawisku złożo fluidalne nie jest równoważne złożu nieruchomemu. Opisano aparaturę, technikę doświadczalną, sposób interpretacji i zastosowanie wyników. —

179 W 536.24.023:66.049.1 25 — 5,55

Piret E. L., Isbin H. S. (University of Minnesota, Minneapolis): **Odparowanie z obiegiem naturalnym. Przenikanie ciepła dwufazowe.** „Natural circulation evaporation. The phase heat transfer.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 6, czerw. 54, s. 305; A4, 7 str., 1 rys., 8 wyk., 4 tabl., 13 poz. bibl. — Aparat składał się z jednej, ogrzewanej elektrycznością rury ϕ 1", łączącej się w górze i w dole z drugą rurą cyrkulacyjną, w której mierzono szybkość przepływu, oraz z rozdzielacza, skraplacza i zbiornika zasilającego. Opisano technikę doświadczalną; próby przeprowadzono z sześcioma cieczami (woda alkohol n-butyłowy i izobutyłowy, chlorek węgla i roztwory wodne K_2CO_3 35 i 50%). Stwierdzono, że proces odparowania w badanych warunkach można ująć dwoma różnymi równaniami (typu Dittus-Boeltera i oparte na liczbach Reynoldsa i Nusselta dla pęcherzyków). —

180 W 66.067.326:621.928.9 25 — 5,55

Egleson G. C., Simons H. R., Kane L. J. (Synthesis Gas Brauch V. S., Bureau of Mines, Morgantown W. Va.): **Filtr gazowy z ruchomym złożem kokсовым do usuwania pyłu.** „Moving coke-bed gas filter for dust removal.” Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 6, czerw. 54, s. 1157; A4, 6 str., 3 fot., 3 rys., 6 wyk., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Filtrowanie jest jednym ze skuteczniejszych sposobów dokładnego oczyszczania gazów zawierających pył. Niewiele jednak filtrów pracuje w sposób całkowicie ciągły umożliwiając w czasie pracy oczyszczanie powierzchni filtrującej. Filtr ze złożem ruchomym jest jednym z nich. Gaz przechodzi przez złożo granulowanego materiału filtrującego, który porusza się bezustannie w kierunku na dół. Zanieczyszczony koks (użyty tu jako materiał filtrujący) usuwany jest u dołu złoża, oczyszczony i ponownie wprowadzony u góry, bez przerywania filtracji. Filtr tego typu zastosowano z powodzeniem w Oppau przy usuwaniu sadzy z gazów otrzymywanych podczas częściowego spalania acetyleny (3.900.000 stóp³/godz.). Zawartość pyłu zredukowano z 0,3888 g do 0,1944 g na 100 stóp³ przy spadku ciśnienia 12 cali słupa wody. Ponieważ gaz do syntezy paliw płynnych musi być wyjątkowo czysty, zbadano zastosowanie opisanego filtru do jego oczyszczania. Osiągnięto w tym przypadku odpylenie 96,4 do 99,8% przy spadku ciśnienia 3,5 cala słupa wody. Ścieralność koksu może być nieuwzględniona. —

181 W 66.048.4 25 — 4,55

Clay H. A., Hutson T. Jr., Kleiss L. D. (Phillips Petroleum Co., Phillips Texas): **Wpływ obciążenia i ciśnienia na sprawność przemysłowej kolumny frakcjonującej z półkami dzwonowymi.** „Effect of load and pressure on performance of a commercial bubble-tray fractionating column.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 10, październ. 54, s. 517; A4, 8 str., 3 rys., 9 wyk., 5 tabl., 11 poz. bibl. — Badania przeprowadzono na przemysłowej kolumnie rektyfikacyjnej 50-półkowej, ϕ 900 mm, w układzie n-butan-izobutan. Oznaczono: wpływ ciśnienia i tempera-

tury oraz obciążenia na pracę kolumny, spadek ciśnienia, czas potrzebny do ustalenia warunków pracy, punkt zalewania kolumny. Niektóre wyniki porównano z wynikami, otrzymanymi z obliczeń. Przedyskutowano zastosowanie praktyczne otrzymanych wyników.

182 W 66.061:66.023 25 — 4,55

Vermijks H. J. A., Kramers H. (Technische Hogeschool, Delft, Netherlands): **Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz w ekstraktorze z wirującymi tarczami.** „Liquid-Liquid extraction in a rotating disc contactor.” Chem. Eng. Sci., t. 3, Nr 2, kw. 54, s. 55; B5, 9 str., 1 rys., 5 wyk., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Badania prowadzone w układzie woda-kwas octowy-keton metylo-izobutylo-owy, obejmowały wpływ szybkości obrotów, całkowitego prze-robu i stosunku rozpuszczalnika do surowki ekstrakcyjnej na sprawność kolumny. Porównano wydajność kolumny z wydajnością podobnych ekstraktorów kolumnowych. Opisano sposób pomiaru zawartości obu faz w kolumnie. W pewnych warunkach stwierdzono, że występuje zjawisko porywania fazy ciągłej, co wpływa na zmniejszenie wydajności kolumny.

IX. APARATURA

C) Aparatura Fabryczna

183 G 669.6:620.197.3 25 — 5,55

Britton C. C., Angles R. M.: **Zwiększenie odporności na korozję płyt cynowych przez obróbkę chemiczną.** „Improvement of the corrosion resistance of tinplate by a chemical treatment.” J. appl. Chem., t. 64, Nr 7, lip. 54, s. 351; A4, 13,5 str., 7 fot., 2 wyk., 1 tabl. 5 poz. bibl. — Korozję cyny na powietrzu i w obecności siarki można zahamować przez dodatek większych ilości chromianu sodu. Płytę cynową zanurza się do roztworu o temperaturze 90—95°C, zawierającego w 1 litrze 10 g NaOH, 3 g chromianu sodu i małą ilość środka zwilżającego, na przeciąg co najmniej 3 minut.

184 W 621.438:662.6 25 — 5,55

Armstrong W. D.: **Turbiny gazowe a przemysł chemiczny.** „Gas turbines and the chemical industry.” Industr. Chemist., t. 29, Nr 345, październ. 53, s. 435; A4, 8,5 str., 8 rys., 2 wyk., 11 poz. bibl. — Postęp w dziedzinie turbin gazowych umożliwia ich wprowadzenie do schematów technologicznych, przez co uzyskuje się znaczne polepszenie gospodarki cieplnej i często wykorzystuje się produkty odpadowe (np. gazy palne lub gorące). Omówiono typy turbin (produkcja energii mechanicznej lub mechanicznej i cieplnej w postaci pary produkcyjnej łącznie). Podano szereg przykładów zastosowania turbin gazowych) wielki piec, gazownictwo, skraplanie gazów, suszarnictwo, produkcja HNO_3 i in.).

D) Materiały Konstrukcyjne

185 G 669.721.5:620.197.2 25 — 5,55

Szriejder A. W.: **Korozja stykowa stopów magnezowych i ochrona przed nią przy pomocy metalicznych i oksydowanych powłok.** „Kontaktalna korozja magnezowych spawów i zabezpieczenie od niej metalicznymi i oksydowymi pokrywkami”. Z. prikl. Chim., t. 2, Nr 7, lip. 54, s. 735; B5, 22 str., 4 fot., 3 rys., 6 wyk., 11 tabl., 16 poz. bibl. — Praca poświęcona korozji stopów Mg stykających się z najbardziej rozpowszechnionymi konstrukcyjnymi stopami i znalezieniu warunków ułatwiających obniżenie korozji. Dobre wyniki osiągnięto przez pokrywanie stopu magnezowego cienką warstwą Zn i Cd oraz przez stosowanie warstewek fluorochromianowych (MFCh-1) z olejami mineralnymi.

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

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



KOMUNIKAT PAŃSTWOWYCH WYDAWNICTW TECHNICZNYCH

Nakładem Państwowych Wydawnictw Technicznych ukazało się tłumaczenie cennej książki radzieckiej znanego autora N. N. Worożcowa pt. „Podstawy syntezy półproduktów i barwników”.

Książka ta, o objętości 980 stron druku formatu B5, zawiera szczegółowe omówienie procesów stosowanych w przemyśle półproduktów i barwników, jak sulfonowanie, nitrowanie i nitrozowanie, chlorowcowanie, dwuazowanie, aryloaminowanie, alkiłowanie, acylowanie, utlenianie i redukcja, kondensacje i przegrupowania, reakcje katalityczne oraz wiele innych. Choć książka ma charakter teoretyczny, to jednak zawiera również wiele wiadomości praktycznych niezbędnych przy syntezie półproduktów i barwników.

Ponieważ jest to pierwsza tego rodzaju praca w języku pol-

skim obszernie traktująca o procesach jednostkowych stosowanych w przemyśle organicznym, niewątpliwie zainteresuje ona szeroki ogół chemików-organików.

Tłumaczenie zostało dokonane bardzo poprawnie przez mgr M. Morawiecką i mgr W. Polową; terminologia chemiczna jest aktualna i konsekwentnie stosowana, szata graficzna bardzo staranna (bez erraty), a oprawa płócienna trwała i estetyczna.

Książkę powinien nabyć każdy chemik-organik zatrudniony nie tylko w gałęziach przemysłu chemicznego obejmujących półprodukty i barwniki, lecz również w przemyśle farmaceutycznym i w syntezie organicznej. Książka jest również dużą pomocą dla studentów specjalizujących się w dziedzinie chemii organicznej.

PRZEGLĄD NIECHEMICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

Rtęć. Szkodliwość i szybka metoda oznaczania w powietrzu

W artykule pod powyższym tytułem („Ochrona Pracy” marzec 1955) B. Prandecka omawia szkodliwe działanie par rtęci na organizm i sposoby ochrony organizmu przed tym działaniem. Podano szybką, łatwą i dostatecznie czułą metodę oznaczania zawartości par rtęci w powietrzu.

Metodyka badań technologicznych nad odżelazianiem wody

W. Hermanowicz i J. Kelus opracowali i ogłosili w czasopiśmie „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” (nr 3/1955) metodykę technologicznego badania wody w skali laboratoryjnej pozwalającą na określenie w większości przypadków sposobu odżelaziania wody do celów eksploatacyjnych.

Wielkocząsteczkowa budowa węgla kamiennych w świetle badań nad pęcnieniem

R. Pampuch w czasopiśmie „Przegląd Górniczy” (nr 2/1955) podaje rozważania, które prowadzą do wniosku, że organiczna substancja węglowa jest polimerem powiązanym głównie słabymi wiązaniami ubocznymi.

Wagowe oznaczanie tlenku magnezowego w cementach i surowcach cementowych za pomocą 8-oksychinoliny

W czasopiśmie „Cement, Wapno, Gips” (nr 2/1955) autorka S. Błach opisuje kilkakrotnie szybszą i dokładniejszą od fosforanowej metodę oznaczania MgO w cementach, gdzie maksymalna dopuszczalna zawartość tego składnika jest określona przez normę.

KSIĄŻKI NADEŚLANE

F. Pabst — **Tworzywo Sztuczne — Poradnik** (tłum. St. Moliński) PWT, Warszawa 1955, str. 336, cena zł 26.— (w oprawie).

W książce podano zwięzłą charakterystykę najbardziej rozpowszechnionych tworzyw sztucznych oraz najważniejsze dane dotyczące ich obróbki i zastosowania. Książka jest przeznaczona dla techników, inżynierów, konstruktorów i użytkowników aparatury chemicznej we wszystkich gałęziach przemysłu.

L. O. Sznajdman — **Produkcja witamin z surowców roślinnych i zwierzęcych** PWT — Warszawa 1954, Str. 304, Cena zł 32.— (w oprawie).

Opis produkcji witamin na skalę przemysłową. Opisano procesy technologiczne produkcji poszczególnych rodzajów witamin. Podano również opis działania nowoczesnych maszyn i aparatów do produkcji witamin. Książka jest przeznaczona dla inżynierów i techników pracujących w przemyśle spożywczym, a zwłaszcza w produkcji witamin.

M. Kwiatkowski — **Zarys technologii chemicznej węgla kamiennego** PWT Warszawa 1954, Str. 388, Cena zł 35.— (w oprawie).

Książka stanowi nowoczesne ujęcie zagadnień chemii, fizykochemii i technologii chemicznej węgla. Omówiono w sposób syntetyczny całokształt zagadnień utylizacji węgla jako surowca chemicznego i materiału opałowego z uwzględnieniem gospodarczego i technologicznego znaczenia każdego procesu oraz etapów rozwojowych różnych metod chemicznej przeróbki. Uwzględniono również zasadnicze elementy konstrukcyjne aparatury przetwórczej. Wskazano na wzajemne powiązanie poszczególnych gałęzi przemysłu bezpośrednio lub pośrednio związanych z przemysłem węglowym oraz nakreślono niektóre perspektywy rozwojowe.

J. Kowalski — **Wytwarzanie gazu do syntezy**, PWT — Warszawa 1954, str. 308, Cena zł 33.— (w oprawie).

Omówiono przerób paliw stałych i gazowych na mieszanekę CO i H₂. Następnie podano metody i technologię przerobu tej mieszanek na gaz do syntezy. Książka przeznaczona jest dla inżynierów zatrudnionych w przemyśle chemicznym związanym z syntezą Fischera-Tropscha, dla pracowników instytutów syntezy oraz dla studiujących.

Bibliografia retrospektywna polskiego piśmiennictwa technicznego PWT — Warszawa 1954, Str. 308, Cena zł 106.— (w oprawie).

Bibliografia obejmuje okres czasu od wyzwolenia Polski do r. 1954 (włącznie). Zawiera opisy bibliograficzne wydawnictw samostojnych i artykułów z czasopism polskich o tematyce technicznej.

J. Ciborowski — **Problemy rachunkowe w inżynierii chemicznej** PWT — Warszawa 1954, Str. 408, Cena zł 28.— (w oprawie).

W książce podano w sposób zwięzły teorię oraz przykłady rachunkowe rozwiązywania problemów z całokształtu inżynierii chemicznej. Książka przeznaczona jest dla magistrów i inżynierów chemików i może również służyć jako pomoc naukowa dla studentów wyższych uczelni.

N. W. Łazariew — **Szkodliwe substancje w przemyśle** Tom I (tłum. W. Nowacki i Z. Kowalski), PWT — Warszawa 1954, str. 566, Cena zł 60.— (w oprawie).

Część pierwsza pracy stanowi obszernie zestawienie związków organicznych oraz podaje ich własności fizyczne i chemiczne, występowanie w przemyśle, działania na ustrój ludzki i zwierzęcy, a także sposoby zapobiegania zatruciom. Książka przeznaczona jest dla personelu kierowniczego zakładów pracy, dla inżynierów chemików i techników, personelu sanitarno-lekarskiego oraz techników i inżynierów bhp.

H. Tatur i W. Nowakowski — **Jonity. Teoria i zastosowanie w przemyśle** PWT — Warszawa 1954, Str. 200, Cena zł 16.50 (w oprawie).

Opisano rodzaje wymienników jonowych, teorię procesu wymiany jonów oraz szeroko omówiono zastosowanie jonitów

do oczyszczania wody, w galwanotechnice, w przemyśle rolno-spożywczym, w chemii analitycznej oraz jako katalizatorów przy syntezie związków organicznych itd.

W. M. Ramm — **Procesy absorpcyjne w przemyśle chemicznym** (tłum. E. Górecki), Str. 344, Cena zł 36.— (w oprawie).

W książce podano podstawy fizykochemiczne, teorię i metody obliczeń zasadniczych typów procesów absorpcyjnych (absorpcja zwykła, absorpcja nieizotermiczna, absorpcja z towarzyszącą reakcją chemiczną, absorpcja z układów wieloskładnikowych, desorpcja), opisano aparaty absorpcyjne oraz rozpatrzono procesy absorpcji w różnych gałęziach przemysłu chemicznego.

A. Paraszczak — **Maszyny i urządzenia produkcyjne przemysłu gumowego** PWT — Warszawa 1955, Str. 362, Cena zł 31.50 (w -oprawie).

W książce podano opis maszyn, aparatów i urządzeń przemysłu gumowego zapoznając czytelnika szczegółowo z budową i zasadami działania oraz szczegółami konstrukcyjnymi, sprawnością i głównymi wymiarami najważniejszych części maszyn. Książka przeznaczona jest dla inżynierów, konstruktorów i personelu technicznego przemysłu gumowego.

Praca zbiorowa — **Przemysłowe laboratorium analizy chemicznej (Tom I Kontroli analitycznej w przemyśle chemicznym.)** PWT — Warszawa 1954, Str. 264, Cena zł 28.— (w oprawie).

W książce omówiono szczegółowo podstawę zasadniczych czynników wykonywanych w laboratoriach, jak również urządzenia i wyposażenie laboratorium analitycznego. Książka przeznaczona jest dla pracowników laboratoriów analitycznych oraz dla inżynierów zarządzających i prowadzących przemysłowe laboratoria analityczne.

W. Wiesłowski, I. Szmanieszkow i E. Nosaczew — **Urządzenia grzejne w praktyce laboratoryjnej.** (tłum. F. Owidzki) PWT Warszawa 1954, Str. 200, Cena zł 16.50 (w oprawie).

W książce opisano różnego rodzaju urządzenia grzejne stosowane w laboratoriach przemysłowych i doświadczalnych. Książka jest przeznaczona dla inżynierów i techników zatrudnionych w laboratoriach fabrycznych i badawczych różnych gałęzi przemysłu.

J. Kucharski i B. Koziorowski — **Oczyszczanie ścieków przemysłowych** PWT Warszawa 1954, Str. 320, zł 28.— (w oprawie).

Podano ogólne podstawy oczyszczania wód ściekowych oraz omówiono szczegółowo zagadnienia tych wód w poszczególnych przemysłach. Książka przeznaczona jest dla inżynierów zajmujących się zagadnieniem oczyszczania przemysłowych wód ściekowych.

P. Koberecki — **Produkcja tlenu i obsługa aparatury** PWT — Warszawa 1954, Str. 176, Cena zł 10.— (w oprawie).

W książce podano technologię otrzymywania tlenu za pomocą rektyfikacji powietrza, omówiono stosowaną aparaturę oraz sposoby jej obsługi. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników, mistrzów i techników.

A. Olaszek — **Zarys metod badań gumy i wyrobów gumowych.** PWT — Warszawa 1951, Str. 188, Cena zł 15.— (w oprawie).

W książce omówiono najczęściej stosowane metody badań jakości wyrobów gumowych, gumy, ebonitu, mieszanek gumowych niewulkanizowanych i klejów kauczukowych. Książka przeznaczona jest dla techników, inżynierów i studentów szkół wyższych specjalizujących się w technologii przemysłu gumowego i stosowaniu wyrobów gumowych.

B. Giziński — **Technologia wyrobów gumowych.** PWT — Warszawa 1955, Str. 236, Cena zł 15.— (w oprawie).

W książce przedstawiono w ogólnym zarysie przebieg produkcji wyrobów gumowych z uwzględnieniem podstawowych wiadomości o surowcach i materiałach pomocniczych.