

A 1255 II

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV

20 LUTY 1930

ZESZYT 4

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań nad materiałami do izolacji cieplnej.

Recherches sur les matériaux pour l'isolation thermique.

Ludwik WASILEWSKI i Maciej MACZYŃSKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

(Nadeszło dnia 19 grudnia 1929 r.)

Komunikat 16.



Obecny prąd racjonalizacji gospodarki w technice dąży do możliwego obniżenia wszelkich kosztów produkcji. Przy rozpatrywaniu kosztów ruchu fabrycznego spostrzeżono, że jedną z większych pozycji ruchu są wydatki na ciepło. Zaczęto też odrazu dążyć do unikania, względnie zmniejszania strat cieplnych we wszystkich urządzeniach, w których ciepło gra rolę.

W związku z temi dążeniami pojawiają się zarówno różne pomysły i konstrukcje maszyn, kotłów i t. p., jak również nowe materiały, których zaletą jest, albo bardzo dobre przewodnictwo cieplne, lub też, przewodnictwo zmniejszone do możliwego minimum. Zwłaszcza te ostatnie, jako materiały izolacyjne znalazły olbrzymie zastosowanie nie tylko w urządzeniach fabrycznych, kotłowniach, maszynach kolejowych, chłodniach i t. p., lecz także w budownictwie. Celem tych materiałów jest utrudnienie i zwolnienie wędrówki ciepła, a co za tem idzie utrzymanie przez dłuższy czas różnicy temperatur pomiędzy dwoma przdzielonemi ośrodkami.

W pracy niniejszej zajmiemy się badaniami związanymi z tą właśnie stroną gospodarki cieplnej, a mianowicie metodami badań i uzyskanymi wynikami na materiałach izolacyjnych pochodzenia krajowego.

Aby dokładnie i jasno przedstawić zarówno metody badań, jak i wartość otrzymanych wyników, należy w paru słowach przedstawić zasady przewodnictwa cieplnego.

Każde ciało, posiadające temperaturę inną niż otoczenie, oddaje swe ciepło otoczeniu tak długo, aż temperatury się wyrównają. Proces ten należy do rzędu t. zw. procesów wyrównawczych i znajduje szereg analogij n. p. z prądem elektrycznym, płynącym od punktu o wyższym potencjale do punktu o niższym potencjale, jak również i z prądem wody płynącej z punktu wyżej położonego do punktu niższego. To ostatnie podobieństwo jest nawet bardzo silne i ważne ze względu na niektóre obliczenia techniczne, przy których dadzą się zastosować wzory wzajemnie bardzo podobne.

Proces wędrówki, względnie wymiany ciepła ciała z otoczeniem odbywa się w trojaki sposób a mianowicie:

a) przez promieniowanie, b) przez przenoszenie (konwekcję) wreszcie c) przez przewodzenie (czasem zwane też dyfuzją cieplną).

Ponieważ promieniowanie cieplne, zarówno jak przenoszenie, zależą od ogromnej ilości czynników, więc przy badaniu materiałów izolacyjnych eliminuje się o ile możności te czynniki i bada się jedynie przewodnictwo.

Istota samego przewodzenia ciepła nie jest jeszcze dotychczas dostatecznie wyjaśniona, prawdopodobnie gra tu rolę promieniowanie międzycząsteczkowe i ruchy pojedynczych cząsteczek. Teoretycznej strony jednak tego zjawiska nie będziemy tu brać pod uwagę, a zajmujemy się jedynie efektami przewodzenia ciepła.

Wyobraźmy sobie dowolną bryłę, przez którą przepływa ciepło. O ile ilości ciepła dopro-

wadzanego i odprowadzanego będą stałe i równe, a da się to łatwo osiągnąć, to po pewnym czasie temperatury w badanym ciele ustalą się i nie będą podlegały zmianom, pomimo, iż ciepło będzie ciągle przez to ciało przepływało. Stan taki nazywamy stanem stacjonarnym (Dauerzustand).

Łość ciepła, przepływającego w czasie t przez wyjętą z tego ciała dowolnie małą bryłkę, wyrazi się wzorem Fouriera:

$$d \cdot Q = -\lambda df \cdot \frac{d\vartheta}{dx} \cdot \tau$$

przyczem znak - dajemy dlatego, że przyrost temperatury $d\vartheta$ jest w tym wypadku ujemny, df jest miarą powierzchni, a dx miarą grubości, λ jest współczynnikiem przewodnictwa, wielkością charakterystyczną dla każdego badanego materiału. Przy badaniach materiałów izolacyjnych chodzi więc jedynie o oznaczenie λ .

Wymiar (w układzie c.g.s.) dla λ będzie jak to z powyższego wzoru wynika

$$\lambda = \text{kal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1},$$

dla układu fizycznego, dla układu zaś technicznego będzie

$$\lambda = \text{Kal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{godz}^{-1}$$

od układu fizycznego do układu technicznego przechodzi się, mnożąc λ fizyczne przez 360.

Jak z powyższej definicji wynika, przewodnictwo właściwe (λ) jest to ilość kaloryj, jaką dane ciało zdolne jest przeprowadzić przez jednostkę swej powierzchni na drodze równej jednostce długości, przy różnicy temperatur równej 1° w jednostce czasu.

Przewodnictwo właściwe jest wielkością zależną od natury danego ciała i zakresu temperatur, w jakich badanie się odbywa. Zależność od temperatury daje się wyrazić wzorem przybliżonym $t = \lambda_0 (1 + B^0 t)$ przyczem B jest dla wszystkich ciał fizycznie jednorodnych wielkością prawie stałą, zbliżoną do wartości $1/273$.

Przy technicznych materiałach izolacyjnych następują tu oczywiście odchylenia, jednak regułą jest, że λ rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Powyższe rozumowanie ważnem jest tylko oczywiście dla stanu stacjonarnego, t. zn. dla stałego przepływu ciepła bez wahań temperatur. O ile przy przepływie ciepła występują prócz tego jeszcze wahania temperatury, to sprawa ta komplikuje się niepomierne.

Rozważając wzór $dQ = -\lambda df \frac{d\vartheta}{dx} \cdot \tau$

względnie dla brył o ścianach płaskich

$$Q = \lambda \cdot \text{pow.} \cdot \frac{\text{różnica temp.}}{\text{grubość}} \cdot \text{czas}$$

widzimy, że dla oznaczenia λ musimy znać ilość ciepła przepływającego przez ciało badane i dwie temperatury panujące w danym ciele w odległościach znanych.

Co się tyczy pomiaru, to jakkolwiek teoretycznie nie przedstawia on wielkich trudności, gdyż posiadamy metody dokładnych pomiarów zarówno temperatury jak i ilości ciepła, to w praktyce jednak nasuwają się tu bardzo wielkie trudności eksperymentalne, a mianowicie dotyczące mierzenia powierzchniowej temperatury, jak też i zmuszania ciepła do wędrówki w kierunku pożądanym z uniknięciem strat bocznych.

Pomijając aparaty o znaczeniu dziś już historycznym, na ściśle naukowo-techniczną drogę, pozwalającą dokładnie określić λ , skierowali te prace Nusselt, Gröber i van Rinnsum, kontynuując prace zapoczątkowane przez O. Knoblauch'a na politechnice monachijskiej.

Przy powyższych badaniach zastosowano układ, składający się z grzejnika, ogrzewanego prądem elektrycznym, formy kulistej, a obłożonego materiałem izolacyjnym badanym, wyrobionym również w formę wydrążonej wewnątrz kuli. Pomiaru temperatur dokonywano termoparami. W wypadku materiałów sypkich zastosowano kulistą formę blaszaną, wewnątrz której umieszczano grzejnik i materiał badany.

Dobre wyniki, jakie tu Nusselt otrzymał, oraz duża skala stosowności tego aparatu (wykonywał on badania ciał sypkich i włóknistych jak n.p. jedwab, różne gatunki glin, ziaren piasków, azbestu i wełny szklanej) zachęciły do badań dalszych. I tak Gröber rozszerza zakres badań Nusselt'a aż do temperatury ciekłego powietrza, które służy tu jako odbieralnik ciepła nazewnątrz kuli, wewnątrz ogrzewanej. Van Rinnsum zaś prowadzi te badania w temperaturach bardzo wysokich, aż do 1000° badając przewodnictwo cegieł szamotowych i t. p. Szereg pomiarów wykonywanych przez powyższych badaczy położył fundamenty pod dzisiejszą znajomość materiałów izolacyjnych i potwierdził prawo: wartość λ rośnie ze wzrostem temperatury.

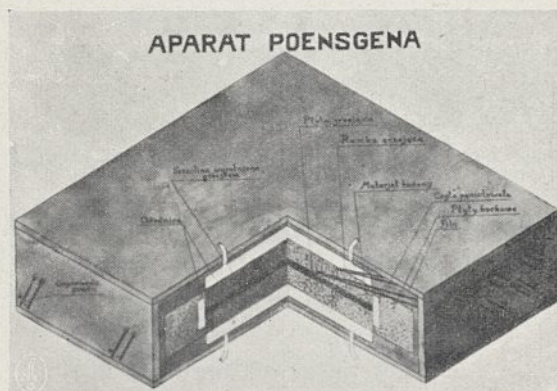
Ujemną stroną tej metody pracy była konieczność stosowania do pomiarów materiału badanego, wyrobionego w formę nigdzie w praktyce nie stosowaną: w formę kuli. Wykonanie takiej kuli, wymagające bardzo dokładnej roboty, nastęrczało już przy materjach łatwych do obróbki duże trudności, było zaś prawie niemożliwym przy materiałach trudnych do obróbki, jak cegły, szamoty i t. p.

Trudności te usiłował usunąć Nusselt, przez zastosowanie do ciała badanego formy kostki, złożonej z paru szczelnie dopasowanych cegieł o wewnętrznym wydrążeniu kulistym, w którym umieszczał grzejniki. Układ ten, jakkolwiek już znacznie łatwiejszy do wykonania, nie był jednak wygodny, główną zaś jego wadą był nierównomierny rozkład temperatur na powierzchni, a co zatem idzie konieczność zwiększenia ilości punktów pomiarowych na powierzchni, oraz istnienie punktów specjalnych n. p. na narożach. Pozatem koniecznością było stosowanie tutaj ogromnie skomplikowanej formuły matematycznej dla obliczenia.

Prawie wszystkie wyżej opisane niedogodności usuwa w swym aparacie R. Poensger, również jeden z pracowników monachijskiej politechniki. Konstruuje on aparat, który może służyć jako przykład jasnego i dokładnego zrozumienia wzoru i zastosowania go do obmyślanego aparatu. Jak już wspomniano, jedną z większych trudności, na jakie napotyka się przez tych pomiarach, jest poprowadzenie ciepła po tej drodze, jaką się chce i jaką potem się do obliczeń bierze, z wyeliminowaniem innych kierunków wędrówki ciepła, a co zatem idzie strat ciepła.

O ile zasadniczym elementem aparatu pomiarowego będzie płaszczyna, to zostaną spełnione powyższe warunki, jeżeli płaszczyna będzie nieskończenie wielką i na całej swej powierzchni równomiernie ogrzana. W tym wypadku obliczyć by można przewodnictwo na każdym jej wycinku, biorąc ilość ciepła proporcjonalną do powierzchni. Problem ograniczonej płaszczyny, o własnościach przewodnictwa płaszczyny nieskończenie wielkiej, rozwiązuje Poensger przez zastosowanie dodatkowego urządzenia grzejącego w kształcie ramki. Płyta ogrzewająca, zbudowana symetrycznie tak, aby mogła dawać równe ilości ciepła na obie swe główne płaszczyny, zostaje ujętą w dwie płyty z materiału badanego, obie

równej grubości o powierzchni, równej powierzchni płyty grzejącej. Boczne ściany grzejnika głównego i płyty badanej są ujęte w cienkie płytki materiału dobrze izolującego o znanym λ , na zewnątrz tych płytek izolacyjnych, w płaszczynie identycznej z płaszczyną płytki grzejącej, znajduje się ramka (pierścień kwadratowy) również ogrzewana elektrycznością i obłożona obustronnie płytkami materiału badanego, o wysokości równej grubości zasadniczej płyty badanej. Zewnętrzne powierzchnie (obie) płyt badanych są obłożone chłodnicami, płytami, utrzymywanymi zapomocą strumieni wody w stałej temperaturze (niższej oczywiście od temperatury grzania).



Rysunek 1.

W tym układzie uzyskuje się więc wyeliminowanie odprowadzania ciepła przez prądy powietrzne, oraz strat przez promieniowanie, czyli większości wpływów niekorzystnych zewnętrznych.

Co się tyczy pracy samego aparatu, to skierowuje się tu całą ilość ciepła, wytworzonego dla celów pomiaru, w sensie pożądanym t. j. prostopadłym do płaszczyny płyty grzejącej i chłodnicy, dzięki ochronnemu obramowaniu, które utrzymuje się w czasie pomiaru w temperaturze równej temperaturze, do jakiej nagrzana jest główna płytka grzejąca. Dzięki temu, że odprowadzenie ciepła z ramki odbywa się z równą szybkością, jak odprowadzenie ciepła z płytki, płaszczyny izotermiczne na przestrzeni badanej układają się we wszystkich punktach równoległe do płaszczyn zasadniczych (płytki grzejąca — chłodnica). Straty boczne i spowodowane tem odchylenia równoległości płaszczyn izotermicznych kompensuje swem ciepłem ramka, dostarczająca ciepła koniecz-

nego do takiego wyrównania, a którego już w rachubę brać nie potrzeba.

Warunkami pewnego i sprawnego funkcjonowania aparatu są: zamontowanie ramki i płytki aparatu w ściśle jednej i tej samej płaszczyźnie, następnie utrzymanie obu w ściśle jednej i tej samej temperaturze, wreszcie izolowanie układu mierniczego od wpływów otoczenia. Ten ostatni warunek uzyskujemy przez zastosowanie skrzynki drewnianej, wyłożonej wewnątrz materiałami izolacyjnymi, jak korek, file i t. p.

Pomiaru temperatur na wyżej omówionym aparacie dokonuje się szeregiem termopar, umieszczonych na powierzchniach materiału t. zn. między ramką i płytką grzejącą, a materiałem badanym i między chłodnicą, a materiałem badanym. Płóść tych termopar jest dość znaczną (do 15). Przy umiejętnym i dokładnym składaniu aparatu i dokładnym dopasowaniu powierzchni, unika się również skoku temperatur między powierzchniami. Obliczenia z otrzymanych wyników dokonywuje się najprostszym wzorem na stan stacjonarny, gdyż w tym tylko stanie pomiaru dokonywamy:

$$\lambda = \frac{W \cdot d}{f(t_w - t_z)} \text{ przy czym:}$$

W — oznacza ilość ciepła w *kal/godz*, d — oznacza grubość płyty badanej w *m*, f — powierzchnia płyty badanej w *m*² (wielkość tę mnożymy przez dwa, gdyż aparat zbudowany jest tu symetrycznie i oddaje ciepło równomiernie na obie strony), t_w — temperatura strony ogrzewanej, t_z — temperatura na stronie chłodniczej.

Płóść ciepła obliczamy tutaj na podstawie przeprowadzonej i pomierzonej na grzejnik energii elektrycznej.

Obliczone z powyższego wzoru λ podaje się dla średniej temperatury, panującej w mater-

jale badanym dla temperatury $\frac{t_w + t_z}{2}$.

Jedynym źródłem strat cieplnych w aparacie P o e n s g e n a jest ilość ciepła potrzebna na ogrzanie wypełnienia szczeliny między ramką i płytką. Potrzebnej tu ilości ciepła dostarcza częściowo ramka, której ciepła nie liczymy, a częściowo traci z obliczanego ciepła płytka. Przy dokładniejszych więc pomiarach należy tę ilość ciepła potrącić z ciepła dostarczanego przez płytkę. Zachodzący tu stosunek ciepła

wytworzonego do straconego wyrazi się wzorem

$$\frac{S}{W - S} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4F \cdot (p + F) \cdot \lambda_s}{p^2 \cdot \lambda}$$

przy czym oznaczają:

W — ilość ciepła wytworzonego, S — stratę ciepłą, $4F(p + F)$ — powierzchnię szczeliny, p^2 — powierzchnię płyty badanej, λ_s — przewodnictwo materiału wypełniającego szczelinę, λ — przewodnictwo materiału badanego.

Przy dobrze skonstruowanych aparatach i odpowiednim doborze wypełnienia szczeliny strata nie powinna przekraczać 3% W .

Wyniki otrzymane na aparacie P o e n s g e n a zgadzają się według literatury niemieckiej¹⁾ w granicach błędów doświadczalnych $\pm 6\%$ z wynikami N u s s e l t'a i jego naśladowców.

W toku pracy nad materiałami izolacyjnymi i nowymi materiałami budowlanymi, prowadzonymi w Dziale Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego, po wykonaniu szeregu prób, zdecydowano się na pracę aparatem P o e n s g e n a, przy którym w miarę rosnącego doświadczenia wprowadzono szereg modyfikacji, mających na celu ułatwienie oparowania aparatu i otrzymanie wyników jaknajściślejszych z wyeliminowaniem możliwych tu błędów.

Przy budowie tego aparatu odstąpiliśmy nieco od pierwowzoru. Co się tyczy grzejników dla ramki i płytki, to chcąc otrzymać możliwie równomierną temperaturę, początkowo stosowany drut nikielinowy zastąpiono szeroką (5 mm) taśmą nikielinową, nawiniętą na płyty eternitowe. Nawinięcia dokonywano w ten sposób, aby powierzchnia wolna od nawinięć nie przekraczała 50% całkowitej powierzchni płytki. Na płytę eternitową z nawiniętym już drutem, czy taśmą nakładano płytki z mikamitu odpowiedniej grubości, uważając oczywiście, aby ich grubość z obu stron płyty była równa. Całość tego urządzenia umieszczono w płaskiej kwadratowej skrzynce o dokładnych wymiarach początkowo 20 × 20 cm, później 25 × 25 cm a także i 10 × 10 cm. Jako materiału na skrzynki użyto początkowo blachy miedzianej grubości około 1 mm, skoro zaś ta okazała się niepraktyczną z powodu łatwości oksydacji przy wyższych temperaturach, zastąpiono ją blachą niklową grubości 0.5 mm.

¹⁾ Z. Ver. deut. Ing. 63 (1919)

Specjalną uwagę poświęcono dostosowaniu ramki do płytki, co do grubości i łatwości umieszczenia ich obu na jednej płaszczyźnie. Największą trudność w budowie takich grzejników przedstawiało uzyskanie równomiernego ogrzewania na obu powierzchniach. Prąd doprowadzano początkowo zapomocą grubych drutów miedzianych (około 3 mm), przy czem jednak nasuwały nam się pewne trudności montażowe i z pomiarem spadku napięcia na obu końcówkach grzejnika, w ostatecznej więc redakcji tego aparatu, zastosowaliśmy linewki z miedzi krzemowanej grubości do 5 mm. Pomiaru doprowadzonego prądu dokonywaliśmy precyzyjnymi instrumentami mierniczemi firmy Hartmann & Braun, amperometrem i voltmetrem włączonym na druty, doprowadzające prąd, w miejscu wyprowadzenia ich ze skrzyni, w której cała aparatura była umieszczona. Regulacji prądu dokonywaliśmy opornicami suwakowemi. Do ogrzewania stosowano prąd stały o niskiem napięciu.

Co się tyczy pomiaru temperatury, to jak było łatwem do przewidzenia, już przy początkowych próbach okazało się, że do ściśle powierzchniowego pomiaru temperatury, termometry jakiegobądź kształtu absolutnie się nie nadają, gdyż wykazywane przez nie temperatury nie odpowiadałyby w żadnym wypadku temperaturom istotnym, panującym na powierzchniach brył badanych.

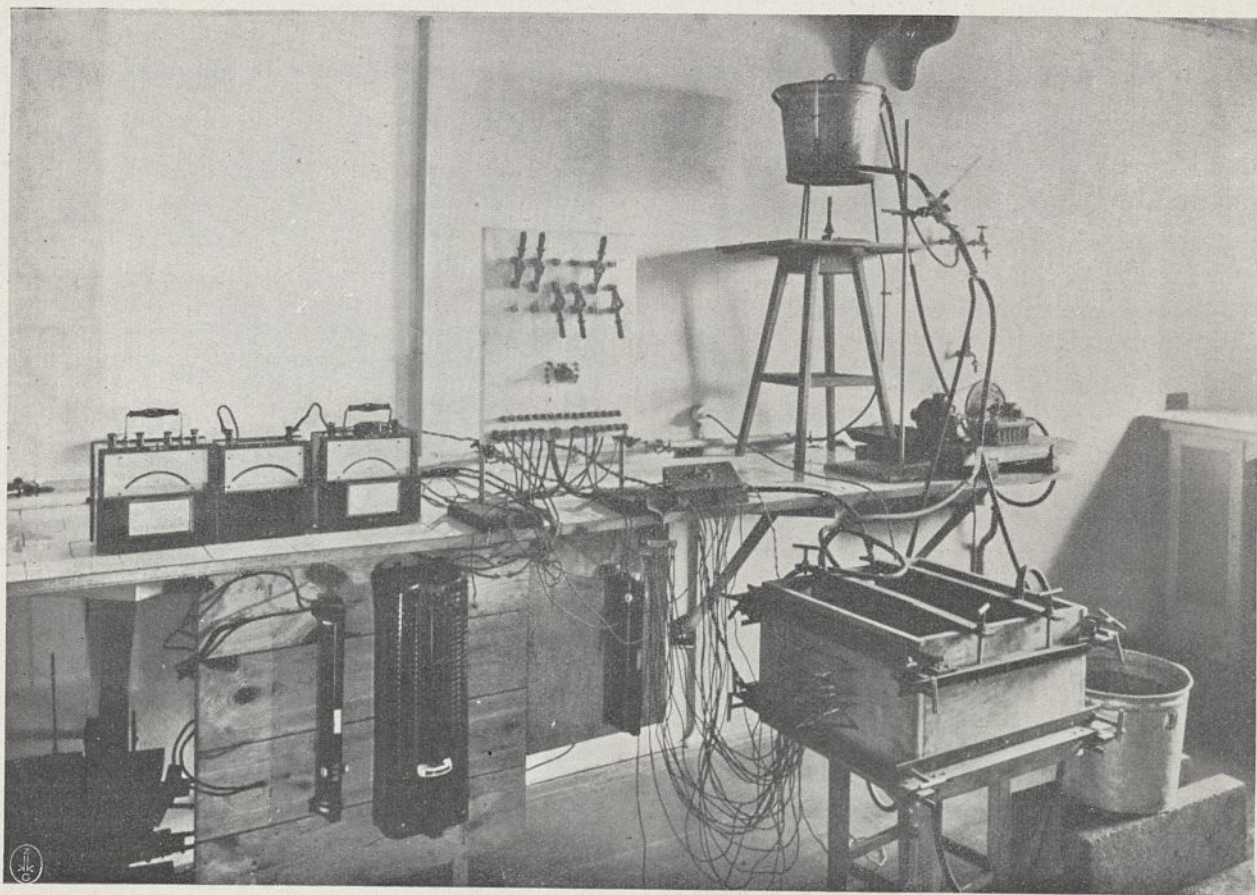
Zwróciliśmy się więc do termopar. Używaliśmy tutaj mianowicie zestawienia: konstantan-żelazo, lub też patentowanych stopów NA/NCP dla temperatur do 450° i stopów NCU/NCX dla temperatur mało różnych od otoczenia. Druty termopar były grubości 0,6—1 mm, punkty spojenia wykształciliśmy w możliwie niewielkie główki w formie splaszczonych krążków. Izolacji termopar dokonywano bądź zapomocą bardzo wąskich pasków cieniutkiej miki, bądź też zapomocą lakierów ogniotrwałych. Cechowania termopar dokonano zapomocą galwanometru, którym też następnych pomiarów dokonywano. Samego cechowania dokonano na szeregu stałych punktów: wrząca woda, wrząca siarka, naftalin, wstawiając między tak otrzymane punkty, punkty dalsze, uzyskane z nagrzewania termopar do dowolnych temperatur w odpowiednich termostatach.

W pierwotnych aparatach (P o e n s g e n'a)

stosowano bardzo dużą powierzchnię płyty mierniczej, 40—50 cm w kwadrat przy szerokości szczeliny 3 cm i szerokości ramki około 10 cm, a zatem około 1/3 szerokości płyty. Nasze badania naprowadziły nas na myśl, że skoro przy dzisiejszych metodach fabrykacji, dość już udoskonalonych, otrzymuje się materiały o takim stopniu jednolitości, że przewodnictwo w różnych punktach płyty korkowej będzie stale równe, to wobec tego, powiększenie powierzchni badanej płaszczyzny pomiarowej nie jest celowem. Rozważając dalej w tym kierunku i wychodząc z założenia, że ideałem takiego pomiaru byłby pomiar na dowolnym wycinku nieskończenie wielkiej płaszczyzny z założeniem jedynie równomiernego rozkładu temperatur na obu powierzchniach, zmniejszyliśmy powierzchnie pomiarowe, zwiększając zato znacznie stosunek powierzchniowy: ramka—płytki. Dzięki temu uzyskujemy dalsze przybliżenie się do ideału, wycinka z płaszczyzny nieskończenie wielkiej. Idąc dalej w tym samym kierunku, zmniejszyliśmy średnicę szczeliny do 1 cm przy większych wymiarach płytki, a nawet do 5 mm przy małych płytkach.

Przy studjowaniu tego aparatu doszliśmy do wniosku, że wzór P o e n s g e n'a na strętę boczną, szczelinową, jest wzorem jedynie przybliżonym, gdyż nie uwzględnia warunków panujących na narożach, gdzie tworzą się słupki, grzane przez ramkę na dwóch powierzchniach o szerokości równej szerokości szczeliny, a tylko wzdłuż prostej, o długości równej grubości grzejnika, przez płytkę. Również pomija się tutaj ilość ciepła oddawaną przez boczne powierzchnie płytki grzejącej (grubość).¹⁾ Dalszą wadą pierwotnego aparatu P o e n s g e n'a jest konieczność posiadania dokładnie już znanego materiału izolacyjnego, materiału, któryby dawał się wykrawać w cienkie płytki dla wypełnienia szczelin, a przytem posiadał przewodnictwo nie wiele się różniące od przewodnictwa materiału badanego. Tę trudność ominięliśmy eliminując szczelinę, która pierwotnie sięgała skroś całego aparatu, od chłodnicy do chłodnicy.

¹⁾ W naszej pracy nie poprawialiśmy wzoru wprowadzonego przez P o e n s g e n'a, dążyliśmy jedynie w kierunku możliwego zmniejszania błędów i prawdopodobieństwa strat.



Rysunek 2.

Dzięki tym urządzeniom straty szczelino-
we odbijają się na otrzymanych wynikach
minimalnie, przewodnictwa obliczone z uwzględ-
nieniem strat i bez uwzględnienia różnią się
od siebie znacznie mniej niż o 3%. Co się
tyczy chłodzenia, to zamiast chłodnic ko-
morowych z żelaza spawanego, zastosowa-
liśmy chłodnice rurowe z rur miedzianych
ułożonych przeciwprądowo, a ujętych w skrzyn-
ki miedziane. Celem rozszerzenia zakresu dzia-
łania aparatu aż do temperatury grzania 500° ,
zastosowaliśmy w obudowaniu aparatu, za-
miast czystych płyt korkowych jak to uczynił
Poensgen, płyty korkowe z wkładkami z ce-
gieł diatomitowych, które obok doskonałych
własności izolacyjnych, wytrzymały również
wyższe temperatury. Również obmyślono i po-
prawiono konstrukcję skrzyni w której całość
układu umieszczono, umożliwiając łatwy i szyb-
ki montaż, oraz dając możliwość wglądu w każ-
dej chwili we wnętrze aparatury, przy jedno-
czesnym zachowaniu należytej szczelności.

Przy pierwszych próbach puszczenia w ruch
aparatu natrafiliśmy na poważne trudności

spowodowane wilgocią, zawartą w materia-
łach badanych. Przy bliższym rozpatrzeniu
tego zjawiska okazało się, że, materiały izo-
lacyjne jako substancje porowate, zawierają
duże ilości pary wodnej — zachodzi tu prawdo-
podobnie nawet pewna koncentracja pary
wodnej w stosunku do powietrza w porach
materiału. Nie wysuszony należycie materiał
umieszczony w aparacie, który układem swym
przypomina nieco aparat dystylacyjny, od-
dawał i koncentrował swą wilgoć w pobliżu
powierzchni chłodzonej, gdzie zbierała się ona
w formie rosy, a nawet większych kropel.

Zjawisko to najsilniej występowało przy ba-
daniu waty szklanej. Trudność tą usunęliśmy,
stosując zamiast wody zimnej płynącej bez-
pośrednio z wodociągu, wodę o temperaturze
pokojowej, względnie powolnie regulowanej,
odbywającej przy pomocy zbiorników i pompki
obieg zamknięty. Poza to, ażeby jeszcze za-
bezpieczyć aparat od skraplania się wilgoci na
chłodnicach, przy początku każdego badania
grzaliśmy początkowo aparat bez chłodzenia,
aż do czasu 24 godz. W wypadku materiałów

wyjątkowo hygroskopijnych, jak wata szklana, umieszczaliśmy wewnątrz skrzyni w przestrzeniach specjalnie na ten cel przeznaczonych, miski z chlorkiem wapnia celem osuszenia aparatu. Sam bieg aparatu i dokonanie na nim pomiaru w granicach temperatur 60—200° po uzyskaniu pewnej wprawy doświadczałnej nie przedstawia poważniejszych trudności, prócz cierpliwości doczekania się stanu stacjonarnego. Na większe trudności natknęliśmy się dopiero przy pracy z materiałami, przy których należało wyznaczyć przewodnictwo dla temperatur, leżących poniżej 50° i powyżej 250°. Do pierwszych należały specjalne materiały izolacyjne chłodnicze i budowlane, do drugich zaś materiały izolacyjne dla przewodów z parą przegrzaną.

Szczególnie niemłą była praca przy badaniu materiału izolacyjnego dla chłodni, mianowicie płyt korkowych, spawanych smołą. Materiał ten nie znosił temperatury powyżej 40°, gdyż lepizsze zmieniało w zupełności konsystencję i własności płyty.

Jako normę przyjęliśmy oznaczenie co najmniej 3 punktów dla każdego materiału, tutaj jednak zastosowaliśmy grzanie w 2 punktach n. p. temperatury około 25° i 35°, przy zmiennem chłodzeniu wodą n. p. w temperaturach około 10° i 25°. W ten sposób rozszerzono granicę stosowalności naszego aparatu dla niskich temperatur, aż do temperatury średniej około 15°, nie wykluczając możliwości obniżenia tejże jeszcze niżej n. p. przez zastosowanie solanki chłodzonej mieszaninami ziębiąciami. Również w podobny sposób rozwiązyaliśmy kwestję badania przewodnictwa w temperaturach wysokich, aż do średnich 250°—300°. W tym ostatnim wypadku obok grzania ramki i płytki do temperatury 450° i wyżej, zastosowaliśmy odprowadzanie ciepła zapomocą cyrkulacji wody gorącej do 80° a nawet do 90°, a możnaby zastosować cyrkulację oleju mineralnego i chłodzić przy jeszcze wyższej temperaturze.

Zaletą podobnego pomiaru jest obok uzyskiwania dowolnie wysokich temperatur średnich, także i zbliżanie się do ideału „dθ”, a więc do badania przewodnictwa w możliwie ciasnych granicach różnic temperatur. Praca przy tak wysokich temperaturach wymaga jednak już dobrego opanowania całości aparatu i ostrożnej manipulacji, gdyż aparat w okolicy tych

temperatur staje się ogromnie wrażliwy na wszelkie wpływy.

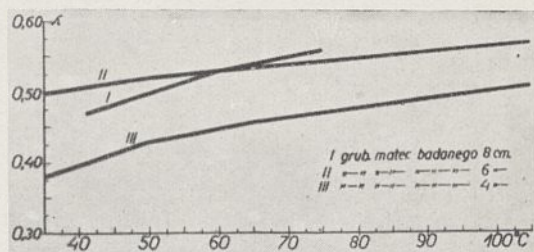
Dla uniknięcia wahań temperatur, stosowaliśmy obok pomiaru temperatur na powierzchniach, również pomiar temperatury wody dopływającej i odpływającej zapomocą termometrów włączonych w przepływającą wodę.

Aparat taki może pracować bardzo spokojnie i dokładnie.

Doświadczenia przeprowadzone przez nas na zmodyfikowanym, jak wyżej opisano, aparacie utrwały w nas przekonanie co do niedokładności wzoru Poensgen'a dla obliczenia strat w szczelinie. Wzór ten bowiem

$$\frac{S}{W - S} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4F(p + F) \cdot \lambda_s}{p^2 \cdot \lambda}$$

pomija nietylko ciepło dostarczone przez powierzchnie boczne ramki i płytki, ale też z drugiej strony nie uwzględnia zupełnie grubości materiału badanego, względnie wysokości szczeliny, wypełnionej dodatkowym materiałem izolacyjnym, co może się odbić ujemnie na pomiarze, zwłaszcza przy wypełnianiu szczeliny materiałem o wyższem przewodnictwie, niż materiał badany. Przy naszych pomiarach uniknęliśmy tej ostatniej ewentualności stosując wypełnienie szczeliny materiałem badanym. Przyczem wyrażenie $\frac{\lambda_s}{\lambda}$ staje się równem 1. Również na dokładność pomiarów, oraz wielkość możliwych tu strat wpływa stosunek szerokości ramki do grubości materiału badanego. Jak z naszych badań wynika, grubość materiału badanego nie powinna przekraczać 50% szerokości ramki.



Rysunek 3.

Z wykresu załączonego (rysunek 3.) widzimy, że przy szerokości ramki 10 cm, wyniki istotne, stwierdzone szeregiem pomiarów na dwóch aparatach daje warstwa o grubości 4 cm (t. zn. 40% szerokości ramki). Inne pomiary

dają przewodnictwo za wysokie, co daje się tem wytłumaczyć, że zbyt wąska ramka nie jest w stanie należycie skompensować strat ciepłych, spowodowanych ucieczką ciepła na boki. Przesunięcie linii II na wykresie przy grubościach 6—8 cm tłumaczy się tutaj chwilowem zwilgoceniem badanych płyt. Za stosowaniem możliwie cienkich warstw materiału badanego przy dużej szerokości ramki przemawia również i szereg innych względów. Przy utrzymywaniu bowiem powyższego stosunku dochodzimy znacznie szybciej do stanu stacjonarnego (przy różnicy grubości o 50% t. zn. 4 i 8 cm grubości czas wyczekiwania na stan stacjonarny skraca się około 20%), jak również i równowaga stanu stacjonarnego, oraz odporność na różne wpływy zewnętrzne i drobne wahania prądu jest znacznie większą. Jako ostateczną normę przy wykonywaniu eksperytyz przyjęliśmy następujące wymiary:

Płytką 25×25 cm, ramka szerokości 10 cm, szczelina szerokości 1 cm, grubość płyt badanych 5 cm.

lub w wyjątkowych wypadkach: Płytką 10×10 cm, ramka szerokości 7,5 cm, szczelina szerokości 0,5 cm, grubość płyt badanych 4 cm.

Za wymiarami temi przemawia łatwość uformowania każdego materiału w kawałki formatowe wymaganych wymiarów, minimalne straty boczne, poniżej 3% obliczanego ciepła i okrągłość cyfr przy obliczeniach.

Drugą metodą badania przewodnictwa i co zatem idzie zdolności izolacyjnej materiału, jest badanie przewodnictwa na otulinie nałożonej na rurę odpowiednio grzaną. Za stosowaniem, przynajmniej do niektórych materiałów, tego sposobu badania, przemawiają liczne względy praktyczne, w pierwszym rzędzie to, że najczystszy może sposobem stosowania izolacji jest izolowanie rur i przewodów parowych, lub z gorącą wodą. Przeciwno temu sposobowi badania przemawiają natomiast względy teoretyczne, między innymi n. p. różnica wielkości powierzchni grzejącej (rura wewnętrzna, metalowa) i powierzchni zewnętrznej oddającej ciepło (powierzchnia samej izolacji). Co się tyczy nierówności powierzchni grzejącej i powierzchni oddającej ciepło, to nierówność tę możnaby w ostateczności usunąć rachunkowo, jakkolwiek z szeregiem zastrzeżeń.

Trudnością nieusunietą dotychczas przez nikogo było działanie wpływów otoczenia na temperaturę rury. Nawet van Rinsum, który w swych pracach na kuli ujmował zawsze badany materiał w otoczkę blaszaną, jednako-wo polakierowaną, pracując na rurze zadowolil się owinięciem tejże gazą i pomalowaniem na bliżej nieopisany kolor. Dopuszczono w ten sposób do wpływu na pomiar czynnik dość ważny, czynnik, który powinien być bezwzględnie osobno rozpatrywany, badany i określony, t. j. jakość powierzchni i jej barwę. Trzecią wreszcie niedogodnością pomiaru na rurze są straty osiowe, wynikające z wędrowki ciepła wzdłuż osi rury i ucieczki tegoż ciepła na obu końcowych płaskich powierzchniach, zakończających rurę. Straty te dają się wprawdzie z pewnemi przybliżeniami obliczyć, w rezultacie jednak cały szereg wpływów, jakie tu, jak przy każdym zresztą procesie ostygnięcia, zachodzą, pozostaje nieuwzględniony. Podobnie, jak przy płaszczyźnie, ideałem byłaby tutaj rura długości nieskończonej, badana na pewnym odcinku.

Do porównania poszczególnych materiałów izolacyjnych pomiędzy sobą najzupełniej wystarczy ściśle określenie współczynnika „λ” tylko dla płyty płaskiej.

Nasłabszą z punktu widzenia praktycznego, stroną tych pomiarów, jest z jednej strony czas ich trwania (1 pomiar 2-3-5 dni, zależnie od zakresu temperatur, w jakich się te badania prowadzi), z drugiej zaś strony konieczność posiadania instalacji zaopatrzonej w źródła prądu stałego, mogące dawać przez dość długi czas bardzo równomierny prąd, oraz komplety precyzyjnych instrumentów mierniczych i odpowiedniej obsługi. Na tego rodzaju urządzenie nie mogą sobie oczywiście pozwolić firmy prywatne, zwłaszcza mniejsze. W toku jednak naszych prac nad materiałami izolacyjnymi, i z wynikającego z tego kontaktu z firmami produkującymi je, wyłoniła się potrzeba obmyślenia aparatu do badania materiałów izolacyjnych takiego, któryby pozwolił na szybkie i sprawne badanie materiałów izolacyjnych, przyczem, byłoby rzeczą wystarczającą, gdyby taki aparat dawał choćby tylko względne, porównawcze rezultaty, wzamian za bardzo łatwą obsługę, krótki czas trwania badania i niskie koszty zarówno nabycia jak i napędu.

Z przeeksperymentowanych przez nas innych najróżnorodniejszych aparatów, mających

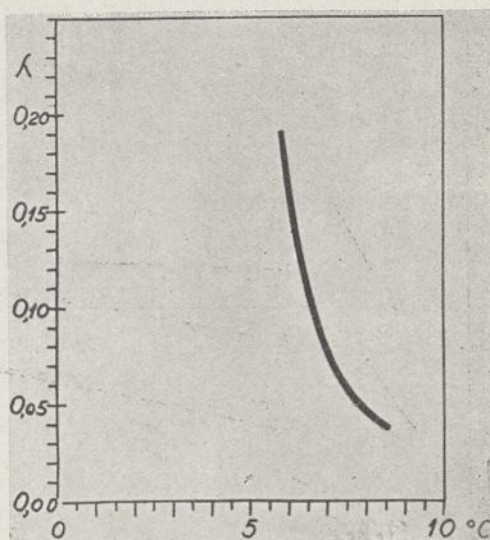
służyć do szybkiej i możliwie dokładnej oceny materiałów izolacyjnych, najłatwiejszym w obsłudze i stosunkowo najczulszym okazał się pomiar temperatur wewnętrznych okładki izolującej, kostką wypełnioną lodem. W układzie w którym robiliśmy badania, mamy do czynienia z miedzianą kostką o pojemności 1 l, o ścianach płaskich o powierzchni 1 dm^2 każda. Na kostkę tę nakładamy materiał badany w warstwie o grubości 2 cm, całość ujmujemy w kostkę 1 mm blachy aluminiowej celem ujednostajnienia wpływów zewnętrznych. Kostkę taką napelniamy miarko tłuczonym lodem, który zalewamy wodą aż do wypełnienia kostki. Termometry precyzyjne cienkie (4 mm), dzielone co 0.2°, ustawiamy: jeden, kontrolny wewnątrz kostki, drugi w środku okładziny (należy uważać, aby zbiorniki z rtęcią obu tych termometrów były na równej wysokości); trzeci termometr umieszczamy na zewnątrz kostki dla kontroli temperatury otoczenia.

Stan równowagi temperatur ustala się po 30—60 min i trwa 2—3 godz. Decydującym dla pomiaru jest stan termometru, umieszczonego wewnątrz masy izolacyjnej, a mianowicie wysokość wskazań tego termometru będzie wprost proporcjonalna do przewodnictwa. Załączony tu wykres wskazuje te zależności dla szeregu zbadanych na innej drodze materiałów izolacyjnych przy temperaturze otoczenia plus 20°.

Ten sposób badania materiałów izolacyjnych, a też i budowlanych, aczkolwiek może niezbyt ścisły, pozwala na szybką ocenę wartości izolacyjnej, a ma zaletę łatwości obsługi, tanioci aparatu i niskich kosztów przeprowadzania doświadczenia.

Jak z prób praktycznych i szeregu badań na tem polu wynika, najlepszym izolatorem, jakiznamy, jest próżnia, a następnie powietrze i gazy w wypadku odpowiedniego ich unieruchomienia.

Zjawisko to tłumaczy się przede wszystkim przewodnictwem wła-



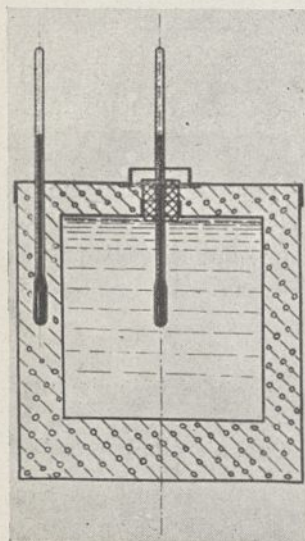
Ryżunek 5.

snem gazów, a następnie skokiem temperatury, jaki zawsze zachodzi między ścianą z materiału stałego, a otaczającymi ją gazami. Właściociom tym przeciwdziała bardzo silnie konwekcja. Dlatego więc przy fabrykacji materiałów izolacyjnych chodzi głównie o nadanie im struktury porowatej komórkowej bez kanalików, mogących ułatwiać konwekcję, przy zastosowaniu jednak materiału któryby sam przez się był możliwie złym przewodnikiem ciepła.

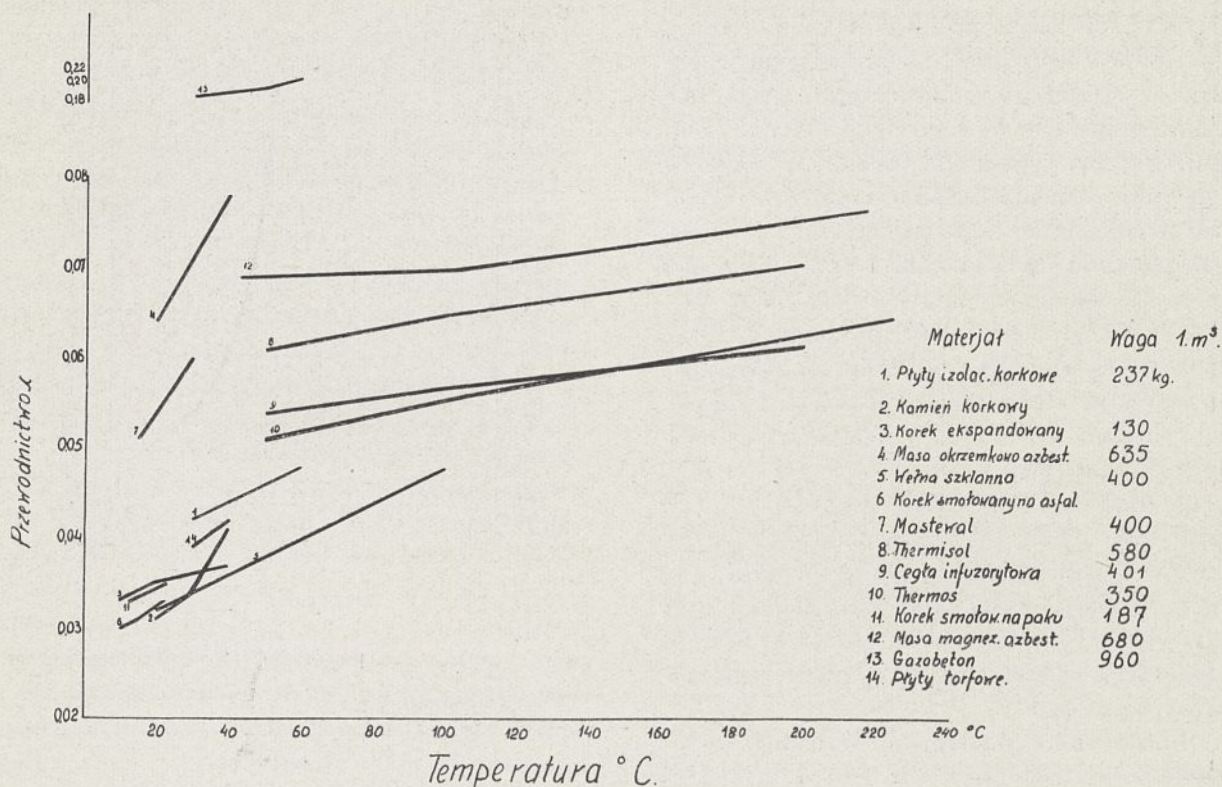
Zestawienie wyników naszych badań w układzie temperatura-przewodnictwo właściwe, obok cech charakterystycznych samych materiałów pozwala na wyciągnięcie wniosków, że wzrost przewodnictwa, rosnącego wraz z temperaturą zależy nietylko od własności samego materiału, ale też i od wielkości jego por.

Typowym tego przykładem jest powolny wzrost przewodnictwa w masach okrzemkowo-azbestowych i podobnych (Thermos—Thermisol), gdzie wielkość por jest minimalna, przyczem przewodnictwo wzrasta powoli. Przy materiałach zaś o dużych porach, jak n. p. przy Mastewalu, wzrost przewodnictwa jest bardzo szybki.

Przy wydawaniu certyfikatów na materiały izolacyjne i przy następnem sprawdzeniu tychże, n.p. przy odbiorze, podajemy oprócz opisu samego materiału i jego przewodnictwa, także i jego ciężar objętościowy, który w myśl tego, co wyżej powiedziano o własnościach tych materiałów, jest jedną z ich cech charakterystycznych, gdyż z dwu materiałów izolacyjnych o identycznych składnikach, zazwyczaj lepszym jest materiał o ciężarze objętościowym niższym.



Ryżunek 4.



Rysunek_6.

WYKAZ

współczynników przewodnictwa cieplnego materiałów pochodzenia krajowego (przy + 40°).

Korek lepiony kazeiną	0,044
„ ekspandowany	0,037
„ lepiony asfaltem	0,037
„ „ pakiem	0,038
Kamień korkowy	0,041
Cegła diatomitowa, krajowa	0,053
„Thermisol”	0,060
„Thermos”	0,050
Masa krzemkowo-azbestowa	0,078
„ magnezytowo - azbestowa	0,069
Wata szklana	0,036
Torf w płytach	ca 0,041
„Mastewal”	0,066
Gazobeton	0,19
Cegła ze szlaku wysokopieczowej	0,31

STRESZCZENIE.

Przestudowano sposoby mierzenia przewodnictwa cieplnego materiałów, izolacyjnych, opierając się na pracach i pomysłach Kno blauch'a i Poensgen'a.

Zbudowano aparat typu Poensgen'a, do którego konstrukcji wprowadzono poprawki pozwalające na lepsze uniknięcie koniecznych

strat ciepłych i umożliwiające łatwiejszą manipulację aparatem.

Stwierdzono istnienie pewnych zależności między grubością warstwy badanego materiału izolacyjnego, a obliczonym λ dla danego aparatu.

Podano najkorzystniejszy stosunek, zachodzący między grubością warstwy badanego materiału, a szerokością ramki zewnętrznej.

Dokonano pomiarów szeregu materiałów izolacyjnych i budowlanych pochodzenia krajowego.

Opracowano projekt małego, możliwie najprostszego aparatu dla orientacyjnych pomiarów materiałów izolacyjnych, przez uprzednie wycechowanie aparatu materiałami izolacyjnymi o znanym λ .

Podano obszernie zestawienie literatury odnoszącej się do teorii przewodnictwa i pomiarów przewodnictwa cieplnego.

Zestawienie literatury o przewodnictwie cieplnym i izolacjach.

W a r z y n i o k: „Materialprüfungswesen” Berlin.

V. L ö w y: „O tepelných Isolacích”. Chemický Obzor 3. 37, 172. (1928).

Wilhelm van Rinsum: „Die Wärmeleitfähigkeit von Steinen etc.” Forschungsarbei-

ten a. d. Gebiete d. Ingenieurwesens". Zeszyt 228, Berlin 1920.

Max Jakob: „Ueber einige neuere praktische Verfahren zur Messung d. Wärmeleitverm." Z. Ver. deut. Ing. **63**, 69, 118, (1919). Handbuch der Physik Bd. IX.

H. Gröber: „Wärmeübertragung". Berlin, Springer 1926.

M. Bosch: „Die Wärmeübertragung" Berlin, J. Springer.

Nusselt. Dysertacja. Mitteilungen über Forschungsarbeiten d. techn. Hochschule München. 20.VI. 1907.

Nusselt. „Wärmeleitfähigkeit von Isolierstoffen". Z. Ver. deut. Ing. **52**, 206. (1908).

H. Gröber: „Wärmeleitfähigkeit von Isolier und Baustoffen." Z. Ver. deut. Ing. **54**, 1319, (1910).

R. Poensgen: „Ein techn. Verfahren zur Ermittl. d. Wärmeleitfähigkeit." Z. Ver. deut. Ing. **56**, 1633. (1912).

Henicky: „Jahresversamml. d. Hauptstelle f. Wärmewirtschaft". Z. Ver. deut. Ing. **66**, 1030 (1922).

Merkel: „Die Grundlagen der Wärmeübertragung". Steinkopff. Drezno, Lipsk 1927.

M. Jakob: „Messung des Wärmeleitvermögens". Z. Ver. deut. Ing. **66**, 688, (1922).

C. Schmidt: „Neue Untersuchungen über den Wärmebedarf von Gebäuden und die Wärmeabgabe von Heizkörpern." Z. Ver. deut. Ing. **68**, 1134, (1924).

M. Jakob: „Wärmeleitungsvermögen von feuerfesten Steinen bei hohen Temperaturen". Z. Ver. deut. Ing. **67**, 181, (1923).

M. Jakob: „Wärmeübertragung". Z. Ver. deut. Ing. **72**, 341, (1928).

W. Rubczyński: „O izolacji rurociągów". Referaty wygłoszone na kursie inżynierskim w Politechnice we Lwowie IV. 1923.

F. Krauss: „Die Grundgesetze der Wärmeleitung und ihre Anwendung auf plattenförmige Körper". Berlin 1917. J. Springer.

M. Smoluchowski: „Wärmeleitung pulverförmiger Körper." Pisma T. II str. 117.

J. Tyndall: „Die Wärme als Art der Bewegung".

M. Jakob: „Struktur u. Wärmeleitfähigkeit von feuerfesten Steinen." Z. Ver. deut. Ing. **67**, 126, (1923).

M. Jakob: „Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Körper". Z. Ver. deut. Ing. **73**, 82, (1929).

J. S. Cammerer: „Neuzeitlicher Wärme u. Kälteschutz". Chem. Fabr. **1**, 318 i 341, (1928).

„Wärmeschutz und Bauwesen". Tonind. Ztg. **53**, 397, (1929).

ZUSAMMENFASSUNG.

Studien über thermische Isolationsmaterialien.

Gestützt auf die Arbeiten und Vorschläge von Knobloch und Poensgen wurden die Methoden zur Messung des Wärmeleitungsvermögens von Isolationsmaterialien studiert.

Es wurde ein Apparat vom Typus des Poensgen'schen gebaut und dabei Verbesserungen eingeführt, welche die Verminderung der unvermeidlichen Wärmeverluste und die Handhabung des Apparates erleichtern.

Es wurde festgestellt, dass eine gewisse Abhängigkeit besteht zwischen der Schichtendicke des untersuchten Isolationsmaterials und dem für den Apparat berechneten λ .

Es wurde das optimale Verhältnis gefunden zwischen der Schichtendicke des untersuchten Materials und dem Breitenausmass des äusseren Rahmens.

Für eine Reihe von inländischen Isolations- und Baumaterialien wurden die entsprechenden Messungen ausgeführt.

Es wurde ein kleiner möglichst einfacher Apparat, zur orientierenden Messung an Isolationsmaterialien projektiert, auf Grund einer vorangehenden Kalibrierung des Apparates gegen Isolationsmaterialien von bekanntem λ .

Es wird eine Litteraturzusammenstellung betreffend Theorie und Messung der Wärmeleitung gebracht.

Krakovanie nasyconych węglowodorów gazowych.

Le cracking des hydrocarbures saturés gazeux.

W. J. PIOTROWSKI i J. WINKLER.

Laboratorjum chemiczne rafinerji „Galicia" w Drohobyczu.

(Dokończenie)

II. Krakowanie odgazolinowanego gazu boryslawskiego.

We wstępie do części I. niniejszej pracy powiedziano, że technicznym źródłem propanu i butanu może być albo surowa gazolina (zwłaszcza kompresyjna), albo odgazolinowany gaz. W części pierwszej zajmowano się kwestją krakowania frakcji propano-butano-

wej, wydzielonej przy stabilizowaniu gazoliny. Tematem niniejszej pracy będzie termiczna obróbka odgazolinowanego gazu, celem skrakowania zawartych w nim jeszcze powyższych węglowodorów.

Odgazolinowany gaz boryslawski jest już

produktem mało wartościowym, gdyż może służyć tylko do celów opałowych i ewentualnie do pędzenia motorów spalinowych. To zastosowanie, jak już zaznaczyliśmy, ma ograniczone lokalne znaczenie, tak, że uzyskanie z gazu cennych węglowodorów nienasyconych może mieć napewno znaczenie praktyczne.

Pod tym kątem widzenia t. j. znalezienia jednej z dróg uszlachetnienia naszych znacznych zasobów gazów ziemnych¹⁾, prowadzono niniejszą pracę.

Część doświadczalna:

Aparatura użyta do doświadczeń była ta sama, co w pierwszej części niniejszej pracy. Jedyna różnica leżała w sposobie magazynowania i mierzenia gazu idącego do reakcji. Ponieważ gaz boryslawski ma nieco zmieniający się skład i wahającą się zawartość powietrza, nie można go nabierać wprost z rurociągu. Wobec tego zmagazynowano znaczącą ilość i korzystano z niej w ciągu całego doświadczenia. W tym celu skonstruowano wielki wytrzymały gazomierz o pojemności $1m^3$, i napełniono odgazolinowanym gazem boryslawskim pod ciśnieniem około $1 atm$. Do jednego doświadczenia użyto około $200 l$ gazu. Gaz idący do reakcji mierzono gazometrem, zaś szybkość przepływu regulowano precyzyjnym wentylem Le Rosignola. Ponieważ przy tym temacie interesowały nas tylko utworzone węglowodory nienasycone, nie wydzieliliśmy przeto, jak poprzednio, z gazów reakcyjnych węglem aktywnym utworzonych ewentualnie płynnych węglowodorów aromatycznych. (Jedna orientacyjna próba przekonała nas, że w temperaturze optymalnej zawartość tychże jest bardzo mała, tak, że dla prostoty zrezygnowaliśmy z ich o oznaczenia).

Materiał wyjściowy: Jak wspomniano, materiałem wyjściowym był gaz boryslawski wychodzący już z naszej, pracującej na węglu, gazoliniarni. Naturalnie, wskazaniem byłoby dla dalszych wniosków ten gaz dokładnie zanalizować t. j. oznaczać w nim % powietrza, % CO_2 , % CH_4 , % C_2H_6 , % C_3H_8 , C_4H_{10} , i t. d. (Analiza elementarna przy kilku składnikach nie prowadzi do celu). Tego rodzaju rozbiór gazów ziemnych jest w ostatnich kilku latach praktykowany w Ameryce

na drodze frakcjonowania gazów ziemnych w specjalnych aparatach, przy użyciu jako medjum chłodzącego skroplonego powietrza¹⁾ Niestety jednak brak u nas urządzenia do jego wytwarzania uniemożliwił nam tak potrzebny rozbiór chemiczny.

Wobec tego oznaczyliśmy²⁾ tylko:

- 1) Ciężar litrowy, $d_1 = 1.108 g$ (przy $0^{\circ}, 760 mmHg$)
- 2) Zawartość węglowodorów wrzących od 30° ; $g = 15 g/m^3$.
- 3) Zawartość tlenu $O_2 = 8.2\%$, więc obliczonego na tej podstawie powietrza P. = 39% .
- 4) Zawartość $CO_2 = 0.1\%$
- 5) Zawartość węglowodorów nienasyconych = 0%

Po przeliczeniu na gaz wolny od powietrza otrzymuje się okrągło: 1) $d_2 = 0.990 g$
2) $g = 24 g/m^3$

Zakładając dla prostoty, że wolny od powietrza gaz składa się jakoby z mieszaniny metanu i propanu, można obliczyć z ciężaru litrowego przeciętny dla orientacji skład:

$CH_4 = 78\% obj.$ $C_3H_8 = 22\% obj.$
lub około; $CH_4 = 55\% wa g.$ $C_3H_8 = 45\% wa g.$

Wyniki.

We wstępnych badaniach ustaliliśmy, tak ważny jak widzieliśmy w poprzedniej części I, czas nagrzania. W tym wypadku wynosił on $10-11 sek$, a więc był nieco dłuższy, niż przy czystym propanie-butanie. Należy to przypuszczalnie kłaść na karb rozcieńczającego działania przeważającej ilości metanu. Wyniki w zależności od temperatury pracy przy tym czasie ogrzewania podaje tablica VII i VIII i wykresy 10 i 11.

¹⁾ Burrel, Seibert i Robertson. U. S. Bureau of Mines I. Paper 104.

Shepherd i Porter, Ind. Eng. Chem. 15 1143 (1923).

Pobielniak, Refiner March (1929).

Davis, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edition 1 61. (1929).

H. C. Allen, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edition 1. 227. (1929).

Tropsch i Dittrich, Brennstof-Chem. 6. 169. (1925).

²⁾ Porównaj analizę gazu boryslawskiego Kling i Dobijanka Metan 2. 49. (1918).

¹⁾ Kling, Metan 2. 3. (1918).

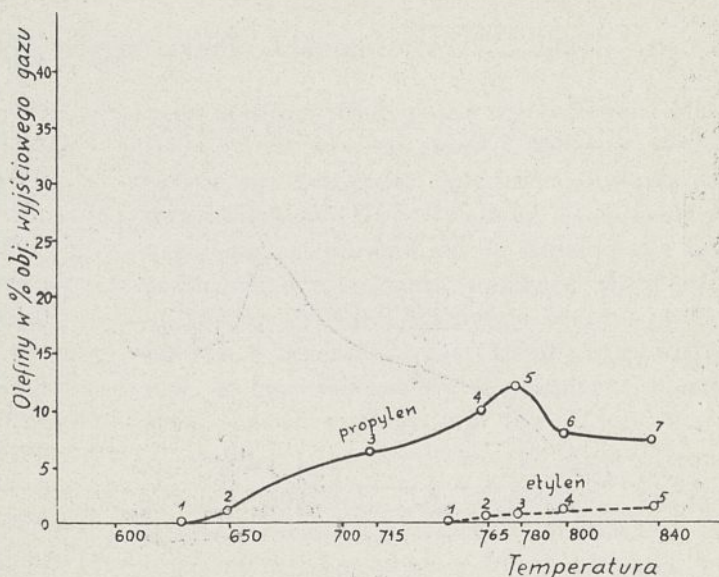
Wydatek produktów w procentach objętościowych wyjściowego gazu obliczono ze wzoru:

$$X = \frac{d_1 W}{100b} \text{ gdzie:}$$

d_1 (ciężar litrowy wyjściowego gazu) = 1.108 g, W = wydatek gazu, b = procent produktu.

Omówienie wyników.

Krakowanie odgazolinowanego, zawierającego powietrze gazu boryslawskiego dało nadzwyczaj korzystne rezultaty. Widzimy przedewszystkiem, że przy żadnej temperaturze nie wydzielila się sadza lub koks, przeciwnie po największej części ściany aparatury były zupełnie czyste. Małe ślady sadzy osadziły się tylko na zimniejszych flan-



Rys. 16.
Wykres 10.

TABLICA VII.

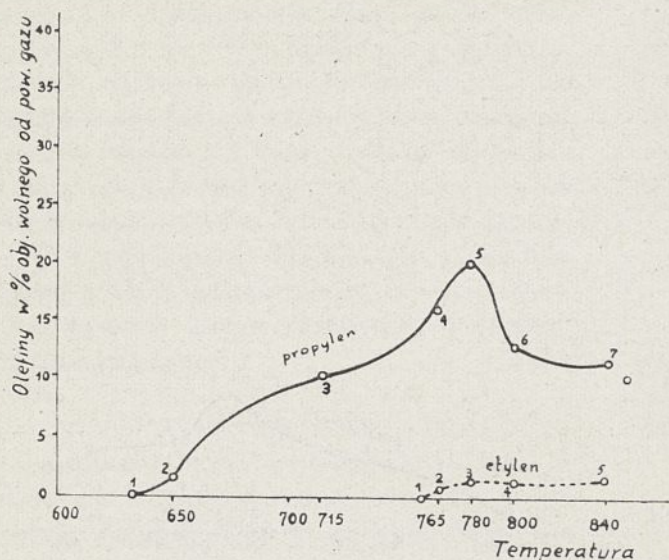
Temperatura pieca	Wydatek produktów w % wag.			Własności przereagowanego gazu							$\frac{d_1}{b} \cdot \frac{w}{100}$
	Gaz (W)	Sadza	Straty H_2O	ciężar litrowy (b)	CO_2	propylen	etylen	O_2	- CO	N_2 obl.	
650°	93,5	0	6,5	1,03	4 %	1 %	0 %	0%	0 %	30,8%	1,00
715°	92,8	0	7,2	0,982	2,6%	6,2%	0 %	0%	1 %	29,6%	1,04
765°	93,2	0	6,8	0,933	2,8%	9 %	0,2%	0%	2,4%	28,2%	1,09
780°	93,0	śląd	7,0	0,925	2,6%	11 %	0,5%	0%	2,8%	28 %	1,10
800°	92,5	śląd	7,5	0,913	2,6%	7 %	0,5%	0%	3,2%	29,5%	1,12
840°	93,5	śląd	6,5	0,8948	2 %	6 %	0,8%	0%	3,8%	26,8%	1,15

TABLICA VIII.

Temperatura pieca	Wydatek produktów w % obj. gazu wyjściowego (x)				Wydatek olefin obliczony na wolny od powietrza gaz w jego procentach			
	CO_2	CO	$C_2 H_6$	$C_2 H_4$	propylen		etylen	
					% wag.	% obj.	% wag.	% obj.
650°	4	0	1	0	3	1,6	0	0
715°	2,7	1	6,3	0	19,5	10,3	0	0
765°	3,1	2,6	9,8	0,2	30,2	16,	0,4	0,3
780°	2,9	3,1	12,1	0,6	37,8	20	1,2	1,0
800°	2,9	3,6	7,8	0,6	24,1	12,8	1,2	1,0
840°	2,3	4,4	6,9	0,9	21,2	11,3	1,9	1,5

szach. Ponieważ jak w części III zobaczymy, nie ma to w tej mierze miejsca przy innych gazach wolnych od powietrza, przypisuje się to obecności tlenu (powietrza) w gazie. Prawdopodobnie tlen zapobiega, w jakiś dotychczas jesz-

cze przez nas nie zbadany sposób, osadzaniu się sadzy na ścianach pieca. Jak wynika z analizy gazów reakcyjnych, tlen znikł zupełnie, a na jego miejsce występują CO_2 , CO i H_2O .



Rys. 17.
Wykres 11.

Wodzie należy też przypisać większe niż zazwyczaj straty (patrz tablica VII), ponieważ usuwano ją z gazu przed gazomierzem wieżą z CaCl_2 . Widzimy zarazem, że przeciętnie połowa tlenu (4%) wytworzyła CO_2 i CO , druga oczywiście H_2O . Co się tyczy stosunku CO_2 do CO , to przy niższych temperaturach 650 mamy prawie wyłącznie CO_2 , przy wyższych 840° zaczyna się już przewaga CO .

Nie ulega kwestji, że stoi to w związku z większą dyssocjacją: $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$.

Przystępując do tego tematu sądziliśmy, że obecność powietrza będzie niekorzystna dla tworzenia się węglowodorów nienasyconych. Doświadczenia dały inny rezultat. Okazało się mianowicie że przy temperaturze najniższej, t.j. 650°, przy której tylko znikoma ilość węglowodorów nienasyconych utworzyła się, cały tlen już został zużyty, czyli że najpierw przebiega proces utlenienia z usunięciem tlenu, potem zaś krakowanie, czemu oczywiście trwałe produkty spalania nie mogą już przeszkadzać. Znamiennem jest także, że mimo specjalnych badań nawet śladu formaldehydu nie wykryliśmy.

Co się tyczy powstałych przez krakowanie węglowodorów nienasyconych, to przede wszystkim charakterystycznym jest tworzenie się prawie wyłącznie propylenu, a tylko małych ilości etylenu. Znaczy to, że krakowaniu nie ulegał obok metanu ewentualnie zawarty etan, tylko wyższe węglowodory.

Sumaryczna ilość węglowodorów nienasyconych w optymalnych warunkach jest bardzo wielka, gdyż wynosi, licząc na wyjściowy gaz, 12,7% obj. Zakładając, że obecność powietrza w niczem nie sprzyja tworzeniu się węglowodorów nienasyconych (przeciwnie spala przecież równoważną ilość węglowodorów), otrzymamy po przeliczeniu na wolny od powietrza gaz 21% obj. węglowodorów nienasyconych, cyfrę bardzo poważną, pozwalającą bezsprzecznie na przemysłową kalkulację tego procesu. Daje to bowiem wydatek, jak widać z tablicy II, około 40% wagowych prawie czystego propylenu (!). Porównując tę cyfrę z cyfrą obliczoną orientacyjnie dla ewentualnego składu gazu borysławskiego wolnego od powietrza wygląda to tak, jak gdyby gaz borysławski zawierał tylko ślady etanu, pozatem zaś metan i wyższe począwszy od propanu, gdyż ilość 40% wag. propylenu jest prawie 100-%owym wydatkiem z obliczonych 45% wag. jako propan.

Ponieważ dla ścisłości kilkakrotnie powtórzyliśmy doświadczenie przy około 780° (optimum) i uzyskaliśmy ten sam rezultat (ponad 12% w procentach wyjściowego gazu, co dalej przeliczone daje podaną już cyfrę 21,2% objętości węglowodorów nienasyconych dla wolnego od powietrza gazu), możemy z tego osiągnąć jeszcze jeden ważny wniosek. Mianowicie wynika z tego, że krakowanie propanu-butanu i t. d. w rozcieńczeniu metanem daje wyższy (prawie teoretyczny) wydatek, niż ma to miejsce przy pirolizie czystych produktów. (Dla czystego „gazolu”, jak wynika z części I, wydatek wagowy nie przekracza 50%).

Wobec powyższego, udowodniono, że krakowanie gazu tak mało wartościowego, jakim jest odgazolinowany, zawierający powietrze, gaz borysławski, jakoteż każdego innego gazu, byle zawierającego wyższe homologi metanu, prowadzi w optymalnych warunkach, czasu nagrzania i temperatury, do znacznego wydatku węglowodorów nienasyconych, a to przeważnie cennego propylenu¹⁾.

¹⁾ Opisany sposób pracy i optymalne warunki zgłosiliśmy do ochrony patentowej.

III. Krakowanie gazu z dystylacji wysoko-ciśnieniowej „Cross”.

W jednej z poprzednich prac¹⁾ opracowaliśmy metodę otrzymywania wyższych alkoholi z gazów pochodzących z urządzeń dystylacyjnych i krakowych, a w szczególności z naszej dystylacji wysoko-ciśnieniowej „Cross”. Przy projektowaniu urządzenia technicznego, bliższa kalkulacja wykazała nam, że urządzenie do produkcji wyższych alkoholi oplaca się jeszcze przy zawartości około 5% propylenu i homologów. Jak wówczas²⁾ podaliśmy, gaz uchodzący z dystylacji wysoko-ciśnieniowej „Cross” zawiera ich od 8—10% a więc w stanie takim jaki jest, pozwala na tego rodzaju przeróbkę. Oprócz zawartości węglowodorów nienasyconych, powyższy gaz zawiera jeszcze, zależnie od temperatury, w której utrzymujemy chłodziak benzynowy, od 80—200 g lekkiej gazoliny w m³. Chcąc ten gaz przerobić na alkohole, okazało się, koniecznym, jak podano, poprzednio go odgazolinować. Jednak oprócz tej przy zwyczajnych warunkach płynnej frakcji węglowodorowej, nawet odgazolinowany gaz, sądząc po jego innych własnościach, zawiera jeszcze dużo propanu i butanu.

W ten sposób, opierając się na wynikach doświadczeń podanych w części I i II, nasunęła się myśl, aby również i w tym wypadku przez krakowanie tego gazu podwyższyć w nim zawartość węglowodorów nienasyconych, co równocześnie uprości dalszą przeróbkę, gdyż niepotrzebnie stanie się jego odgazolinowanie.

Tak przedstawia się myśl technicznej przeróbki gazu takiego, jaki obecnie dostarcza każdy oddzielnik gazowy przy dystylacji krakowej we fazie płynnej. Wiadomą jest jednak rzeczą, że surowe benzyny krakowe, opuszczające oddzielnik gazowy, zawierają znaczne jeszcze ilości gazowych i już płynnych, lecz bardzo lekkich węglowodorów. Ilości te sięgają nawet 8% wagowych surowej benzyny i uchodzą bezużytecznie w powietrze przy dalszej przeróbce benzyny, więc przy magazynowaniu, rafinacji i redystylacji.

W ten sposób źródłem poważnych ilości gazowych węglowodorów od C₁ — C₅ jest z jednej strony gaz krakowy, z drugiej surowa ben-

zyna krakowa. Okazuje się więc celem stabilizowania tej surowej benzyny, zanim opuści ona urządzenie krakowe i dostanie się do rezerwuaru¹⁾. Myśl tę realizuje się od niedawnego czasu u nas tak, że po wbudowaniu odpowiedniego urządzenia, opuszczają ostatecznie aparaturę: 1) Wystabilizowana benzyna wolna od gazu i bardzo lotnych (do 40°) węglowodorów, 2) gaz wzbogacony w pożądane do naszych celów węglowodory (C₃—C₅).

Poniżej podajemy wyniki doświadczeń przeprowadzonych: A) z gazem, ubogim w lekkie składniki bez stabilizacji benzyny, B) z gazem wzbogaconym w lekkie składniki ze stabilizowanej benzyny.

Jeden gaz i drugi odpowiadają stosunkom istniejącym w praktyce, a więc gaz (A) pochodzi z oddzielnika gazowego w stanie dotychczasowym, gaz (B) zawiera właśnie tyle lekkich części, ile łącznie ze stabilizacją do niego przejdzie.

Część doświadczalna.

Aparatura krakowa jest ta sama, co w poprzedniej części pracy. Badanym gazem napełniano opisany gazomierz i przeprowadzano z nim całe doświadczenie.

Gaz A. Własności tego gazu były następujące:

- 1) Ciężar litrowy, $d = 1.274 \text{ g}$
- 2) Zawartość węglowodorów wrzących od 25° = 80 g/m³.

o własnościach:

$$d_{4}^{15} = 0.653$$

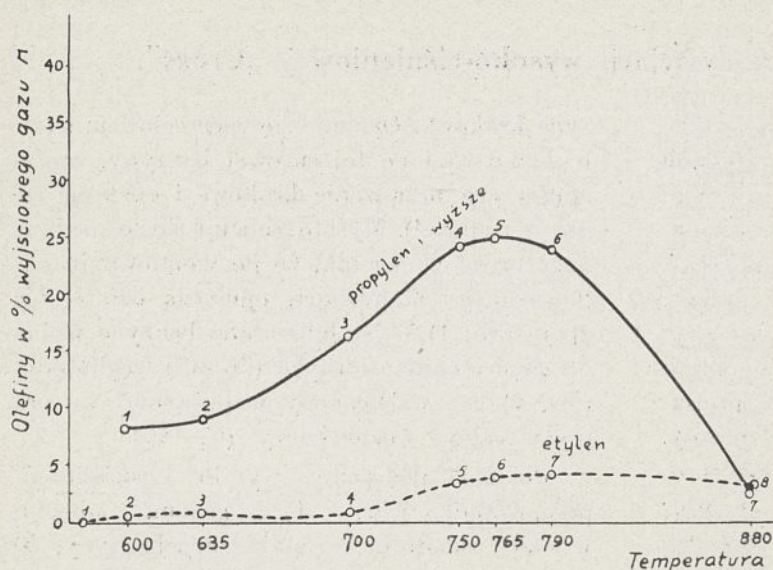
dystylacja:

/26	
30° —	6.5%
50° —	57 %
70° —	73.5%
100° —	79.5%
120° —	80.5%
poz. —	1 %
straty =	18.5%

¹⁾ Przemysł Chem. 13, 209 (1929).

²⁾ (loc. cit.).

¹⁾ Porów. G. A. Burrell i R. P. Mase, Refiner, November 77—80 (1929).



Rys. 18.
Wykres 12.

TABLICA IX.

Temperatura	Wydatek produktów w % wagowych			Własności gazu			
	Gaz (W)	Sadza	Straty	ciężar litrowy	CO ₂ +H ₂ S (% obj)	olefiny o C>2 (% obj)	etylen (% obj.)
600°	100	0	minim.	1,27	0,15	8,3	0,5
635°	100	0	„	1,17	0,1	8,6	0,6
700°	100	ślady	„	0,116	0,1	13	0,8
750°	99,5	0,5	„	0,89	0,1	17	2,5
765°	99	1	„	0,754	0,1	15	2,5
790°	97	3	„	0,686	0,1	13,5	2,5
880°	88	12	„	0,616	0,1	1,5	1,9

Uwaga do tablic IX — XII.

W tej części nie podano, jak w poprzednich, wydatku olefin w % wagowych materiału wyjściowego, ponieważ tutaj nie jest nam znany jeszcze wzajemny stosunek procentowy propylenu i homologów w olefinach o C > 2.

TABLICA X.

Temperatura pieca	Wydatek olefin w % obj. gazu wyjściowego	
	olefiny o C > 2	etylen
600°	8,3	0,5
635°	9,4	0,7
700°	16,3	1
750°	24,2	3,6
765°	25,1	4,2
790°	24,2	4,4
880°	2,7	3,4

- 3) Zawartość powietrza = ślady
- 4) „ CO₂+H₂S=0.15%
- 5) „ olefin o C>2= 8.2%
- 6) „ etylenu = 0.5%

Wyniki:

Wstępne badania ustaliły optymalny czas ogrzewania (patrz część I i II) na 9—10 sek.

Wyniki w zależności od temperatury krakowania podaje tabela IX i X i wykres 12.

Gaz B. Własności tego gazu były następujące:

- 1) Ciężar litrowy $d = 1.460 \text{ g}$
- 2) Zawartość węglodorów wrzących od 25° = 252 g/m³

własności tej gazoliny:

$$d_{4}^{15} = 0.668$$

dystylacja:

/24
 30° — 5%
 50° — 61%
 70° — 75%
 100° — 78%
 125° — 82%

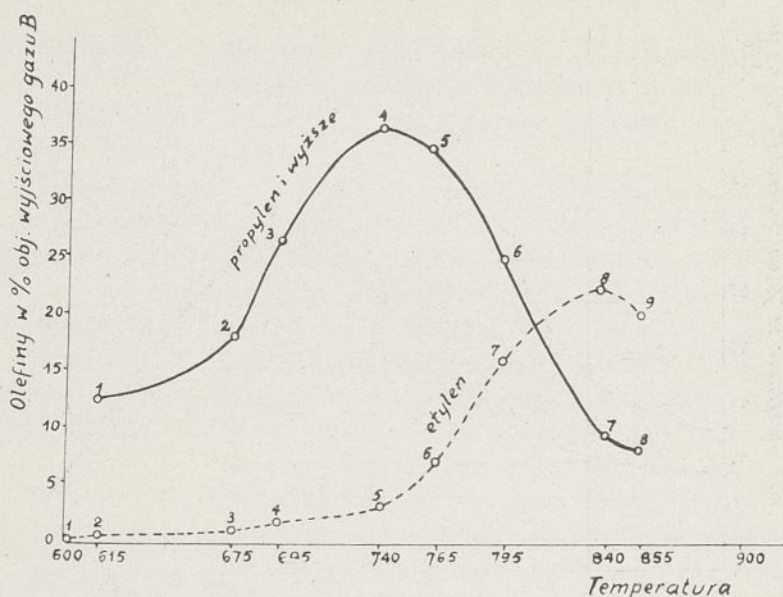
pozostałość — 1%
 straty = 17%

- 3) Zawartość powietrza = ślady
 4) „ „ $CO_2 + H_2S = 0.1\%$
 5) „ „ olefin o $C > 2 = 11.6\%$
 6) „ „ etylenu = 0.4%

Ustalony optymalny czas nagrzania około 9 sek.

Wyniki krakowania w zależności od temperatury podają tablice XI i XII i wykres 13.

Wreszcie wykres 14 zawiera zestawienie wydatku olefin w procentach objętościowych gazów wyjściowych *A* i *B*.



Rys. 19.
Wykres 13.

TABLICA XI.

Temperatura pieca	Wydatek produktów w % wagowych			Właściwości gazu			
	Gaz (W)	Sadza	Straty	ciężar litrowy	o % obj.		
					$CO_2 + H_2S$	olefiny o $C > 2$	etylen
615°	100	0	minim.	1,44	0,1	12,4	0,6
675°	100	0	„	1,277	0,1	15,4	1
695°	100	ślady	„	1,220	0,1	22	1,4
740°	99,5	0,5	„	0,901	0,1	23	2
765°	98	2	„	0,853	0,1	20	4,3
795°	97,2	2,8	„	0,765	0,1	13	8,2
840°	91	9	„	0,603	0,1	4	9,3
855°	86	14	„	0,550	0,1	3	7,4

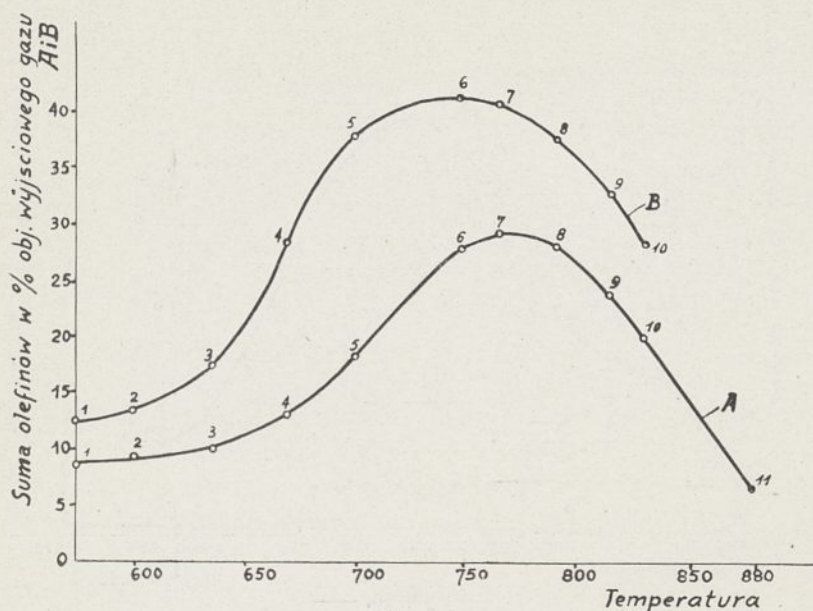
TABLICA XII.

Temperatura pieca	Wydatek olefin w % obj. gazu wyjściowego	
	olefiny o $C > 2$	etylen
615°	12,5	0,6
675°	17,7	1,1
695°	26,4	1,7
740°	36,8	3,2
765°	34	7,3
795°	24,7	16
840°	9,6	22,3
855°	8,1	20

Omówienie wyników.

Jak było do przewidzenia, również i tego rodzaju gazy dystalacyjne dają się krakować na węglowodory nienasycone. Optimum temperatury dla gazu *A* leży wyżej od temperatury dla gazu *B* ($A = 765^\circ$, $B = 740^\circ$). Świadczy to, że im bogatszy jest gaz węglowodory, ulegające pirolizie, tem niżej leży jego optymalna temperatura krakowania i tem krótszy jest potrzebny czas nagrzania¹⁾. Co się tyczy początkowej temperatury krakowania, to dla obu gazów leży ona nieco powyżej 600° . Wydatki węglowodorów nienasyconych

¹⁾ Porównaj część I i II.



Rys. 20.
Wykres 14.

w optymalnych warunkach są większe dla gazu *A* niż *B*, co stoi w prostym związku z większą zawartością węglowodorów wyższych od C_2 .

Z węglowodorów nienasyconych przeważa zawsze propylen i dopiero powyżej temperatury optymalnej zaczyna przeważać etylen. Począwszy od temperatury około 800° , krakowanie przebiega z coraz to większą depozycją węgla, przyczem wydatek węglowodorów nienasyconych maleje.

Z punktu widzenia praktycznego, osiągnięte wyniki wykazują wielką ekonomiczność krakowania gazów dystylacyjnych celem znacznego podwyższenia wydatku węglowodorów nienasyconych (przeważnie propylenu). I tak widzimy bowiem, że dla gazu *A*, zawierającego pierwotnie tylko 8.3% objętości węglowodorów nienasyconych o $C > 2$, można na tej drodze osiągnąć aż 25.1% t. j. powyżej 3-krotnej ilości, obok poważnej już ilości, też cennego, (4.2%) etylenu. Gaz *B*, t. j. ten, który po wbudowaniu stabilizatora będzie uchodził z aparatury krakowej, zawierający pierwotnie 11.6% węglowodorów nienasyconych o $C > 2$, osiąga w warunkach optymalnych 36.8% objętości, a więc już prawie 4-krotnie więcej.

Cyfry te są tak wymowne, że dalsze uzasadnienia ekonomiczności tego procesu są zbyteczne. Omówimy jeszcze pewien moment natury technicznej. Dotychczasowe systemy krakowania należą przeważnie do systemów pracują-

cych we fazie płynnej i plynno-parowej (Cross, Dubbs, Burton, Jenkins, Holmes-Manley i t. d.). Zaś tylko mała liczba (około 4 jednostki) pracuje od niedawna we fazie parowej, a to metodą dwóch przedewszystkiem systemów (Gyro i Little).

Wszystkie systemy zasadniczo produkują gazy, tylko pierwsze, z powodu pracy w o wiele niższych temperaturach ($420-480^\circ$), dają ich znacznie mniej niż drugie, stosujące temperatury ($600-700^\circ$). Dalszą zasadniczą różnicą w jakości obu rodzajów gazu jest zawartość w nich węglowodorów nienasyconych. Z systemów w fazie płynnej gazy mają nie więcej jak 6—12%, zaś z systemów w fazie

parowej, ponad 50%(!)¹⁾. Powyżej powiedziane tłumaczy dlaczego dotychczasowe wyzyskiwanie gazów z dystylacji krakowych w kierunku zamiany zawartych w nich węglowodorów nienasyconych n. p. na wyższe alkohole, jest mało rozpowszechnione. Poza jedną lub dwiema wielkimi rafinacjami, posiadającymi zresztą po kilkanaście Crossów i Dubbsów, które wytwarzają po około 5 wagonów alkoholu miesięcznie, mało kto ma zainteresowanie tą zresztą bardzo rentowną fabrykacją. Nadmieniamy to tylko z tej przyczyny, ponieważ gazu z rozpowszechnionych systemów krakowania w fazie płynnej jest przedewszystkiem mało, dalej jest on z natury ubogi w węglowodory nienasycone.

Że jest to decydująca przyczyna, udowodnia fakt, że przy najnowszych stosowanych w Ameryce systemach krakowania we fazie parowej, albo już dawno²⁾ (prof. Pilat jeszcze przed trzema laty widział w Ameryce fabrykę wyższych alkoholi u Littla w Barnsdall), albo w pośpiechu (Gyro) takie urządzenia dobudowują.

Uszlachetnienie tych wielkich mas gazu pozwala systemom we fazie parowej wprost na rentowność fabrykacji.

Niniejsze prace (zgłoszone do patentu) wykazały, że nawet dla systemów krakowania we

¹⁾ C. R. Wagner, Nat. Petr. News. October 173—178 (1929).

²⁾ A. D. Little, Chemistry & Industry 48. Trans. 202—208 (1929).

fazie ciekłej można stosunki radykalnie zmienić przez:

1) Stabilizowanie w aparacie krakowym surowej benzyny i podwyższenie z jednej strony wydatku gazu, z drugiej uzyskanie surowej benzyny, nie dającej, przy dalszem magazynowaniu i przeróbce, w dalekiej mierze takich strat jak bez stabilizowania.

2) Przez krakowanie tego gazu bogatego we węglowodory wyższe, od C_2-C_5 , uzyskując ilości węglodorów nienasyconych bardzo już zbliżone do występujących w gazach z krakingów we fazie parowej.

Zestawienie wyników z części I, II i III.

1) Wykazano, że węglowodory gazowe od C_2-C_5 , bez względu w jakiej koncentracji w danym gazie występują, ulegają w odpowiednich warunkach temperatury i czasu nagrzania pirolizie z utworzeniem znacznych ilości węglodorów nienasyconych.

2) Obok wysokości temperatury, ma czas nagrzania decydujące znaczenia przy tym procesie. Przy długim czasie nagrzania węglowodory gazowe mają tendencję do rozkładu na proste, trwale składniki, a to CH_4 , węgiel i wódór. Przy zbyt krótkim czasie nagrzania, rozkład jest niezupełny, zaś przy wyższych temperaturach trudno uniknąć lokalnych przegrzań z wydzieleniem węgla.

3) Dla każdej koncentracji krakujących lekkich (gazowych) węglodorów istnieje optymalny czas nagrzania, i temperatura wytwarzania węglodorów nienasyconych, stojące do niej w odwrotnym stosunku.

Mianowicie dla czystej fabrykacji propanobutanowej, jest czas nagrzania najkrótszy (8 sek), dłuższy już dla zawierającego metani etan gazu z dystylacji „Cross” (10 sek), zaś najdłuższy dla najuboższego gazu, jakim jest boryslawski (11 sek). Analogicznie optymalna temperatura wynosi w wypadku pierwszym 730° , w drugim $740-765^\circ$ w ostatnim 780° .

4) Zaobserwowano katalityczne działanie wydzielonego węgla przy dłuższem stykaniu się z krakującymi węglodorami w kierunku dalekoidącego rozbitcia ich cząsteczki i wydzielania dalszych ilości sadzy.

5) Wyższe temperatury krakowania ponad 800° , sprzyjają tworzeniu się węglodorów aromatycznych (do 22% gazolu), a to wyłącz-

nie prawie pierścieniowych, jak benzenu, nafalenu, antracenu, fenantrenu, przyczem z podwyższeniem temperatury pierwsze ustępują następującym.

6) Wykryto w produktach krakowania „Gazolu” przy niższych temperaturach (700°) butadien, zaś przy 800° i wyżej małe ilości acetylenu.

7) Na podstawie osiągniętych wyników wykazuje się ekonomiczność krakowania wszelkich gazowych nasyconych węglodorów w kierunku otrzymania reaktywnych, już i dlatego cennych, węglodorów nienasyconych. Dotyczy to przedewszystkiem odgazolinowanego gazu boryslawskiego, gazów dystylacyjnych, a nawet gotowego już produktu, jakim jest „Gazol”.

Zresztą uważa się, że każdy inny gaz zawierający homologi metanu może się nadawać do tej korzystnej przeróbki.

Poczuwamy się do milego obowiązku serdecznie podziękować JWPanu Prof. Dr. St. Pilatowi za żywe zainteresowanie się i cenne uwagi udzielone nam w toku niniejszej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über das Kracken von gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

1) Es wurde gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen, ohne Rücksicht auf ihre Konzentration in den technischen Gasen, unter Bildung von bedeutenden Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe zerlegt werden können, wenn man sie genügend lange dem Einflusse entsprechender Temperaturen aussetzt.

2), Ausser der absoluten Höhe der Temperatur übt bei diesem Prozesse auch die Dauer der Temperatureinwirkung einen bedeutenden Einfluss aus. Ueberschreitet die Erhitzungsdauer der gasförmigen Kohlenwasserstoffe das Optimum, so zerfallen letztere in Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff, während bei zu kurzer Erhitzungsdauer die Zerlegung unvollständig ist.

3) Für jede Konzentration von gasförmigen Kohlenwasserstoffen gibt es ein Optimum der Temperatur und Erhitzungszeit, welches die grösste Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen liefert, und zwar stehen die Höhe der Zersetzungstemperatur und die nötige Zeitdauer der Einwirkung, im umgekehrten Verhältnis zur Konzentration der zu zerlegenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe. So betrug das Optimum der Erhitzungsdauer für ein reines Propan-Butangemisch (sogenanntes Gasol) 8 Sekunden, für ein Methan und Aethan enthaltendes Krackgas, von einer Cross-Krackanlage stammend, 10 Sekunden, für ein hauptsächlich Methan und nur wenig höhere Homologe enthaltendes Erdgas (Boryslaw) jedoch 11 Sekunden. Die optimale Temperatur betrug im ersten Fall 730° , im zweiten $740-765^\circ$ und im dritten Falle 780° .

4) Es wurde beobachtet, dass die reagierenden Gase bei längerer Berührung mit ausgeschiedenen Kohlenstoff zu weitgehender Zersetzung und weiterer Kohlenstoffabscheidung neigen.

5) Bei Erhöhung der Kracktemperatur über 800° bilden sich neben ungesättigten Verbindungen aromatische Kohlenwasserstoffe (bis 22% auf „Gasol“ gerechnet) und zwar hauptsächlich nur aus kettenlosen Ringen bestehende Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphtalin, Anthrazen, Phenantren u.s.w. Bei steigender Temperatur nimmt die Menge der zuerst genannten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Gunsten der nachfolgenden ab.

6) Unter den Produkten der Zersetzung von „Gasol“ bei etwa 700° wurde Butadien, bei 800° und darüber hinaus ein wenig Acetylen gefunden.

7) Die Ergebnisse der angestellten Versuche zeigen, dass die pyrogene Zersetzung aller gasförmigen, gesättigten Kohlenwasserstoffe zwecks Erzeugung der reaktionsfähigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe wirtschaftlichen Nutzen verspricht. Als Ausgangsprodukte kommen in erster Reihe (entgasolisiertes) Erdgas, ferner Destillationsgase und sogar das „Gasol“, ein technisches Fertigprodukt, in Betracht.

Wielkie Koncerny Chemiczne.

Grands syndicats de l'industrie chimique

Stefan GRUCHAŁA.

Ruch koncentracyjny, który tak żywo rozwija się w życiu przemysłowym, obejmuje również i przemysł chemiczny. W miejsce odosobnionych małych i większych zakładów, prowadzących z sobą nieustanną walkę konkurencyjną, przemysł chemiczny na Zachodzie zorganizowany jest dziś w kilka potężnych koncernów, operujących kapitałami, sięgającymi w setki, a nawet i tysiące milionów złotych. Rozwój tych koncernów jest stały, a metody oddziaływania tak skomplikowane, że trudno jest określić, jakie są granice ich wpływów i czy i jakie fabryki pozostają jeszcze wolne od opieki tych potentatów.

Próbę omówienia działalności i zasięgu wpływów wielkich koncernów chemicznych przedsięwziął dr. Alfred Markus, naczelny publicysta „Industrie und Handelszeitung“.

W niezmiernie ciekawej książce, p. t. „Die Grossen Chemiekonzerne“ znajdujemy opis sześciu wielkich koncernów chemicznych: l'Air Liquide, Imperial Chemical Industries Ltd., Kuhlmann-Konzern, Dupont-Konzern, Montecatini.

L'Air Liquide. Towarzystwo to dzięki posiadaniu w swych rękach szeregu cennych patentów, z pośród których najważniejszą rolę odgrywa metoda Claude'a, ma w życiu przemysłowym stanowisko mocno ugruntowane, pomimo, że kapitał własny tego przedsiębiorstwa nie dosięga 100 mil. franków.

Zakłady będące pod wpływem koncernu l'Air Liquide podzielić można na następujące grupy: a) fabryki związków azotowych — Société Chimique de la Grande Paroisse, Compagnie des Mines de Bethune, Compagnie de l'Ammoniaque Synthétique, produkujące „potazot“, Société Belge de l'Azote, Societa Azogeno, Societat Iberice, L'azote Incorporatet;

b) fabryki tlenu. W tym dziele kontroluje l'Air Liquide 41 fabryk we Francji oraz

Societa Italiana Ossigeno ed altri Gas, Societat Espanola Oxigeno, Societat Oxhidrica Espanola Société d'Oxigène et d'Acetylène d'Extrême Orient, Air Reduction Company.

Poza wymienionymi grupami l'Air Liquide kontroluje jeszcze kilka fabryk, budujących aparaty do spawania i cięcia tlenem.

Z patentów posiadanych przez l'Air Liquide korzysta szereg państw, a między innymi i Polska, gdzie w koksowni w Knurowie stosowana jest metoda Claude'a.

Imperial Chemical Industries Ltd. powstało w 1926 roku dla obrony angielskiego rynku wewnętrznego i kolonialnego przed konkurencją zagranicznego przemysłu chemicznego. Założycielami I. C. I. Ltd. są Brunner Mond & Co., Nobel Industries Ltd., the British Dyestuffs Corporation i the United Alkali Company.

Inicjatywa założenia I. C. I. Ltd. wyszła ze strony jednego z kierowników British Dyestuffs Co. sir Alfreda Monda, obecnie już Lorda Melchett.

British Dyestuffs Co. założona w 1919 r., rozporządzająca kapitałem 10 mil. funtów, popierana wybitnie przez rząd angielski, była przedsiębiorstwem zupełnie nierentującym się (w jednym tylko roku poniosła 700.000 funtów straty), tak że znaczenie jej z roku na rok malało. W przeciwieństwie do niej trzej inni założyciele kartelu stanowili organizacje silne, dobrze prowadzone i przynoszące swym akcjonariuszom poważne zyski.

Brunner Mond & Co. założone zostało w 1881 r. i dysponowało kapitałem 15 mil. funtów.

Nobel Industries Ltd. założone, zostało w 1918 r., jako Explosivse Trades Ltd. poczem w 1920 r. zostało przemianowane na Nobel Industries Ltd. Towarzystwo to, rozporządzające kapitałem 18 milionów funtów, posia-

dało kontrolę nad działalnością 44 przedsiębiorstw.

United Alkali Co. — założone w 1890r dysponujące kapitałem 3,7 mil. funtów, posiadało poważne wpływy w szeregu towarzystw przemysłowych zarówno w Anglii, jak i zagranicą, i dawało doskonale zyski.

W jaki sposób, pomimo poważnych sprzeciwów ze strony akcjonariuszy tych trzech przedsiębiorstw, udało się sir Alfredowi Mondowi utworzyć kartel — pozostanie tajemnicą.

Kapitał zakładowy kartelu określono na 56.802.996 funtów.

Polityka Imperial Chemical Industries Ltd. poszła w kierunku opanowywania nie tylko przedsiębiorstw chemicznych, ale również zakładów przemysłu metalowego, tak że dziś cały szereg fabryk metalowych jest kontrolowany przez kartel. Wymienić tu należy: Elliotts Metal Company, Kynoch Ltd., British Copper Manufacturers Ltd. To ostatnie, powstało w 1924 r. z połączenia Vivian & Sons Ltd., Williams Forter & Co., Pascoe Greenfell & Sons i Grice and Son, które odgrywa w angielskim przemyśle metalowym pierwszorzędną rolę, kontrolując ze swej strony szereg fabryk w Anglii i Australji. W październiku r. b. został zakupiony przez I. C. I. Ltd. 25%-owy pakiet akcji niemieckiego towarzystwa Hirsch-Kupfer und Messingwerke A. G.

Z pośród fabryk przemysłu chemicznego, niezależnie od przedsiębiorstw pozyskanych już przy powstaniu kartelu, a kontrolowanych przez założycieli kartelu, uzyskano wpływy w szeregu fabryk, z których wymienić należy Cossel Cyanide Company i Welsbach Light Company, produkującej Auerowskie siatki gazowe.

Specjalną uwagę poświęca kartel sprawie prowadzenia fabryk nawozów sztucznych dla całego Imperium.

Na czele kartelu stoi zarząd, którego pracami kieruje dwóch prezesów Lord Melchelt i Sir Harry Mc. Gowan.

I. G. Farbenindustrie A. G. powstała w 1925 r. z połączenia się następujących przedsiębiorstw:

„Badische Anilin und Sodafabrik w Ludwigshafen n. Renem”, „Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. w Leverkusen“ „Farbwerke vorm. Meister, Lucius u Brüning w Höchst n. Menem”, „Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation w Berlinie”, „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron w Frankfurcie n. Menem”, „Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter-Mer w Uerdingen”. Niemniej już znacznie wcześniej istniało pomiędzy niemieckimi fabrykami farb porozumienie i konwencje.

Początków I. G. Farbenindustrie należy tedy szukać jeszcze w czasach, gdy niemiecki przemysł farb panował niepodzielnie na rynku

światowym. Już wówczas, to jest w 1904 roku, istniało porozumienie o wspólności pomiędzy firmami Badische Anilin, Bayer i Agfa.

Bodźcem do dalszych konwencji było doświadczenie pierwszych lat wojny światowej, kiedy niemieccy przemysłowcy zaobserwowali poważne zmiany na rynku światowym, wyzwalającym się z pod ich wpływów. W 1916 roku do istniejącej konwencji przyłączają się Meister, Lucius und Bruning, Griesheim, Weiler-Ter-Mer, Casella i Kalle & Co. Dalszą podjętą do sfuzjonowania się stanowiło utworzenie British Dyestuffs Corp.

I. G. Farbenindustrie jest dziś najpotężniejszą organizacją przemysłową w Niemczech, a niewątpliwie i jedną z najpotężniejszych w świecie. Udziały I. G. w przemyśle i górnictwie Niemiec są tak rozgałęzione, że trudno by je poddać jakiegokolwiek kontroli. Fabryki Chemiczne I. G. zatrudniają z górą 100 tysięcy pracowników.

Kapitał akcyjny I. G. wynosi 1,1 miljarda marek, podzielonych w następujący sposób:

akcje uprzywilejowane Serja A.	100 mil. mk.
	Serja B. 40 „ „
„ zwyczajne	960 „ „
	1100 „ „

Akcie uprzywilejowane serji A oprocentowane są na 6% i rozporządzają po jednym głosie każda, akcje serji B oprocentowane są na 3½% i rozporządzają po 10 głosów każda. Akcje serji B znajdują się w posiadaniu Leopold Casella & Co. G. m. b. H. w Frankfurcie nad Renem.

Organizacja przemysłowa I. G. Farbenindustrie podzielona jest na 5 okręgów:

1. Okręg Górno-renski. Fabryki: Ludwigshafen, Oppau, Gipswerk Neckarsimmern, Ammoniakwerke Merseburg G. m. b. H. wraz z Gipswerke Niedersachswerfen.

2. Okręg Środkoworenski. Fabryki: Höchst Gersthofen, A. G. für Stickstoffdünger w Knapsack, Kalle & Co. A. G. w Biebrich.

3. Okręg Dolno-renski. Fabryki: Leverkusen, Elberfeld, Dormagen, Düneberg, Uerdingen i Krefeld.

4. Okręg Środkowoniemiecki-Neigen. Fabryki: Mainkur, Mühlheim, Offenbach, Griesheim wraz z zakładami Autogen, Reinfelden i szeregiem fabryk azotowych.

5. Okręg Środkowoniemiecki (Wolfen-Bitterfeld). Fabryki: Film und Farbenfabrik Wolfen, Bitterfeld, Teutschenthal, Döberitz, Berlin-Treptow, Bobingen, Premnitz, Rotheil, Zell, A. H. Rietschel G. m. b. H. Monachjum, Delvendahl & Kuntzel G. m. b. H. w Werder.

Do tego dochodzi okręg Górniczy Hella z kopalniami: Elise II, Pauline koło Stobnitz, Emma koło Lütckendorf, Otto-Tannenberg, Auguste, Deutsche Grube Hermine, Elsa, Theodor, Vereinigte Gruben Marie i Antonie, koło Bitterfeld, Wachtberg-Gruppe w Freehen koło Kolonji, A. Riebeckische Montanwerke A. - G. Halle oraz szereg terenów górniczych jeszcze nieeksploatowanych.

Obszar zajmowany przez fabryki I. G. Farbenindustrie wynosi 7761,7 ha.

Roczna produkcja związków azotowych, stanowiących najważniejszy produkt I. G. F. wynosi wedle obliczeń prowizorycznych na rok 1928/29 — 700.000 *tonn N*, wartości 700 milj. marek. Obliczając koszty produkcji według ceny 1 marki za kilogram na 60 fenigów, otrzymamy czysty zysk w wysokości 40 fenigów za kilogram, co daje w całości 280 milj. marek.

W roku 1927/28 wyprodukowano w Niemczech 660.000 *tonn* azotu, co w stosunku do ogólnoświatowej produkcji, która wyniosła 960.000 *tonn* azotu, stanowi 69%. Z górą 30% niemieckiej produkcji azotu jest eksportowane zagranicę.

Niezmiernie ciekawy jest stosunek I. G. Farbenindustrie do niemieckiego przemysłu metalowego. I. G. posiada udział w szeregu przedsiębiorstw przemysłu metalowego, jednak w znacznie mniejszym stopniu, aniżeli ma to miejsce w Anglii, gdzie Imperial Chemical Industries Ltd. kieruje bardzo znaczną ilością przedsiębiorstw metalowych.

I. G. F. rozwija szeroką propagandę zużycia lekkich metali.

Poważne udziały posiada I. G. F. w przemyśle sztucznego jedwabiu, filmowym i fotograficznym.

W 1927 roku podpisany został układ pomiędzy I. G. F. a koncernem Kuhlmann.

Companie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Reunis Etablissements Kuhlmann, oto pełna nazwa przedsiębiorstwa, założonego w 1924 roku przez Koncern Kuhlmann (z finansową pomocą Banque de Paris et des Pays Bas.

Przed wojną produkcja koncernu Kuhlmann ograniczała się do ciężkich chemikali: kwasu siarkowego i solnego, sody i superfosfatów, obecnie po powyżej wspomnianej fuzji oraz po fuzji z Société de Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint Denis, która nastąpiła w 1928 roku, program produkcyjny jest znacznie większy i obejmuje obok już wymienionych, jeszcze szereg innych artykułów chemicznych, a przede wszystkim związki azotowe i farby. W tej ostatniej dziedzinie koncern reprezentuje 70% całej francuskiej produkcji farb.

Koncern Kuhlmann kontroluje Société Commerciale Lambert-Riviers, którego organizacja sprzedaży ma dla kartelu pierwszorzędne znaczenie, oraz firmy: Pilon, Buffet Durand, Gusselin & Cie, Société des Colles et Gelatines Tancrede et Collette, fabrykę kwasu siarkowego Petit Quevilly, Société Sudos, Etablissements Jourdrain, Société Pirites de Huelva, Société d'Electrochimie de Brignoud prócz szeregu innych.

Szczególnie troskliwie rozwija koncern Kuhlmann zakłady przemysłu azotowego i metylowego.

Łączna produkcja koncernu Kuhlmann wynosiła w 1927 r. 446.000 *tonn* superfosfatu, 505.000 *tonn* produktów chemicznych i 8.000 *tonn* farb, nie licząc ubocznej produkcji.

Koncern Kuhlmann posiada 300 mil. fr. kapitału akcyjnego. Na czele koncernu stoi Donat Agache-Kuhlmann. Naczelnymi dyrektorami są Raymond Berr i Joseph Frosard.

E. J. du Pont de Nemours & Company założony w 1915 roku dysponuje kapitałem nominalnym 250 milj. dolarów. Produkcja koncernu obejmuje wyrób materiałów wybuchowych, związków azotowych i farb.

W dziale materiałów wybuchowych wymienić należy następujące przedsiębiorstwa należące do koncernu Duponta: E. I. Dupont de Nemours & Co. of Pennsylvania, Companie Mexicana de Explosivos, Compania Sud-Americana de Explosivos, Canadian Industries Ltd.

W dziale związków azotowych należą do koncernu Duponta: L'azote Incorporated, American Nitrogen Company, Dupont Nitrate Company.

W dziale farb wymienić należy fabrykę Deep Water Point oraz własne fabryki lakierów w Filadelfji, Everett, Chicago Newark, Paulsborough i Flint.

Koncern Duponta zainteresowany jest bardzo poważnie w szeregu najpoważniejszych przedsiębiorstw amerykańskiego przemysłu metalowego. W portfelu koncernu znajdują się udziały General Motors wartości około 100 milj. dolarów, i United States Steel Corporation, wartości 12 milj. dolarów.

W dziale produkcji sztucznego jedwabiu posiada koncern fabryki w Buffalo i Nashville oraz 60% udziałów Dupont Rayon Company.

W dziale filmowym posiada koncern Duponta fabrykę w Parlin oraz udziały w Dupont Pathe Film Manufacturing Company i Famous Lasky Film Corp.

Poza tem wymienić należy udziały koncernu Duponta w fabrykach Kalle & Co., Nobel Chemical Finishes Ltd. za pośrednictwem której istnieje kontakt pomiędzy koncernem Duponta, a Imperial Chemical Industries Ltd.

Na czele koncernu Duponta stoi P. S. Dupont, będący równocześnie prezesem General Motors Corporation.

Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineralia ed Agricola. Koncern ten, którego naczelnym zadaniem jest ochrona krajowej wytwórczości miedzi, żelaza i innych metali, odgrywa bardzo poważną rolę w włoskiej produkcji chemicznej.

Produkcja koncernu Montecatini jest bardzo szeroka.

Wymienić tu należy przedewszystkiem kopalnie pirytu, które wydobywają przeszło 10% światowej produkcji tego materiału, oraz wytwórnice siarczanu miedzi, którego produkcja w zakładach koncernu wynosi 680.000 *tonn*, zajmując jedno z czołowych miejsc w produkcji światowej.

W 1928 roku zostało założone przez koncern Montecatini przy współdziałaniu niemieckiego koncernu Vereinigte Aluminiumwerke, Towarzystwo Societa Italiana del Alumino o kapitale 80 milj. lirów, które eksploatuje rudy boksytowe we Włoszech.

W dziale metalowym wymienić należy następujące przedsiębiorstwa, kontrolowane przez Montecatini: Societa Miniera del Accessa, Montepioni i Monte Amiata.

W dziale produkcji superfosfatu posiada Montecatini cały szereg fabryk o łącznej produkcji 1,3 milj. *tonn* rocznie.

W dziale produkcji związków azotowych produkcja Montecatini wynosi rocznie około 20.000 *tonn* amonjaku, co odpowiada około 120.000 *tonn* siarczanu amonowego.

W posiadaniu koncernu Montecatini znajduje się patent na wiązanie azotu sposobem Fausera. Patent ten stosowany jest w fabrykach w Navarra, Meran, Mas, Cotrone. Łączna produkcja tych zakładów wynosi około 25.000 *tonn*. Patent na stosowanie metody Fausera eksploatowany jest na podstawie licencji, przez Bayerische Stickstoffwerke A. G., Societe Ammoniaque Synthetique et Derives w Brukseli, Dai Nippon Jinzo Kiryo w Toyama i przez Mościce w Polsce.

W dziale produkcji azotniaku posiada Montecatini trzy fabryki o łącznej produkcji 4.500 *tonn* azotu.

W górnictwie siarkowym posiada Montecatini szereg kopalń których produkcja wynosi około 100.000 *tonn*, oraz kilka rafineryj siarki. Wymienić trzeba również kopalnię węgla brunatnego, marmuru kararyjskiego i własne centrale elektryczne.

■ Kapitał własny koncernu Montecatini wynosi 600.000.000 milj. lirów.

Z Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Societe Chimique de Pologne.

Na Walnym Zgromadzeniu członków Polskiego Tow. Chemicznego, odbytem w styczniu r. b. dokonano wyboru Głównego Zarządu Tow. Obecnie po ukonstytuowaniu Zarządu, czynności zostały podzielone w sposób następujący: prezes — prof. Ludwik Szperl; vice-prezisi: prof. Konstanty Hrynakowski i prof. Kazimierz Sławiński; sekretarze: dr. Alicja Dorabialska i inż. Tadeusz Jeziński; skarbnik: prof. Józef Zawadzki; opiekun biblioteki: prof. Ludwik Szperl; przewodniczący Komisji Odczytowej: prof. Wiktor Lampe. W skład Zarządu wchodzi jako członkowie pp. prof. Mieczysław Centnerszwer, prof. Tadeusz Estreicher, dyr. dr. Alfred Hirszowski, dyr. dr. Zenon Martynowicz, inż. Wiktor Sommer, prof. Edward Sucharda, dyr. Artur Szeunert, dyr. Edmund Trepka. Nadto w skład Zarządu Głównego wchodzi byli prezisi Tow. pp. prof. Karol Dziewoński, prof. Leon Marchlewski, prof. Tadeusz Miłobędzki, prof. Wojciech Świętosławski, prof. Bogdan Szyszkowski. Przewodniczący Oddziałów: Oddziału Śląsko-Krakowskiego prof. Karol Dziewoński; Oddziału Lwowskiego prof. Wacław Leśniński; Oddziału Łódzkiego dyr. Henryk Broniatowski; Oddziału Poznańskiego prof. Konstanty Hrynakowski; Oddziału Wileńskiego prof. Marjan Hłasko. Przewodniczący Sekcyj Tow.: Sekcji

Dydaktycznej p. Stanisław Pleśniewicz; sekcji przemysłowej: dyr. Włodzimierz Płużański, oraz Redaktorzy: prof. Kazimierz Kling, redaktor „Przemysłu Chemicznego” i prof. Wojciech Świętosławski, redaktor „Roczników Chemji”.

Walne Zgromadzenie uchwaliło zmiany, dotyczące spraw finansowych Tow.; Członkiem wspierającym Tow. może zostać każda osoba fizyczna lub prawna, która złoży jednorazowo min. 500 zł. lub wpłacać będzie roczną składkę min. 60 zł.

Nadto uchwalono zwrócić się z apelem do ogółu członków o regularne wpłacanie składek, jak również jednanie nowych członków, gdyż dzięki wzmoczeniu dochodów da się osiągnąć szybszy i szerszy rozwój Towarzystwa.

Na posiedzeniu Zarządu w dniu 30 stycznia r. b. uchwalono między innymi dokonanie spisu wszystkich chemików w Polsce, co może być skuteczniejsze tylko przy wybitnej pomocy szeregu odpowiednich instytucyj jak również i osób prywatnych.

Towarzystwo w osobach pp. prof. Kazimierza Klinga i prof. Wiktora Lampego przyjmuje w r. b. czynny udział w pracach Komisji do Spraw Słownictwa Technicznego przy Akademii Nauk Technicznych, pragnąc w ten sposób urzeczywistnić ustalenie polskiego słownictwa chemicznego.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

Różne metody obliczania wartości kalorycznej paliw stałych.—P. JARRIER.—*Fuel* 8, 486-491 (1929).

Jeśli mamy dokładnie oznaczyć wartość kaloryczną paliwa stałego, to posługujemy się bombą, jeśli zaś wystarczy mniejsza dokładność, stosujemy jeden z licznych wzorów opartych na analizach, względnie na ilości tlenu niezbędnego do spalania danego materiału (Berthier). Autor wyjaśnia na jakiej podstawie budowane są wzory do obliczenia wartości kalorycznej z analiz, a następnie porównuje wyniki uzyskane na podstawie wyliczeń z wartościami otrzymanymi przy pomocy bomby kalometrycznej i ilustruje te stosunki wykresem, obejmującym obok linii wartości oznaczonych w bombie, obliczenia z 4 wzorów: Dulonga, Steuera, Mahlera i Vondračka. Procentowe odchylenia wartości obliczonych od istotnych przedstawiono na wykresie krzywych, jako funkcje zawartości $O+N$. Wzór Dulonga daje na ogół wartości za niskie. Przy węgla kamiennym średni błąd wynosi 0,7%, dla węgla brunatnego średnio 3,2%, dla torfu i t. p. około 10%. Wzory Steuera i Mahlera dają prawie zawsze za

duże wartości, dla węgla i lignitu ok. 1%. Najdokładniejszy jest zdaniem autora wzór Vondračka o średnim błędzie dla węgla kamiennego 0,4% i 0,7% dla lignitu, przy czem częściej wyniki są za wysokie, niż za niskie.

Drugą grupę stanowią wzory oparte na analizie ogólnej lub uproszczonej, jak Cornuta, Gmelina, Lenobla (dwa ostatnie oparte na zawartości popiołu i wilgoci), a dalej wzory Gontala, Schmita, Saillarda, biorące za podstawę węgiel związany (fixed carbon) i zawartość części lotnych.

Do trzeciej grupy zalicza autor wzór Berthiera, oparty na przypuszczeniu, że wartość kaloryczna paliwa jest proporcjonalna do ilości tlenu niezbędnego do jej spalania. Badania Favre'a i Silbermanna wykazały, że to przypuszczenie nie jest słuszne. Wzór ten daje wartości niedokładne i może być stosowany tylko w wyjątkowych wypadkach.

Praktyczne znaczenie mają metody drugiej grupy, gdyż na podstawie prostych oznaczeń węgla związanego i części lotnych otrzymuje się dostateczną dokładność obliczenia wartości kalorycznej. Trudność zaś wykonania całkowitej analizy elementarnej jest taka sama, jak i oznaczenia w bombie. W treści dwa wykresy, na końcu wykaz cytowanej literatury.

J. D.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Polskie Towarzystwo Chemiczne odbyło dnia 16 stycznia r. b. Walne Zgromadzenie swych członków, na którym prof. dr. Wojciech Świętosławski wygłosił odczyt p. t. „Podstawowe zjawiska w dziedzinie mieszanin azotropowych”.

Dnia 30 stycznia r. b. odbyło się posiedzenie naukowe Polskiego Tow. Chemicznego, na którym p. prof. Mieczysław Centnerszwer wygłosił odczyt p. t. „O mechanizmie rozpuszczania się glinu w roztworach alkalicznych”.

Dnia 20 Lutego r. b. o godz. 6-ej p. p. odbędzie

się posiedzenie naukowe Polskiego Towarzystwa Chemicznego, na którym wygłoszone zostaną odczyty pp. dr. A. Dorabalskiej: „O ciepłe promieniowania polonu”, oraz prof. Kazimierza Smoleńskiego i p. T. Pietrzykowskiego: „Konduktometryczne oznaczenie popiołu w produktach cukrowniczych”.

Posiedzenia naukowe Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbywają się w Dużym Audytorjum Chemicznym Politechniki Warszawskiej, wolny wstęp dla pp. członków, studentów oraz wprowadzonych gości.

Sprostowanie. Na stronie 50 łam I wiersz 13 od dołu winien stanąć pomiędzy wierszami 10 a 11.

Na stronie 62 wykresy należy ponumerować odwrotnie; wykres 9, rysunek 15 przedstawiać ma ole-

finy w % obj. gazu, natomiast wykres 8, rysunek 14 ma podawać procenty węglowodorów nienasyconych w gazie.