

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XVI

LIPIEC 1932

VII

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego. V.

Badania półtechniczne nad wpływem warunków fizycznych i składu mieszanin na jakość koksu

Études sur l'amélioration de la qualité du coke de la Haute Silésie. V

Études semitechniques sur l'influence des conditions physiques et de la composition des mélanges
sur la qualité du coke.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, M. CHORAŻY i B. ROGA.

Chemiczny Instytut Badawczy. — Dział Węglowy

Komunikat 49

Nadeszło 28 stycznia 1932

W poprzednich artykułach daliśmy opis własności fizyko-chemicznych polskich węgla koksujących, podkreślając ich cechy ujemne w porównaniu z właściwymi węglami koksowniczymi. Następnie opisaliśmy piec Wölblinga, który dzięki opracowanej przez nas metodzie badania kokсів laboratoryjnych, daje koks, mogący co do swych własności całkowicie odpowiadać reproduowanemu w technice.

Z kolei przystąpiliśmy do poznania wpływu różnych czynników natury fizycznej, jak też i składu mieszanin, na jakość produkowanego koksu. W ten sposób staraliśmy się znaleźć optymalne warunki tworzenia się koksu z niezbyt przydatnego do tego celu węgla gazowego spiekającego. Jest rzeczą znaną, że jakość koksu zależy przede wszystkim od własności użytych węgla, występują tu jednak również wpływy natury mechanicznej i fizycznej, jak sposobu przygotowania węgla, rozdrobnienia, wymieszania, ubicia i t. p. Duże znaczenie wreszcie mają warunki prowadzenia samego procesu dystalacji.

Pierwszorzędną też rolę może odgrywać odpowiednio dobrany skład mieszanin materiałów wprowadzanych do pieca koksowniczego. Zagadnienie to sprowadzić się może bądź to do mieszania ze sobą różnych rodzajów węgla, bądź to przez dodawanie do nich półkoksu. Jest rzeczą oczywistą, jeżeli chodzi o mieszanie ze sobą węgla, że poszczególnych roz wiązań może być bardzo wiele, np. mieszane

mogą być ze sobą węgle koksownicze o różnej zdolności spiekania, prężności wydymania i odporności termicznej bituminów. Poza tem w grę mogą wchodzić mieszaniny, w których węgle koksownicze mieszane być mogą z węglami chudymi lub też węglami gazowo-płomiennymi. Rzecz prosta, nie mogliśmy się zajmować wszystkimi temi zagadnieniami i ograniczyliśmy się do opracowania tylko tych tematów, które mogą mieć praktyczne znaczenie dla koksownictwa polskiego, lub służyć do teoretycznego wyjaśnienia samego procesu koksowania. To też zbadaliśmy przebieg koksowania mieszanin węgla gazowych spiekających, następnie zbadaliśmy mieszaniny węgla gazowo spiekających z węglami koksowniczymi, wreszcie opierając się na wynikach podanych przez poprzednich badaczy, dotyczących węgla górnośląskich, przeprowadziliśmy doświadczenia mające wykazać jakość koksu, otrzymanego z mieszanin węgla gazowo spiekających z półkoksem.

Zajęliśmy się w pierwszym rzędzie zbadaniem wpływu czynników fizycznych. Zadanie to jest dość złożone, ponieważ czynniki te działają równocześnie i bardzo często działanie ich jest wprost przeciwne w skutkach. Staraliśmy się tę trudność usunąć w miarę możliwości w ten sposób, że utrzymując wszystkie inne warunki jako stałe, badaliśmy kolejno wpływ każdego z tych czynników. Badania te prowadziliśmy w dwóch kierunkach. Przede wszystkim wykonywaliśmy odpowiednie

doświadczenia w piecu Wöblinga, szukając optymalnych warunków działania poszczególnych czynników na jakość otrzymywanego koksu. Następnie po znalezieniu optymalnych warunków działania wszystkich czynników, a więc nie tylko działania warunków fizycznych, ale i składu mieszanin, powtórzyliśmy nasze doświadczenia w koksowniach na Górnym Śląsku, posługując się piecami Otto, Koppersa i Müllera.

Szybkość ogrzewania.

Dla kilku węgla gazowych górnośląskich, stosowanych dzisiaj w koksownictwie, (których charakterystykę podano w tabelicy 1) przeprowadziliśmy próby koksowania w piecu

TABLICA 1.
Charakterystyka użytych węgla górnośląskich.

Znak węgla	Wilgoć	Popiół	Próba koksowania		Liczba spiekania ²⁾
			Koks ¹⁾	Lotne części ¹⁾	
I	10,5	7,2	67,0	33,0	51,6
II	9,3	6,2	66,8	33,2	33,2
III	9,5	6,8	67,8	32,2	49,5

Wöblinga, stosując różne szybkości ogrzewania 1, 2, 3, 4, 5^o C/min, przy czym w końcowej temperaturze koks utrzymywano w piecu 1 h. Celem tych doświadczeń było poznanie optymalnej szybkości ogrzewania dla tego typu węgla. Dzięki możliwości dokładnego regulowania temperatury w opisanym poprzednio piecu Wöblinga można to było z dużą ścisłością przeprowadzić. Otrzymane koksy poddawano badaniu wytrzymałości mechanicznej w bębnie obrotowym w sposób wyżej opisany.

TABLICA 2.
Wpływ szybkości ogrzewania na jakość koksu.
(Węgiel I).

Szybkość ogrzewania	Próba bębnowa Fracja koksu w %		
	< 40 mm	40—10 mm	< 10 mm
1 ^o /min	65,7	4,6	29,7
2 ^o /min	85,2	2,7	12,1
3 ^o /min	80,6	5,6	13,8
5 ^o /min	51,6	38,7	9,7

¹⁾ Liczono na substancje suszoną w 105^o i bezpopiołową.

²⁾ Oznaczona metodą B. Rogi.

Tablice 2, 3 i 4 podają wyniki wytrzymałości mechanicznej dla 3 węgla.

TABLICA 3.
Wpływ szybkości ogrzewania na jakość koksu.
(Węgiel II).

Szybkość ogrzewania	Próba bębnowa Fracja koksu w %		
	> 40 mm	40—10 mm	< 10 mm
1 ^o /min	67,6	7,2	25,2
2 ^o /min	82,6	8,4	9,0
3 ^o /min	72,8	18,6	8,6
4 ^o /min	62,4	29,3	8,3
5 ^o /min	56,0	36,4	7,6

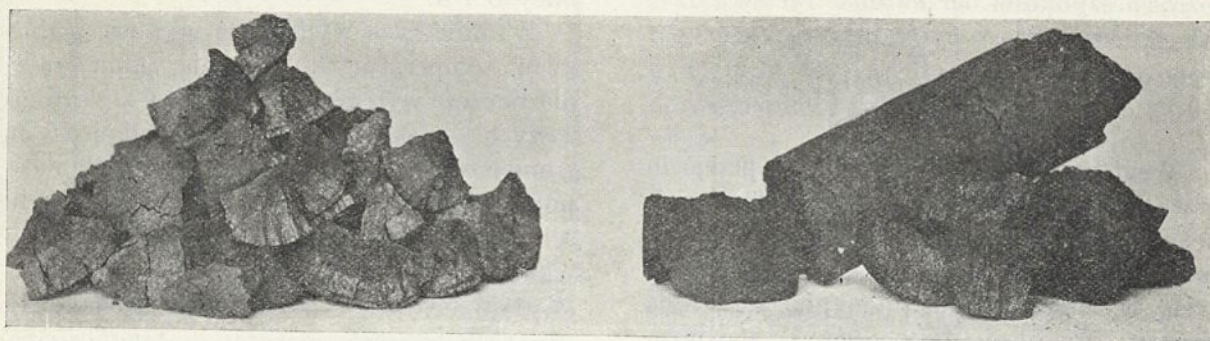
TABLICA 4.
Wpływ szybkości ogrzewania na jakość koksu.
(Węgiel III).

Szybkość ogrzewania	Próba bębnowa Fracja koksu w %		
	> 40 mm	40—10 mm	< 10 mm
1 ^o /min	79,0	2,5	18,5
2 ^o /min	90,1	5,1	4,8
5 ^o /min	59,6	37,7	2,7

Z tabelicy tej widzimy, że szybkość ogrzewania wywiera ogromny wpływ na jakość koksu otrzymanego z pieca Wöblinga. Optimum ogrzewania dla badanych węgla w naszych warunkach wynosi 2^o/min. Ogrzewanie wolniejsze (1^o/min) daje koks w dużych kawałkach z małą ilością rys i pęknięć, natomiast gorzej zlepiony i bardzo łatwo ścierny, (frakcja poniżej 10 mm wynosi przeszło 25%). W tym przypadku część substancji bitumicznych, powodujących zlepianie i spiekanie się koksu, z powodu zbyt wolnego ogrzewania przed i w okresie plastyczności, rozkłada się przed zmięknieniem całej masy węgla i nie zdąży zlepiać poszczególnych jego cząstek nietopniejących. Przeciwnie w razie zbyt szybkiego ogrzewania, np. 5^o/min, nastąpiło wprawdzie dobre zlepianie się cząstek węgla, natomiast wskutek znacznej szybkości wydzielania się gazu, który musiał torować sobie drogę wśród jednolitej masy koksu, oraz wskutek gwałtownej rozszerzalności termicznej tworzyły się w koksie rysy i pęknięcia, powodujące jego nadmierną łupliwość (frakcja II wynosi około 38%).

Dla lepszej ilustracji podajemy fotografię dwóch koksów, otrzymanych z tego samego węgla przy bardzo wolnym ($1^{\circ}/min$) i szybkości ogrzewaniu ($5^{\circ}/min$).

Wspominaliśmy też w poprzedniej części naszej pracy, że można zagadnienie odwrócić i znaleźć także nieoptymalne warunki w piecu Wölblinga, przy których za-

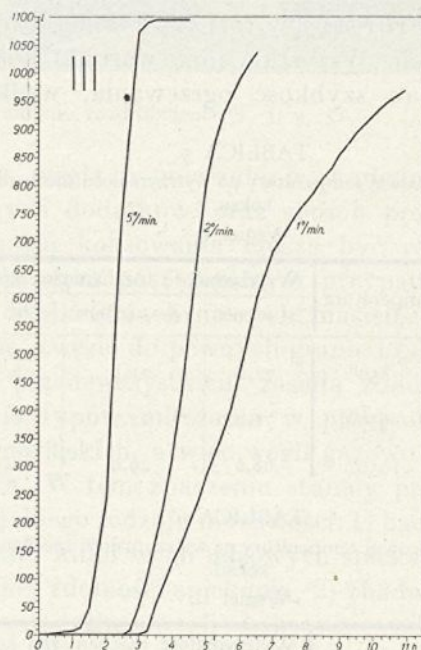
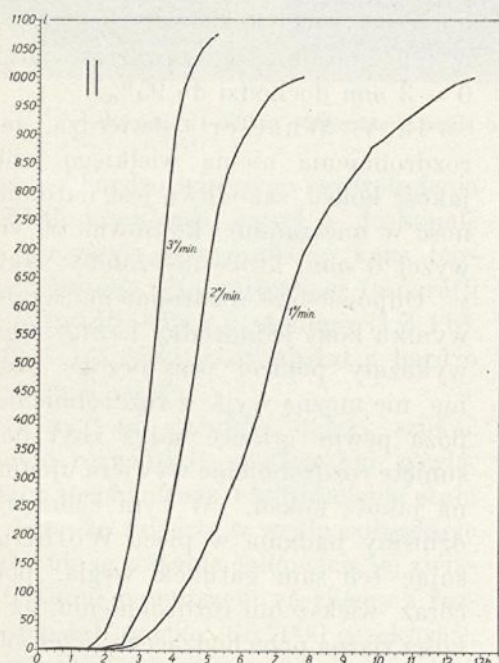


Rycina 1. Fotografia koksów z pieca Wölblinga. Zmienna szybkość ogrzewania węgla.

Należy zaznaczyć, że w obecnych urządzeniach technicznych nie da się osiągnąć tak wielkich prędkości ogrzewania, jakie mogliśmy stosować w piecu Wölblinga: np. $5^{\circ}/min$. Wogóle przebieg procesu ogrzewania poszczególnych warstw węgla, znajdujących się w piecu Wölblinga z natury rzeczy zachodzić musi inaczej, niż w urządzeniach technicznych. Stąd też wypływa, że koksowanie, przerabiające węgiel górnośląski nie mogą

chowaniu, można w tym piecu otrzymać koks porównywalny pod względem jego wytrzymałości z koksem technicznym. Ponieważ w badaniach, które stanowią treść tej części naszej pracy, nie chodziło nam o reprodukcję koksów porównywalnych z technicznymi, prowadziliśmy w piecu Wölblinga koksowanie, stosując warunki optymalne.

Prowadząc wyżej opisane doświadczenia, badaliśmy równocześnie przebieg odgazowa-



Rycina za i b. Przebieg szybkości odgazowania węgla II i III dla różnych prędkości ogrzewania.

otrzymać koksów, posiadających taką samą wytrzymałość mechaniczną, jak koks otrzymany przez nas w piecu Wölblinga, przy zachowaniu optymalnych warunków doświad-

nia węgla, notując co 15 minut ilość wywiązywanego gazu, oraz temperaturę wewnątrz retorty. Z otrzymanych liczb sporządzono odpowiednie wykresy, odcinając na osi od-

ciętych czas trwania dystylacji, na osi rzędnych odpowiednie przyrosty ilości gazu w litrach. Dla przykładu podajemy poniżej przebieg odgazowania dla węgla II i III dla różnych szybkości ogrzewania (rycina 2).

Wpływ końcowej temperatury koksowania.

Węgiel poddany koksowaniu po przejściu przez stan plastyczności, zamienia się na półkoks, który w miarę podnoszenia temperatury wskutek termicznego rozkładu zawartych w nim substancyj, staje się coraz gęstszy i twardszy. Równocześnie wywiązujące się w tym procesie części lotne, szukając drogi przejścia, tworzą rysy i pęknięcia w masie koksu. W technice prowadzi się proces koksowania w temperaturach możliwie wysokich ponad 1000^o, celem zwiększenia prędkości koksowania i otrzymania produktu możliwie najbardziej odgazowanego. Jednakowoż chcieliśmy dla naszych węgla zbadać, w jaki sposób zmienia się wytrzymałość mechaniczna koksu w zależności od końcowej temperatury. Przeprowadziliśmy badania dla dwóch węgla, stosowanych w koksowniach na Górnym Śląsku, poddając je koksowaniu w piecu Wölblinga w różnych temperaturach końcowych. Wszystkie inne warunki koksowania, jak szybkość ogrzewania, wielkość

TABLICA 5.

Wpływ końcowej temperatury na wytrzymałość mechaniczną koksu.

Węgiel I.

L. p.	Temperatura	Wytrzymałość mechaniczna koksu		
		> 40 mm	10 — 40 mm	< 10 mm
1	850 ^o	72,2	21,5	6,3
2	950 ^o	71,2	22,7	6,1
3	1050 ^o	68,6	29,9	1,5

TABLICA 6.

Wpływ końcowej temperatury na wytrzymałość mechaniczną koksu.

Węgiel II.

L. p.	Temperatura	Wytrzymałość mechaniczna koksu		
		> 40 mm	10 — 40 mm	< 10 mm
1	800 ^o	80,6	12,3	7,1
2	900 ^o	78,8	14,0	7,2
3	1000 ^o	75,1	22,7	2,2

ziarna węgla użytego do koksowania, dodatek wody i ubijanie pozostawały niezmienione. Otrzymane koksy poddawaliśmy próbie bebnowej. Wyniki tej próby zestawiono w tablicy 5 i 6.

Z tablic tych wynika, że w miarę podnoszenia temperatury koksowania, zmniejsza się nieznacznie wytrzymałość koksu z węgla gazowych spiekających, uwidaczniająca się zmniejszoną frakcją powyżej 40 mm, natomiast polepsza się znacznie wytrzymałość na ścieranie.

Wpływ stopnia rozdrobnienia węgla.

Znaczny wpływ na jakość otrzymanego koksu ma odpowiednie rozdrobnienie węgla koksowniczego. Oddawna uznano, że nie można załadowywać do pieców kawalków węgla różnej wielkości, przychodzących wprost z kopalni, lecz że, chcąc otrzymać koks możliwie jednorodny, należy węgiel poddać wstępnej obróbce, jak sortowanie, usuwanie z węgla na drodze suchej pyłu, zawierającego najwięcej fuzytu i części mineralnych, mycie i odpowiednie rozdrobnienie.

W technice stosuje się naogół węgiel rozdrobniony od 0 — 10 mm, przyczem rozdrobnienie w wielu koksowniach uskutecznia się w ten sposób, że zawartość frakcji od 0 — 3 mm dochodzi do 95%.

R. V. Wheeler¹⁾ stwierdza, że stopień rozdrobnienia niema wielkiego wpływu na jakość koksu, szkodliwą jest natomiast obecność w mieszaninie koksowniczej ziaren powyżej 6 mm, które należałoby usuwać.

Odpowiednie rozdrobnienie węgla daje w wyniku koks jednorodny i zbity. Jak jednak wykazały poniżej przytoczone doświadczenia, nie można wyjść z rozdrobnieniem węgla poza pewne granice, gdyż zbyt daleko posunięte rozdrobnienie wywiera ujemny wpływ na jakość koksu. W tym celu przeprowadziliśmy badania w piecu Wölblinga koksując ten sam gatunek węgla, poddawany coraz większemu rozdrobnieniu, aż do wielkości ziarna przechodzącego przez sito o 1000 i 7000 oczek/cm².

Wyniki wytrzymałości mechanicznej koksu podajemy w tablicy 7.

¹⁾ Coke for blast furnaces. London. (1931).

TABLICA 7.
Wytrzymałość mechaniczna koksu w zależności od stopnia rozdrobnienia węgla.

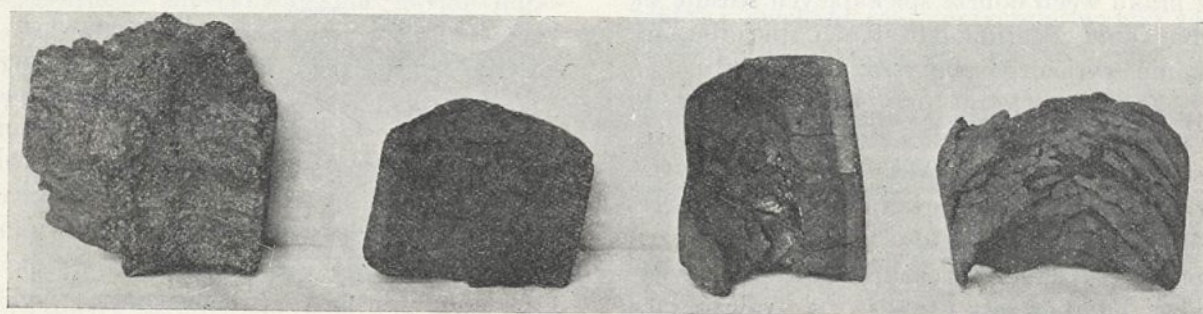
L. p.	Stopień rozdrobnienia węgla	Próba bębnowa koksu		
		> 40 mm	40 — 10 mm	< 10 mm
1	0 — 3 mm	79,1	13,4	7,5
2	0 — 2 mm	85,6	6,5	7,9
3	0 — 1 mm	90,1	1,5	8,4
4	poniżej 1000 oczek/cm ²	72,5	14,1	13,4
5	poniżej 7000 oczek/cm ²	0,0	26,7	73,3

Z tablicy 7 wynika, że z rosnącym rozdrobnieniem od 0 — 3 i 0 — 1 mm wzrasta jednorodność, a zarazem wytrzymałość mechaniczna koksu (frakcja powyżej 40 mm od 79 — 90%), natomiast właściwa ścieralność pozostaje prawie niezmieniona. W miarę dalszego rozdrobnienia wytrzymałość mechaniczna zaczyna gwałtownie spadać tak, że

Musimy tutaj podkreślić znaczenie usuwania pyłu węglowego z mialu koksowniczego przed płózką, względnie przed koksovaniem. Frakcja ta bowiem jest nie tylko szkodliwa ze względu na skoncentrowaną w niej zawartość fuzytu i części mineralnych, lecz także ze względu na silnie rozwiniętą powierzchnię bardzo drobnego pyłu węglowego.

Koksowanie mieszanin węgla kamiennych.

W koksownictwie oddawna stosowane jest mieszanie różnych rodzajów węgla, a w ostatnich czasach również dodawano do nich półkoksu, oraz węgla niespiekających. Problem ustalenia najodpowiedniejszej mieszaniny nie należy do łatwych i nie może mieć jakiegoś jednego rozwiązania dla wszystkich typów węgla. Ustalenie stosunków różnych gatun-



Rycina 3. Koksy otrzymane z węgla o różnym stopniu rozdrobnienia (1, 3, 4, 5).

w przypadku bardzo wielkiego rozdrobnienia (sito o 7000 oczek/cm²) nawet z doskonale koksującego węgla otrzymaliśmy koks bardzo słabo zlepiony. Na załączonej fotografii (rycina 3) przedstawione są 4 koksy (1,3,4,5), z których 4 i 5 otrzymany został z bardzo rozdrobnionych węgla.

Przyczyny tego zjawiska należy szukać w zbyt dużym rozwinięciu powierzchni węgla, która przez mechaniczne rozdrobnienie stała się tak duża, że zawarte w węglu substancje bitumiczne nie są w stanie całkowicie jej związać. W badaniu powyższym zaszliśmy z rozdrobnieniem tak daleko (do 7000 oczek/cm²), ażeby uwypuklić szkodliwą rolę zbyt rozwiniętej powierzchni pyłu węglowego w procesie tworzenia koksu, zdawaliśmy sobie jednak sprawę, że w mieszaninie koksowniczej pyłu, o tak daleko idącym rozdrobnieniu, może być bardzo niewiele.

ków węgla w mieszaninie, względnie użycie innych dodatków, oraz sposób prowadzenia procesu koksowania muszą być rozwiązane w każdym poszczególnym przypadku.

W badaniach naszych musieliśmy temat sam zwięzić do pewnych granic i powodować się przede wszystkim zasadą zbadania różnych typów mieszanin w przypadku węgla górnośląskich, a więc węgla gazowo spiekających. W tem znaczeniu stanęły przed nami trojakiemu rodzaju możliwości: 1) badanie mieszanin kilku węgla gazowych spiekających, o różnej zdolności spiekania, 2) zbadanie wpływu dodatku węgla koksowniczych dobrze spiekających, w Polsce niewydobywanych, 3) zbadanie wpływu dodatku półkoksu do węgla gazowych spiekających.

Pomijając narazie rozważanie teoretyczne zaznaczyć musimy, że zagadnienie mieszanin węgla mogło dać dwojakiego rodzaju roz-

wiązanie: albo mieszanina węgla mogłaby dawać koks o własnościach, zmieniających się wprost proporcjonalnie do składu tej mieszaniny, albo przeciwnie wykazujących odchylenia dodatnie lub ujemne od prawa addytywności. Oczywiście w przypadku odchyżeń ujemnych dodawanie danego materiału byłoby niewskazane. Odchylenia dodatnie skłaniałyby do wynalezienia stosunków mieszaniny, dającej koks tej samej, albo nawet lepszej jakości.

TABLICA 8.

Charakterystyka użytych węgla K i R.

Znak węgla	Wilgoć	Popiół	Próba koksowania		Liczba ²⁾ spiekania
			Koks ¹⁾	Lotne części	
K	2,7	3,5	63,1	36,9	41,2
R	4,0	5,9	62,6	37,4	11,3

Wyjątek stanowić może przypadek, kiedy z braku węgla dobrze spiekających stosuje się mieszanie z gatunkami słabiej spiekającymi, mimo wyraźnego pogarszania produktu.

Z takim właśnie przypadkiem mamy do czynienia w przypadku koksowania mieszanin węgla gazowego koksującego K, używanego w jednej z koksowni na Górnym Śląsku, do którego dodawaliśmy w różnych ilościach prawie zupełnie niekoksującego węgla R. Poniżej przytaczamy tabelę 8, zawierającą charakterystykę własności użytych węgla.

Odpowiednie mieszaniny przygotowaliśmy podwyższając zawartość węgla R co 10%, aż do 50% jego zawartości w węglu K. Po skoksowaniu tych mieszanin, badaliśmy wytrzymałość mechaniczną otrzymanego koksu, przyczem wyniki badań przedstawiono w tabelicy 9, oraz na wykresie (rycina 5), gdzie na osi odciętych podano procentowy skład mieszaniny, na osiach rzędnych wytrzymałość mechaniczną kokсів otrzymanych z tych mieszanin.

Z tabelicy 8 i wykresu wynika, że o ile dodatek węgla R do węgla K nie przekracza 30%, własności otrzymanego z tej mieszaniny koksu zmieniają się powoli i nieznacznie. Dodatek większej ilości węgla R pogarsza już widocznie wytrzymałość mechaniczną koksu.

¹⁾ Liczono na substancję suszoną w 105°, bezpopiołow.

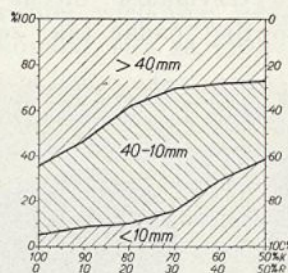
²⁾ Oznaczone według metody B. Rogi.

TABLICA 9.

Wytrzymałość mechaniczna koksu z mieszanin węgla K i R.

L. p.	Węgiel koksujący K %	Węgiel niekoksujący R %	Próba bębnowa Fracja koksu w %		
			> 40 mm	40—10 mm	< 10 mm
1	100	—	73,3	21,7	5,0
2	90	10	71,9	19,4	8,7
3	80	20	70,1	19,9	10,0
4	70	30	62,1	21,9	16,0
5	60	40	47,5	22,9	29,6
6	50	50	35,7	25,2	39,1

Powyższe doświadczenia wskazują, że, sporządzając odpowiednie mieszaniny, można znacznie rozszerzyć skalę węgla, używanych w koksownictwie, wyzyskując węgiel nawet zupełnie niespiekający.



Rycina 4. Krzywa wytrzymałości mechanicznej koksu otrzymanego z mieszanin węgla K i R.

Co się tyczy otrzymywania koksu z mieszanin węgla gazowych o mniejszej lub większej zdolności spiekania, to mieliśmy możliwość dojść do pewnych ogólnych wniosków na podstawie wyników ekspertyz, wykonanych dla kilku koksowni górnośląskich, którym chodziło o zastosowanie w koksownictwie, jako dodatków, węgla z pokładów gorszych.

Pomijając szczegóły otrzymanych wyników, stwierdziliśmy ogólnie na całym szeregu przykładów istnienie proporcjonalności prostej między wytrzymałością koksu a procentowym składem danej mieszaniny. Oczywiście proporcjonalność ta jest zachowana tylko w pierwszym przybliżeniu, co stanie się zrozumiałe, jeżeli przyjąć złożony charakter procesu, zachodzącego w piecu, oraz wpływ wielu czynników przypadkowych, mogących powodować znaczne odchylenia. Addytywność ujawnia się szczególnie u takich typów węgla zmieszanych ze sobą, które własnościami, a więc liczbą spiekania, nieznacznie tylko odbiegają od siebie. Odchylenia od prawa addytywności są natomiast tem większe, im użyte materiały wykazują większe różnice między sobą. Również gorzej przedstawiają się te stosunki przy porównywaniu liczb na

ścieralność, a zatem dotyczących frakcji poniżej 10 mm. Jeżeli jednak chodzi o pierwsze przybliżenie, doświadczenia, wykonane w piecu Wölblinga nad wspomnianymi mieszaninami, przemawiały raczej za przyjęciem założenia, że w przypadku mieszania węgla jednakowego typu gazowo-spiekających jakość otrzymanego koksu spada wprost proporcjonalnie do procentowej zawartości węgla gorszego. Przeprowadzone ostatnio przez nas badania w skali technicznej (część VI) wykazały jednak dodatni wpływ dodatku węgla słabiej spiekającego na jakość koksu.

Wyniki tych doświadczeń doprowadzają do wypowiedzenia przypuszczenia, że naogół w badanych węglach zachodzi w pewnych przypadkach poprawa jakości koksu przez dodatek węgla gazowo-spiekającego o gorszej liczbie spiekania. Jeżeli jednak przed daną koksownią stoi zagadnienie konieczności oszczędnego użytkowania swego najlepszego pokładu, wówczas skład mieszaniny może być w pierwszym przybliżeniu obliczony na podstawie prawa addytywności.

Koksowanie mieszanin węgla górnośląskich gazowych spiekających z typowymi węglami koksowniczymi.

A. Dodatek węgla westfalskiego.

Poprzednie doświadczenia wykonane były z mieszaninami węgla mniej więcej jednego typu, to też w rezultacie otrzymywaliśmy koks odbiegający właściwie niewiele od koksu, otrzymanego z węgla jednego pokładu. Znaczniejszy dodatek węgla słabiej koksującego nawet obniżał jakość koksu. Znaczną poprawę można dopiero osiągnąć przez zastosowanie mieszanin takich węgla, które się własnościami uzupełniają.

W ten sposób dla węgla gazowych o znacznej ilości lotnych części, a nieposiadających prężności wydymania, byłby najodpowiedniejszy dodatek węgla tłustego, o dużej prężności wydymania i małej zawartości lotnych części. Jakkolwiek takich węgla w naszym zagłębiu nie mamy, to jednak przeprowadzenie badań nad odpowiednimi mieszaninami uważaliśmy za wskazane z tego względu, że w przypadku potrzeby fabrykacji specjalnie wysokowartościowego koksu mogłaby być mowa o sprowadzeniu pewnej ilości potrzebnego węgla z zagranicy.

Poniżej podana tablica 10 przytacza charakterystykę fizyko-chemiczną użytych węgla.

TABLICA 10.

Własności węgla gazowo-spiekającego i typowego węgla koksowniczego.

Rodzaj węgla	Wilgoć	Popiół	Próba kokso- wania		Liczba spieka- nia ²⁾
			koks ¹⁾	części lotne ¹⁾	
W. Westfal- ski R	0,51	3,31	74,1	25,9	59,7
W. Górnoślą- ski D	2,8	4,5	63,8	36,2	36,7

Wykonaliśmy koksowanie w piecu Wölblinga dla dwóch seryj mieszanin, jedna z dodatkiem 5, 10, 15 i 20% węgla westfalskiego o rozdrobieniu mieszaniny od 0 — 4 mm, druga serja o podobnym składzie lecz o rozdrobieniu znacznie mniejszym od 0 — 1 mm. Otrzymany koks poddano badaniu wytrzymałości mechanicznej, przyczem wyniki zestawiono w tablicach 11 i 12.

TABLICA 11.

Wytrzymałość mechaniczna kokсів, otrzymanych z węgla górnośląskiego z dodatkiem węgla westfalskiego.

(Węgle o rozdrobieniu 0 — 4 mm).

Lp.	Górnośląski węgiel koksowniczy D	Westfalski węgiel koksowniczy	Próba bębnowa Frakcja koksu w %		
			> 40 mm	40 — 10 mm	< 10 mm
1	100	—	70,0	18,5	11,5
2	95	5%	79,1	13,4	7,5
3	90	10 „	89,2	2,7	8,1
4	85	15 „	92,1	0,7	7,2
5	80	20 „	92,2	0,8	7,0

TABLICA 12.

Wytrzymałość mechaniczna kokсів, otrzymanych z węgla górnośląskiego z dodatkiem węgla westfalskiego.

(Węgle o rozdrobieniu 0 — 1 mm).

Lp.	Górnośląski węgiel koksowniczy D	Westfalski węgiel koksowniczy %	Próba bębnowa Frakcja koksu w %		
			> 40 mm	40 — 10 mm	< 10 mm
1	100	—	75,0	11,5	13,5
2	95	5	88,9	2,7	8,4
3	90	10	92,5	1,4	6,1
4	85	15	94,0	0,5	5,5
5	80	20	94,2	0,4	5,4

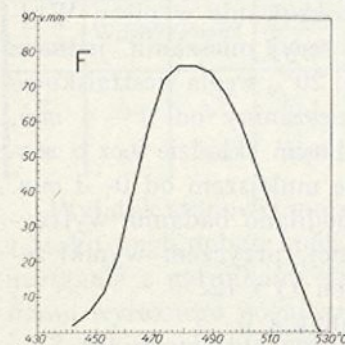
¹⁾ Liczone na substancję suszoną w 105° i bezpopiołową.

²⁾ Oznaczone metodą B. Rogi.

Koksowaniu poddaliśmy mieszaninę górnośląskiego węgla stosowanego w koksownictwie z dodatkiem westfalskiego węgla koksującego.

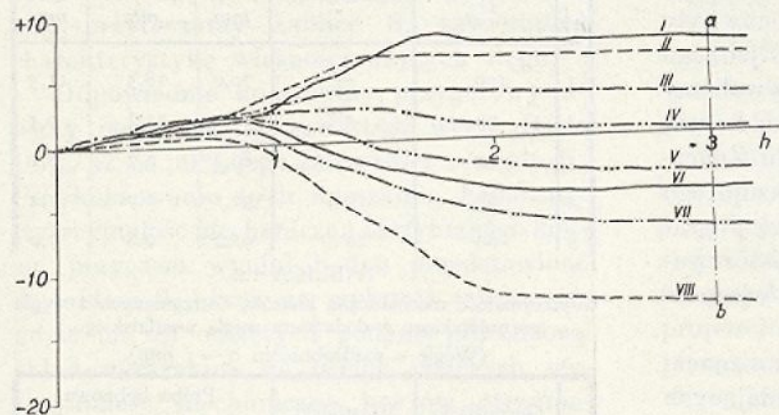
Z tablicy wynika, że w miarę dodawania węgla westfalskiego wzrasta wybitnie wytrzymałość mechaniczna koksu. Bardzo znaczną poprawę uzyskuje się z mieszaniny zawierającej 10% węgla koksowniczego. Oczywiście dalszy dodatek węgla lepszego wpływa na dalsze polepszenie koksu, lecz w stopniu stosunkowo nieznacznym, wobec tego jest mało prawdopodobnym, aby się mogło opłacać technicznie.

Znacznie wyższe liczby dla mieszanin o tym samym składzie w tablicy 12 tłumaczą się większą jednorodnością mieszaniny, uzyskiwanej z węgla lepiej rozdronionych.



Rycina 5. Krzywa plastyczności węgla karwińskiego.

B. Dodatek koksowniczego węgla karwińskiego:



Rycina 6. Krzywe prężności wydymania mieszanin węgla górnośląskiego z karwińskim.

Znacznie bardziej interesujące z punktu widzenia możliwości praktycznego zastosowania było zbadanie wpływu dodatku koksowniczego węgla karwińskiego.

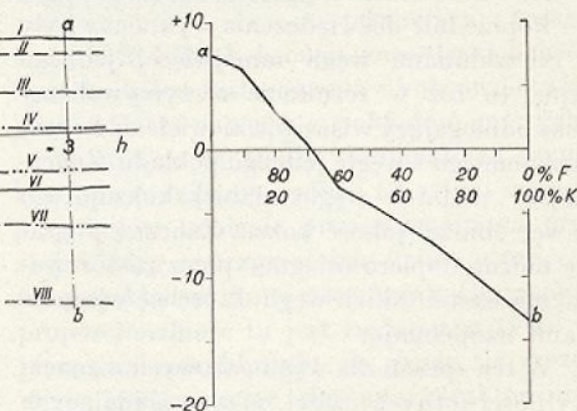
Ponieważ własności górnośląskich węgli spiekających były wyczerpująco omówione w artykule II-gim, zajmiemy się tutaj bliższą charakterystyką węgla karwińskiego F, którego użyliśmy jako dodatku.

Jest to węgiel o zawartości 18,8% lotnych części, należący zatem do grupy węgla koksowniczych. Posiada liczbę spiekania 52,6. Z załączonego poniżej wykresu krzywej plastyczności widzimy, że stan plastyczny przebiega u tego węgla dość intensywnie w szerokich granicach temperatur, świadczących o dużej wytrzymałości termicznej bituminów. Węgiel F zbadany w aparacie Korten-Koppersa wykazał dużą prężność wydymania. Węgiel F posiada zatem te wszystkie wyżej wspomniane dodatnie cechy, by mógł być w pewnym dodatku doskonałym materiałem, wypełniającym braki węgla gazowych górnośląskich.

W związku z tem przeprowadziliśmy studia nad prężnością wydymania mieszanin o coraz większej zawartości węgla wydymającego F.

Poniżej załączamy wykres (rycina 6) krzywych prężności wydymania węgla K, F, przyczem dla przejrzystości obrazu wykres ten został w kierunku osi rzędnych powiększony czterokrotnie.

Na rycinie 6 podana jest równocześnie obok zależność względną prężności wydymania od składu mieszanin, przyczem jako po-



szczególne punkty krzywej podano wielkości odcinków zakreślonych na osi rzędnych po 3 godzinach pomiaru. Z wykresu powyższego widzimy, że prężność wydymania węgla F, maleje szybko w miarę wzrastania zawartości węgla niewydymającego. Z drugiej zaś strony nieznaczne nawet dodatki węgla wydymającego F zmniejszają szkodliwe kurczenie się górnośląskiego węgla K. podczas koksowania.

Przeprowadziliśmy w piecu Wölblinga koksowanie podwójnych mieszanin węgla gazowego średnio spiekającego, koksującego z 10 i 20% dodatkiem koksowniczego węgla karwińskiego.

TABLICA 13.

Wytrzymałość mechaniczna koksów otrzymanych z węgla górnośląskiego z dodatkiem węgla karwińskiego.

L. p.	Skład mieszaniny		Wytrzymałość koku		
	Węgiel górnośląski K	Węgiel karwiński F	Próba bębnowa		
			> 40 mm	40—10 mm	< 10 mm
1	100	—	75,1	12,7	12,2
2	90	10	91,3	3,8	4,9
3	80	20	94,4	1,5	4,1

Z wyników zestawionych w tablicy 13 widzimy, że 10% dodatek węgla karwińskiego może mieć bardzo duży wpływ na wytrzymałość mechaniczną otrzymanego koku z węgla górnośląskiego gazowego. 20%-wy dodatek podnosi wartość frakcji powyżej 40 mm z 75,1% do 94,4%. Równocześnie maleje właściwa ścieralność.

Dodatek półkoku.

Omawiając poprzednio własności węgla koksujących stwierdziliśmy, że lupliwość naszego koku spowodowana jest między innymi tem, że węgle górnośląskie używane w koksowni posiadają zbyt dużą ilość lotnych części, niespadającą poniżej 30%. Jeżeli idzie o poprawę koku przez zmianę natury materiału poddawanego koksowaniu, to byłoby najracjonalniej zmniejszyć procentową zawartość lotnych części przez dodatek środka „odchudzającego”, np. węgla chudego, zawierającego 13—18% lotnych części, przyczem pożądanym byłoby występowanie u tego węgla pewnej, chociażby nieznacznej prężności wydymania. Tak się jednak zdarzyło, że dwa zagłębia europejskie, Saar i górnośląskie, gdzie dodatek węgla chudego do węgla używanego w koksownictwie mógłby posunąć znacznie naprzód zagadnienie poprawy koku, złóż chudego węgla nie posiadają. Podjęte badanie celem znalezienia sztucznego środka odchudzającego doprowadziło do zastosowania półkoku¹⁾. Użycie półkoku ma tę dużą zaletę, że ilość lotnych części można do pewnego stopnia przy otrzymywaniu półkoku regu-

lować, prócz tego do otrzymania półkoku można stosować zarówno węgle koksujące, jak też i niekoksujące, co znacznie rozszerza skalę węgla, mogących znaleźć zastosowanie w koksownictwie. Wadą tego materiału jest brak substancji bitumicznych, co nie pozwala na większy dodatek półkoku. Bitumiczne substancje węgla nie mogłyby zlepiać zbyt wielkiej ilości obcego obojętnego materiału.

Wychodząc z tego założenia, że w naszych warunkach dodatek półkoku jest jednym z najistotniejszych środków, prowadzących do zmniejszenia procentowej zawartości lotnych części, a tem samem do poprawienia jakości koku, przeprowadziliśmy dla całokształtu systematyczne badania nad kilku naszymi koksującymi węglami, mimo, że prace, jak zaznaczyliśmy na wstępie, były w tym kierunku poczynione przez innych autorów.

Do otrzymania półkoku użyliśmy węgla gazowego słabo spiekającego. Własności takiego półkoku, jako dodatku, nie ustępują własnościom półkoku, otrzymanego z węgla dobrze spiekającego. Bardzo ważną rolę odgrywa natomiast temperatura, w jakiej półkok został otrzymany, od niej bowiem zależy z jednej strony stopień odgazowania węgla z drugiej, stopień rozwinięcia powierzchni półkoku. Aby to zjawisko ilościowo określić, przeprowadziliśmy kolejno w piecu Wölblinga koksowanie mieszanin węgla G. Sl.

TABLICA 14.

Wpływ dodatku półkoku.

L. p.	Węgiel koksowniczy	Półkok z węgla H dodany w ilości %	Temperatura otrzymania półkoku	Próba bębnowa		
				Frakcja koku w %		
				40 mm	40—10 mm	10 mm
1	100	—	—	82,6	3,6	13,8
2	90	10	475	90,6	1,9	7,5
3	90	10	500	89,9	3,4	6,7
4	90	10	600	72,4	1,8	25,8

gazowych spiekających z 10%-wym dodatkiem półkoksów, otrzymanych w piecu Wölblinga w temperaturach 475°, 500° i 600°. Tablica 14 podaje wyniki badań wytrzymałości mechanicznej poszczególnych koksów.

Z tablicy wynika, że optymalne własności posiada półkok otrzymany w 475—500°. Zastosowanie wyższej temperatury półkoko-

¹⁾ W. Świątosławski, Fuel 9 564—566 (1930).

wania ma wpływ niekorzystny na jakość koksu.

Do dalszych doświadczeń nad wpływem procentowej zawartości tego dodatku użyliśmy półkoksu, otrzymanego w optymalnych warunkach, zawierającego około 19% lotnych części. Okazało się że zawartość półkoksu w mieszaninie nie powinna przekraczać 15%, bez obawy o pogorszenie otrzymanego koksu.

Rzut oka na osiągnięte wyniki.

Opisane wyżej badania półtechniczne, wykonane w piecu Wölblinga doprowadzają do ciekawych wyników. Jeżeli więc chodzi o mieszanie węgla spiekających jednakowego typu, to w zasadzie badania nasze wykazują, że dla tego rodzaju mieszanin przyjęć można w pierwszym przybliżeniu występowanie zależności prostolinijowej pomiędzy składem mieszaniny, a jakością otrzymanego koksu, aczkolwiek możliwe jest również odchylenie dodatnie od prawa addytywności. Ponieważ całkowite reprodukowanie procesu technicznego w piecu Wölblinga nie jest możliwe, wobec tego byłoby wskazane, aby sprawdzenie tej reguły mogło być wykonane w skali technicznej. Dodatek węgla koksowniczego o znacznej prężności wydymania i znacznej odporności na działanie termiczne w okresie plastycznym, okazał się w warunkach naszego doświadczenia bardzo korzystnym. Mamy tu do czynienia najwyraźniej z odchyleniami dodatnimi od prawa addytywności, przyczem z doświadczeń naszych wynika, że ilość dodatku, dająca optymalne korzyści nie jest wielka. Wobec tego mogłaby powstać kwestja polepszenia jakości koksu górnośląskiego drogą dodawania niewielkiej ilości węgla dobrze spiekających. Jest to sprawa przyszłych badań, oraz kalkulacji technicznych, czy byłoby dogodniejszym sprowadzeniem odpowiedniej ilości węgla wyższego gatunku z poza granic Polski. Badania geologiczne mogłyby wyjaśnić również, czy istnieje możliwość znalezienia i eksploatacji głębszych pokładów lepszego węgla koksowniczego.

Badania nasze potwierdzają wreszcie doświadczenia innych autorów, że dodatek pół-

koksu do naszego węgla daje również wyniki zadowalające. Obserwacje nasze jednak wyjaśniły z całą wyrazistością, że natura tego półkoksu musi być dokładnie poznana i dla każdego węgla, poddawanego koksoванию muszą być ustalone optymalne warunki półkoksowania, aby stosowany dodatek służyć mógł istotnie do poprawy, a nie do pogorszenia jakości koksu. Jak z powyższego opisu wynika, zastosowane optymalne warunki fizyczne procesu koksowania uważać należy za słuszne w odniesieniu tylko do naszej instalacji, gdyż warunki w jakich przebiega proces w instalacjach technicznych muszą być z natury rzeczy inne. Wyniki naszych badań mogą służyć za ledwie drogowskazem do tego, w jakim kierunku winny iść usiłowania w technice.

RÉSUMÉ.

Les études demi-techniques effectuées dans le four de Wölbling, qu'on vient de décrire, ont donné des résultats intéressants. Lorsqu'il s'agit de mélanges de charbons que s'agglutinent, d'un meme type, nos études montrent qu'en principe pour ce genre de mélanges on peut admettre comme première approximation une relation linéaire entre la composition du mélange et la qualité du coke obtenu. Comme ce est impossible de reproduire dans le four de Wölbling, le procédé technique en entier, il serait désirable qu'on puisse vérifier cette règle à une échelle technique. Dans les conditions de nos expériences on a trouvé très avantageux d'ajouter du charbon cokéfiant ayant une tension de renflement considérable, de meme qu'une grande résistance à l'action thermique dans la période plastique. Nous avons dans ce cas clairement à faire avec écarts positifs de la loi d'additionnalité; il résulte de nos expériences que la quantité ajoutée qui donne les plus grands avantages n'est pas grande. Par conséquent la question se pose de pouvoir améliorer la qualité du coke de Haute Silésie en y ajoutant un peu de charbons qui s'agglutinent bien. Il faut réserver aux études et aux calculs techniques futurs la question à savoir s'il ne serait pas plus avantageux d'importer de l'étranger une quantité convenable de charbon d'une qualité supérieure. Des recherches géologiques pourraient établir également s'il serait possible de trouver et l'exploiter des cruches d'un charbon cokéfiant meilleur à une profondeur plus grande.

Nos études confirment aussi les expériences d'autres auteurs dont il résulte que l'addition de demi-coke à notre charbon donne également des résultats satisfaisants. Nos observations ont cependant établi clairement que la nature de ce demi-coke doit être connue exactement et que pour chaque genre de charbon soumis à la cokéfaction il faut fixer les conditions les plus favorables de demi cokéfaction, pour que l'addition puisse servir en effet à une amélioration et non pas à un empiétement de la qualité du coke. Comme il résulte de la description précédente, les conditions physiques les plus favorables du procédé de cokéfaction doivent être considérée comme justes seulement par rapport à notre installation, car les conditions dans lesquelles le phénomène à lieu dans les installations techniques sont évidemment différentes. Les résultats de nos études ne peuvent à peine que servir comme indication de la voie dans laquelle il faut poursuivre les efforts de la technique.

Spostrzeżenia dotyczące ekstrakcji fenoli z olejów karbolowych.

Observations concernant l'extraction des phénols des huiles phénoliques.

JÓZEF DANKOWSKI

Nadeszło 20 lipca 1931

Jak wiadomo fenole ekstrahuje się z olejów karbolowych za pomocą 10—15% wodnego roztworu lugu sodowego. W praktyce proces ten odbywa się w następujący sposób: Do pewnej objętości roztworu $NaOH$ o określonej zawartości dodaje się tak obliczoną ilość oleju karbolowego o wiadomej zawartości fenoli, by cały sód związać z fenolem i krezolami; ewentualnie, daje się pewien nadmiar oleju karbolowego, by w ten sposób wyzyskać cały lug. Przez pewien czas całą zawartość dobrze się miesza, poczem pozostawia się ją w spokoju, otrzymując dwie warstwy: górną-oleistą, praktycznie pozbawioną fenoli i dolną — wodną, zawierającą roztwór fenolanu i krezolanów sodu, które się dokładnie oddziela. Olej pozbawiony fenoli idzie do fabrykacji preparatów smołowych, a wodny roztwór fenolanów rozcieńcza się wodą i dystyluje z parą wodną, zbierając kondensat do odbieralnika. Dystylację prowadzi się dotąd, aż próba fenolanu sodu przy dużym rozcieńczeniu wodą będzie dawać klarowną ciecz, co jest dowodem, że olej rozpuszczony w fenolanie został usunięty.

Przechodząc do opisu własnych spostrzeżeń zaznaczę, że w odbieralniku zbiera się czasem dość znaczna ilość odpędzonego w ten sposób oleju, a niekiedy fenolan sodu zaraz po oddzieleniu go od wyekstrahowanego oleju jest prawie bez oleistych części.

Podkreślić należy, że w obu wyżej wymienionych wypadkach dokładność oddzielenia tych cieczy była pilnie obserwowana. Nasuwa się więc pytanie: dlaczego zanieczyszczenie wodnego roztworu fenolanu olejem niezawsze jest jednakowe?

Czy nie wpływa na to jakość oleju — t. j. jaki olej był wzięty do ekstrakcji: czy lekki — zawierający przeważnie fenole lub średni, czy karbolowy — zawierający przeważnie krezole? Może wpływać na jakość otrzymanego fenolanu sodu ilość i koncentracja

lugu użytego do ekstrakcji oleju karbolowego?

Zauważono wszakże, że ekstrakcja jest dokładniejsza i oddzielanie się cieczy po ustaniu się jest szybsze, o ile używa się do ekstrakcji oleju nie zawierającego dużo naftaliny lub świeżo dystylowanego, co jest zrozumiałe, gdyż stary olej zawiera spoli-merizowane substancje w postaci smołowych żywie i naftalin, które sprzyjają tworzeniu się emulsyj. Zauważono też, że jakość fenolanu zależna jest od sposobu prowadzenia ekstrakcji.

Wykonano dla przykładu dwie próby ekstrakcji: W pierwszej do określonej ilości kwasu karbolowego dodano obliczoną ilość 10—15% $NaOH$ nie od razu, lecz rozdzielono ją na trzy porcje i po każdym wymieszaniu usunięto z ekstraktora otrzymany fenolan do innego naczynia. W drugiej całą obliczoną ilość 10—15% $NaOH$ dodano od razu do określonej ilości oleju karbolowego. Otrzymany w ten sposób fenolan w drugiej próbie był znacznie lepszy, aniżeli w pierwszej.

Żeby usunąć źródło błędów, pochodzące od niejednorodności materiału, przyszykowano specjalnie do tego celu większe ilości roztworów, by można było posługiwać się nimi przez cały czas trwania prób.

Mając w ruchu fabrycznym fenolan sodu o zawartości około 30% kwasów karbolowych i chcąc operować przy próbach laboratoryjnych w warunkach zbliżonych do warunków istniejących w fabryce, spreparowano do tych prób wodne roztwory fenolanów sodu o zawartości 30% kwasów karbolowych.

Dla ułatwienia sobie pracy oleje karbolowe zostały spreparowane z fenolu, krezolu i solvent-nafty oczyszczonej lub putzöl'u (olej neutralny pochodzący z oleju karbolowego). Ekstrakcję olejów karbolowych prowadzono przy tych próbach nie zapomocą

lugu sodowego, a używając do tego celu 30%-owego fenolanu lub krezolanu sodu, niezawierającego wolnego $NaOH$, a to ze względu na wyniki, które otrzymano przy operowaniu podczas ekstrakcji niedostateczną ilością lugu. Niżej podaję opis jednej serji prób przeprowadzonych z fenolem rozpuszczonym w solvent-naftcie oczyszczonej i 30%-owym wodnym roztworem fenolanu sodu.

Celem zbadania, czy rzeczywiście nasz 30%-owy roztwór fenolu w solvent-naftcie posiada 30% kwasu karbolowego, wykonujemy następującą próbę:

Do miarowego cylindra na 250 cm^3 z doszlifowanym szklanym korkiem, w którym znajduje się dokładnie odmierzone 150 cm^3 $NaOH$ 10%, dolewamy 100 cm^3 naszego 30%-ego roztworu fenolu w solvent-naftcie i po zatankaniu korkiem zawartość cylindra dobrze klóćmy, a po ustaniu się cieczy zobaczymy, że warstwa wodna lugu będzie teraz wynosiła nie 150 cm^3 , ale już 180 cm^3 , zaś warstwa solvent-nafty będzie równała się 70 cm^3 , zamiast pierwotnych 100 cm^3 , co się zresztą zupełnie zgadza z założeniem, że całe $30\text{ g} = 30\text{ cm}^3$ fenolu, które były w solvent-naftcie, przeszły po skłóceniu do wodnej warstwy, tworząc tam z $NaOH$ fenolan sodu.

Jeżeli oddzielimy tę warstwę solvent-nafty od otrzymanego fenolanu sodu i powtórnie ją skłóćmy z świeżą porcją 150 cm^3 10%-ego lugu sodowego, to po ustaniu się cieczy nie zauważymy przyrostu objętości roztworu $NaOH$, co dowodzi, że solvent-nafta była wyekstrahowana dobrze już za pierwszym razem. Z tego widzimy, że o ile weźmiemy nadmiar lugu, to ekstrakcja jest całkowitą i, oczywiście, otrzymany fenolan sodu jest czysty bez zarzutu, (przy znacznym rozcieńczeniu wodą nie traci swojej klarowności i nie wydziela oleju). Weźmy teraz do ekstrakcji naszego 30%-ego roztworu fenolu w solvent-naftcie nie 10%-owy lug, lecz spreparowany do tego celu 30%-owy fenolan sodu, nie zawierający wolnego $NaOH$ i zrobmy 4 próby podane w tablicy 1.

We wszystkich próbach przezemnie wykonanych czas skłócania i ustawiania się cieczy był jednakowy. Skłócanie trwało 3 minuty, a ustawianie się cieczy trwało zwykle całą noc. Odczytywanie otrzymanych obję-

tości w cylindrach następowało na drugi dzień rano.

Po ustaniu się cieczy w cylindrach zaobserwowano następujące przyrosty objętości wodnego roztworu fenolanu sodu:

w 1-y wypadku zamiast początk. 100 cm^3 odczytano 131 cm^3 (przybyło 31 cm^3), w 2-im wypadku odczytano 163 (przybyło 63), w 3-im wypadku odczytano 205 (przybyło 105) w 4-y wypadku odczytano 234 (przybyło 134). Zbadawszy otrzymane w cylindrach cieczy po skłóceniu, zauważymy, naprzykład, że w 4-y wypadku w solvent-naftcie pozostało jeszcze 18% fenolu, a rozcieńczając lugiem wodną warstwę fenolu + fenolanu sodu zobaczymy, że z niego wytrąciło się 10% solvent-nafty.

Z powyższego widać, że o ile mamy niedostateczną ilość $NaOH$, to ekstrakcja nie jest całkowita, i że wolny fenol rozpuszczając się w wodnym roztworze fenolanu sodu jednocześnie powoduje rozpuszczanie się oleju (w danym wypadku — solvent-nafty) w danym roztworze fenolanu sodu i fenolu.

Operując 20%, 15%, 10% i 5%-owym roztworami fenolu w solvent-naftcie i 30%-ym wodnym roztworem fenolanu sodu otrzymamy inne wyniki, które podają rubryki dalsze tablicy 1.

Dla 20% roztworu fenolu przyrosty wynosiły 19, 36, 56, względnie 70 cm^3 , dla 15%-ego 12, 25, 37 i 48 cm^3 , dla 10%-ego tylko 8 cm^3 , a dla 5% zaledwie 4 cm^3 .

Z powyższego widać, że rozpuszczalność fenolu, a razem z nim neutralnego oleju w wodnym roztworze fenolanu sodu spada w miarę użycia do ekstrakcji oleju karbolowego o mniejszej zawartości fenolu.

Celem zbadania, jak będą zachowywały się oleje karbolowe i „fenolany” sodu przy ekstrakcji prowadzonej w identyczny sposób jak opisane wyżej, ale zawierające już nie sam fenol, lecz i krezole, lub mieszanke fenolu z krezolami, wykonano kilka seryj prób analogicznych które podają: tablica 2 dla krezolanu sodu i tablica 3 dla mieszaniny równych części krezolanu i fenolanu.

Tablice 4, 5 i 6 podają analogiczne trzy serje prób przedsięwziętych dla zbadania rozpuszczalności krezoli w wodnym roz-

PRZYROST OBJĘTOŚCI STU CM³ 30⁰/₀-ego WODNEGO ROZTWORU FENOLANÓW SODU (fenolanu, krezolanu i ich mieszaniny) PO SKŁÓCENIU Z SOLVENT-NAFTĄ OCZYSZCZONĄ LUB PUTZÖLEM (olej pokarbolowy) O WIADOMEJ ZAWARTOŚCI FENOLU LUB KREZOLI, UMYŚLNIE DO TEGO CELU W NICH ROZPUSZCZONYCH.

		100 cm ³ FENOLANU SODU à 30 ⁰ / ₀ C ₆ H ₅ OH (wodny roztwór)				100 cm ³ KREZOLANU SODU à 30 ⁰ / ₀ KW. KARBOL. (wodny roztwór)				100 cm ³ FENOLANU + KREZOLANU SODU à 30 ⁰ / ₀ KW. KARBOLOW. (wodny roztwór)			
		Przyrost objętości 100 cm ³ fenolanu sodu po skłóceniu:	Rozpuściło się solv.-nafty w fenolanie sodu po skłóceniu:	W solv.-nafcie pozostało:		Przyrost objętości 100 cm ³ krezolanu sodu po skłóceniu:	Rozpuściło się solv.-nafty w krezolanie po skłóceniu:	W solv.-nafcie pozostało:		Przyrost objętości 100 cm ³ krezolanu sodu po skłóceniu:	Rozpuściło się solv.-nafty w krezolanie po skłóceniu:	W solv.-nafcie pozostało:	
				% kwasu karbolow.	% wody			% kwasu karbolow.	% wody			% kwasu karbolow.	% wody
Fenol w solv. nafcie oczyszczonej	100 cm ³	31%				28%		4-3%		30%			
	200 "	63 "				62 "				65 "			
	300 "	105 "				97 "				100 "			
	400 "	134 "	18%		10%	123 "	20%	12%		130 "	17%	10%	
	100 cm ³	19%				15%				16%			
	200 "	36 "	Tabl. 1.			30 "	Tabl. 2.			34 "	Tabl. 3.		
	300 "	56 "				50 "				55 "			
	400 "	70 "				63 "				70 "			
	100 "	12%				10%				10%			
	200 "	25 "				20 "				23 "			
300 "	37 "				34 "				38 "				
400 "	48 "				40 "				45 "				
10 ⁰ / ₀	100 cm ³	8%				5%				6%			
5 ⁰ / ₀	100 cm ³	4%				2%				1%			
Krezole w solv. nafcie oczyszczonej	100 cm ³	31%	5%	2%		34%				33%	4-5%	8%	
	200 "	73 "				73 "				74 "			
	300 "	120 "				122 "				120 "			
	400 "	155 "	28%	13% +	1%	166 "	38-37%	19% +	3%	168 "	32%	17% +	1%
	100 cm ³	19%				18%				18%			
	200 "	37 "	Tabl. 4.			37 "	Tabl. 5.			37 "	Tabl. 6.		
	300 "	57 "				55 "				57 "			
	400 "	73 "				73 "				70 "			
	100 cm ³	13%	2%	2%		12%		6%		12%	2%	2-4%	
	200 "	23 "				24 "				24 "			
300 "	37 "				37 "				36 "				
400 "	46 "	9%	7%		42 "	8%	10%	ślady	43 "	7-8%	8%	ślady	
10 ⁰ / ₀	100 cm ³	7%				6%				7%			
5 ⁰ / ₀	100 cm ³	4%				2%				3%			
Fenol 50 ⁰ / ₀ + krezole 50 ⁰ / ₀ w solv. nafcie oczyszcz.	100 cm ³	33%	5%	4%		34%	5%	4%		34%	8%	4%	
	200 "	71 "				75 "				73 "			
	300 "	118 "				121 "				111 "			
	400 "	152 "	24%	9,5% +	0,5%	160 "	28-30%	13% +	1%	161 "	28,0%	9% +	1%
	100 cm ³	19%				20%				17%			
	200 "	44 "	Tabl. 7.			40 "	Tabl. 8.			38 "	Tabl. 9.		
	300 "	60 "				60 "				56 "			
	400 "	76 "				75 "				77 "			
	100 cm ³	15%	2%	4%		14%	2%	4%		14%	4%	4%	
	200 "	28 "				25 "				25 "			
300 "	41 "				37 "				35 "				
400 "	50 "	4%	5,5%	0,5%	46 "	8%	7%		58 "	9%	8% +	1%	
10 ⁰ / ₀	100 cm ³	9%				8%				8%			
5 ⁰ / ₀	100 cm ³	5%				4%				4%			

tworze 30%-ego fenolanu (tabl. 4), krezolanu (tabl. 5) i mieszanki równych części fenolanu i krezolanów (tabl. 6) wobec różnych ilości roztworu krezoli w solw-naftcie.

Wreszcie tablica 7, 8 i 9 podają te same badania dla roztworów różnych części fenoli i krezoli w solvent-naftcie.

	Fenolan zaabsorbował	Fenolan sodu zawierał putzöl'u po skłóceniu	W putzöl'u po skłóceniu			
			fenolu	wody		
Fenol w putzöl'u redystylowanym	100 cm ³ 30% fenolu	32%	6%	10%		
	200 „	66 „				
	300 „	110 „				
	400 „	151 „	20%	18%	1%	
	100 cm ³ 20% fenolu	19%	Tabl. 10.			
	200 „	35 „				
	300 „	58 „				
	400 „	67 „				
	100 cm ³ 15% fenolu	15%	2%	6%		
	200 „	24 „				
	300 „	35 „				
	400 „	41 „	4%	10%	ślady	
100 cm ³ 10% fenolu	9%					
100 cm ³ 5% fenolu	5%					

Tablica 10 podaje wyniki analogicznych prób dla roztworu fenolu w putzöl'u wobec 30%-ego wodnego roztworu fenolanu sodu

	Przyrost objętości 100 cm ³ krezolanu sodu po skłóceniu	Zawartość putzölu w krezolanie po skłóceniu	W putzöl'u po skłóceniu			
			krezoli	wody		
Krezole w putzöl'u redystylowanym	100 cm ³ 30% krezoli	30%	4%	16%		
	200 „	65 „				
	300 „	104 „				
	400 „	106 „	20%	25%	6%	
	100 cm ³ 18% krezoli	18%	Tabl. 11.			
	200 „	28 „				
	300 „	40 „				
	400 „	45 „				
	100 cm ³ 12% krezoli	12%	4%	10%		
	200 „	19 „				
	300 „	23 „				
	400 „	26 „	6%	13%	2%	
100 cm ³ 10% krezoli	8%					
100 cm ³ 5% krezoli	4%					

Wreszcie tablica 11 podaje próby z roztworem krezolu w putzöl'u wobec krezolanu sodu.

Z zestawienia otrzymanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

1. Rozpuszczalność obojętnego oleju w wodnym roztworze fenolanów sodu obok wolnych kwasów karbolowych zwiększa się w miarę wzrostu koncentracji tych roztworów i zwiększenia niedomiaru użytego ługu.

2. Rozpuszczalność kwasów karbolowych i obojętnego oleju w wodnym roztworze fenolanów w większości wypadków jest większa, o ile użyty był do ekstrakcji fenolan sodu.

3. Olej o wyższej temperaturze wrzenia (putzöl) jest mniej rozpuszczalny w fenolanie sodu i jeszcze mniej w wodnym roztworze krezolanu sodu, aniżeli solvent-nafta.

4. Ekstrakcja oleju karbolowego jest nie całkowita, o ile jest wzięta niedostateczna ilość ługu i tem gorsza czem: a) koncentracja oleju karbolowego jest wyższa i b) czem większy jest niedomiar ługu.

Co do ostatnio wymienionych punktów a) i b) wykonane zostały dodatkowe próby: Sreparowano dokładnie zmianowany ług po 18%, 12% i 6% *NaOH* i wykonano ekstrakcje wiadomej zawartości roztworów a) krezoli b) fenolu w solvent-naftcie.

Ekstrakcję prowadzono w ten sposób, że brano do skłócenia: 1) obliczoną teoretyczną ilość ługu, 2) 2%-owy nadmiar *NaOH*, 3) 5%-owy niedomiar *NaOH*, 4) 10%-owy niedomiar *NaOH*, 5) 15%-owy niedomiar *NaOH*. Po każdej ekstrakcji badano: ile solvent-nafty rozpuściło się w fenolanie lub krezolanie sodu i ile fenolu lub krezolu pozostało w solvent-naftcie.

Omawiając wpływ na ekstrakcję koncentracji ługu można stwierdzić na podstawie wyżej omówionych prób, że:

1) Przy użyciu 6%-ego ługu — niedomiar jego sięgający 15% nie wpływa w dostrzegalny sposób na jakość otrzymanego fenolanu lub krezolanu sodu.

2) Przy użyciu 12%-ego ługu już 10%-wy niedomiar *NaOH* daje krezolan i fenolan sodu o słabej opalizacji przy rozcieńczeniu go wodą.

3) Co się tyczy 18%-ego ługu, to nawet teoretycznie obliczona ilość *NaOH* dawała fenolan i krezolan sodu opalizujący przy rozcieńczeniu go wodą, no i oczywiście przy niedomiarze ługu występowało znacznie większe zanieczyszczenie fenolanu i krezolanu sodu olejem (w danym wypadku solvent-nafta).

Przy otrzymywaniu roztworów „fenolanów” sodu występują pewne trudności; pomimo starań, by otrzymać fenolan, czy krezolan sodu, nie zawierający nadmiaru ani

NaOH, ani wolnych kwasów karbolowych, nie udało się zdobyć pewności co do tego z powodu braku dogodnych i dokładnych metod analitycznych. Nie przypuszczam wszakże, by odchylenia były tak wielkie, aby mogły widocznie wpływać na otrzymane wyniki, gdyż dolożyłem wszystkich starań, by miana i obliczane ilości były możliwie ścisłe.

Celem tej pracy było wyjaśnienie niektórych trudności występujących przy ekstrakcji kwasów karbolowych z olejów karbolowych i wynalezienie najracjonalniejszych

warunków, w których trzeba prowadzić ekstrakcję, by otrzymywać kwasy karbolowe pozbawione zanieczyszczeń olejowych.

Pewne wytyczne ta praca daje, jednakże nie uważam jej za skończoną. Nad tem zagadnieniem warto by jeszcze popracować.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen angegeben, welche den Zweck hatten, die Löslichkeitsverhältnisse des Phenols, der Kresole und Neutralöle in wässrigen Lösungen von Natriumphenolat oder Natriumkresolaten, bei Anwendung einer nicht hinlänglichen Menge Lauge, klarzulegen — also in Verhältnissen, wie sie in der Praxis der Extraktion vorkommen können.

O bejcowaniu żelaza i stali

Sur le décapage du fer et de l'acier

Dr. JULJAN DALIŃSKI

Nadeszło 13 lipca 1931

Z pośród wielu dziedzin obróbki metali, gdzie mamy do czynienia ze zjawiskami czysto chemicznymi, jednym z ważniejszych jest bejcowanie. Wiadomo iż żelazo i stal bejcuje się w celu oczyszczenia ich powierzchni od warstwy tlenków, przez zanurzenie w kwasach mineralnych. Tą metodą zadowolają się liczne fabryki i przyjmują ujemne skutki, występujące przytem, jako zło konieczne. Wady takiego postępowania wynikają między innymi z poniższego. Wspomniane warstwy tlenków posiadają rozmałą grubość i nie pokrywają równomiernie powierzchni metali, zaś kwas atakuje jednocześnie całą powierzchnię. Jest więc jasnem, że miejsca powierzchni metali, pozbawione tlenków, względnie mniej utlenione, są dłużej narażone na niszczące działanie kwasu, niż części powierzchni, pokryte grubszymi warstwami tlenków. Wybejcowana powierzchnia materiału, wskutek atakowania jej przez kwasy, staje się szorstka i porowata. Powoduje to większe zużycie metali podczas cynkowania, cynowania, niklowania i t. d., większe zużycie farb i cieczy podczas emaljowania, straty w żelazie ciągnionem przy ciągnięciu drutu, straty w środkach do smarowania, w środkach do polerowania i t. d. Pociąga to również za sobą nieproducyjne zużycie zbyt dużej ilości kwasu.

Ze względu na liczne braki starej metody należy stosować bejcowanie zapomocą tak

zwanych domieszek ochronnych, opóźniających rozpuszczanie się czystych metali w kwasie. Domieszki te są to skomplikowane związki chemiczne, o charakterze przeważnie zasadowym i ciężarze właściwym, zbliżonym do ciężaru właściwego kąpieli. Nie jest rzeczą ustaloną, czy skutki wywoływane przez te domieszki polegają na tak zwanem zatruciu powierzchni, czy katalizie ujemnej, czy też na zjawisku elektrochemicznym lub chemiczno-kołoidalnem. Badania nad temi zjawiskami należą do zakresu dociekań laboratorjów naukowych.

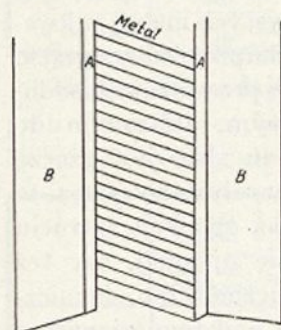
Rozpatrując teorię usuwania tlenków i nagryzania metali, należy rozróżnić dwa niezależne procesy, zachodzące w kąpieli: proces chemiczny i czysto mechaniczny. Chemizm zjawiska, jeśli uwzględnić dwa niższe tlenki żelaza, wyraża się równaniami:

1. $FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$.
2. $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$.
3. $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$.
4. $2FeCl_3 + H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl$.
5. $Fe_2O_3 + 2H = 2FeO + H_2O$.
6. $FeO + 2H = Fe + H_2O$.

Podczas bejcowania w kwasie siarkowym równania odpowiednio się zmieniają.

Teorja procesu mechanicznego przedstawia się w zarysie w sposób następujący. Gdy zanurzymy do kąpieli płytkę żelazną, pokrytą zendrą, mamy tam do czynienia z ukła-

dem trójfazowym: żelazo metaliczne — rozcieńczony kwas — zendra. Układ powyższy powoduje powstanie ogniwa o pewnej sile elektromotorycznej. Stosownie do teorii Nernsta żelazo metaliczne ładuje się ujemnie, wysyłając jony metaliczne do roztworu. Obserwując trawienie blachy walcowanej w rozcieńczonym kwasie siarkowym, nieochronionym domieszką, stwierdzamy, że kwas nieznacznie tylko rozpuszcza warstwę zendry, przenika natomiast porowatą warstwę tlenków i dosięga metalicznego żelaza. Następuje rozpuszczanie się metalu i obfite wydzielanie się pęcherzyków wodoru. Wytworzony pod warstwą zendry gaz powoduje swym ciśnieniem odłupywanie się zendry, która wtedy płatkami odpada na dno, tworząc tak zwane oszlamowanie kąpiel. W kąpielach, zaprawionych domieszkami ochronnymi, proces bejcowania zachodzi inaczej. Zendra, pokrywająca metal, składa



Rycina 1.

się z dwóch warstw (rycina 1), warstwy A wewnętrznej, mniej utlenionej i bardziej rozpuszczalnej i warstwy B zewnętrznej, bardziej utlenionej i trudniej rozpuszczalnej. W kąpielach ochronionych działanie kwasu sprowadza się przede wszystkim do rozpuszczenia warstwy A. Warstwa B odpada wówczas samorzutnie. W kąpielach, niezaprawionych domieszką ochronną, następuje również rozpuszczanie się warstwy mniej utlenionej A, ale wywiera to na przebieg odpadania zendry wpływ tylko minimalny, wobec wyluszczonego wyżej działania ciśnienia wodoru.

Domieszka, aby ją można było z powodzeniem zastosować w praktyce, musi odpowiadać, wśród wielu innych, następującym głównym warunkom: 1, wielka zdolność ochronna, 2, odporność na działanie temperatury do 100°, 3, otrzymanie klarownej kąpiel, 4, brak szkodliwych wpływów na dalszą obróbkę przedmiotów już wybejcowanych, 5, brak szkodliwych wyziewów.

Czynnik pierwszy jest najbardziej doniosły, gdyż chodzi o jak najdalej posunięte

zredukowanie wydzielania się wodoru nie tyle ze względu na oszczędność w żelazie i kwasie, ile dla uniknięcia pogorszenia się właściwości samego materiału. Powstały bowiem przy rozpuszczaniu się żelaza, wódor *in situ nascendi*, dyfunduje w głąb tworzywa, powodując rozluźnienie się jego spistości, względnie utrwalenie się wewnątrz pęcherzyków. Wynikiem obu zjawisk jest zmniejszenie wytrzymałości materiału na dalszą obróbkę. Przy starej metodzie bejcowania może z powyższych względów wystąpić nawet wyraźna kruchość i łamliwość, o ile materiał wskutek niedopatrzania robotników pozostawał zbyt długo w kąpiel. Badania doświadczalne wykazały, że wytrzymałość żeliwa po wybejcowaniu w rozcieńczonym kwasie siarkowym, niezaprawionym dobrą domieszką ochronną, zmniejsza się przeciętnie o 10%.

Zdolność ochronną domieszki można oznaczyć kilkoma sposobami i tak n. p. przez oznaczenie ilości, wytwarzającego się wodoru. Jednak przy skutecznej domieszce wydzielają się zbyt małe ilości gazu, aby tą drogą można było otrzymać dokładne dane liczbowe. Dokładniejszą więc będzie przy skutecznych domieszkach metoda oznaczania straty na wadze przedmiotów trawionych o czystej powierzchni. Jako metodę jakościową prostą można również polecić oznaczenie wytrzymałości wybejcowanego drutu na tak zwaną ilość skrętów.

Wyniki badań nad zdolnością ochronną, uskutecznione nad kilkoma najbardziej stosowanymi w przemyśle preparatami, podalem w tablicy I. Z tablicy tej wynika, że w

TABLICA I.

Straty na wadze w gramach płytek stalowych, trawionych w temperaturze 50° w ciągu 20 godz. Ilość każdej domieszki w poszczególnych kąpielach 1 g w 1 l. Powierzchnia płytek 75 cm².

K A P I E L	2%	5%	10%	20%
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
nieochroniona	1,36	5,58	9,41	*)
z domieszką „D”	0,422	0,968	2,02	26,48
z preparatem „X”	0,203	0,460	0,482	1,022
z preparatem „Y”	0,156	0,136	0,203	0,385
z preparatem „Z”	0,108	0,139	0,174	0,643
z preparatem „F”	0,060	0,075	0,085	0,129

*) Płytkę całkowicie rozpuściła się.

kąpielach, zaprawionych różnymi domieszkami, łatwość przechodzenia żelaza do roz-

tworu nie jest jednakowa. Pomiary dokonane w kąpielach o różnym stężeniu tego samego kwasu dowodzą, że zdolność ochronna dobrego preparatu powiększa się ze wzrostem stężenia kwasu. Zdolność ochronną określam jako stosunek procentowej straty na wadze żelaza w kąpielach niechronionych do takiejże straty w kąpielach zaprawionych badaną domieszką.

Opierając się na pewnych przesłankach teoretycznych i na doświadczeniu, mogę polecić w zwykłych przypadkach dla kwasu siarkowego kąpiel 20% jako najodpowiedniejszą do bejcowania.

Ochronne działanie domieszki powinno trwać nie tylko przy wzroście stężenia kąpeli, ale również przy podwyższeniu temperatury, ponieważ szybkość bejcowania jest funkcją koncentracji kąpeli i temperatury. W zracjonalizowanym przedsiębiorstwie winniśmy oczywiście dążyć do spotęgowania tej szybkości, przez co umożliwia się lepsze wyzyskanie miejsca, czasu, pojemności kadzi i personelu fabrycznego. Tem dobitniej zaznacza się jednak w tych okolicznościach decydująca rola ochronnej domieszki.

TABLICA 2.

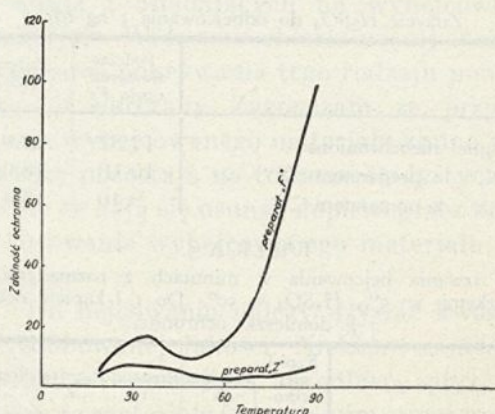
Pomiary zdolności ochronnej preparatów „F” i „Z”. Czas trawienia 2 godz. Ilość każdej domieszki 0,5 l na 1000 l kąpeli. Pomiary przeprowadzono z blachą stalową w 20% H_2SO_4 .

Temperatura kąpeli	Kąpiel nieochronna. Strata na wadze w %	Preparat „F”		Preparat „Z”	
		Strata na wadze w %	Zdolność ochronna	Strata na wadze w %	Zdolność ochronna
18 ^o	0,31	0,08	4,0	0,16	2,0
35	1,29	0,09	14,8	0,19	6,8
50	1,61	0,21	8,0	0,52	3,1
70	13,53	0,40	29,4	4,00	3,4
90	60,35	0,61	98,9	10,17	6,03

Tablica 2 i wykres na rycinie 2 podają pomiary zdolności ochronnej preparatów „F” i „Z” w różnych temperaturach przy bejcowaniu blachy stalowej w 20% kąpielach kwasu siarkowego. Z danych tych wynika, że zdolność ochronna tych preparatów, szczególnie przy preparacie „F” wzrasta podczas bejcowania ze wzrostem temperatury. Ze względu jednak na bezwzględne wartości strat na wadze, uwidocznione w tablicach 1 i 2, należy zachowywać przy przerobie bardzo cienkiego materiału pewien umiar.

Ze strony zwolenników przestarzałej metody bejcowania wysuwa się zarzut, że bejcowanie za pomocą domieszek trwa znacznie dłużej.

W związku z tym zarzutem zbadano kilka domieszek. Obserwacje poczynione zaprzeczają stanowczo temu, aby znaczniejsze opóźnienie w procesie bejcowania mogło zależeć od domieszek ochronnych. W tablicy 3 widzimy wyniki badań nad rozpuszczalnością zendry. Przy badaniach brano sproszkowaną zendrę, otrzymywaną z odpadków, pochodzących od wymłotowanego, rozżarzonego żelaza, a więc o składzie chemicznym najbardziej zbliżonym do naturalnych tlenków,



Rycina 2.

TABLICA 3.

Rozpuszczalność zendry w 20% kwasie siarkowym w temperaturze 20^o. Wielkość ziarna zendry 1 mm. Z 5 g zendry rozpuściło się po 24 godz w 200 cm³ H_2SO_4 :
 w kąpeli bez domieszki — 0,58 g.
 w kąpeli zaprawionej 0,1 g preparatu „X” — 0,90 „
 „ „ „ 0,1 „ „ „Z” — 0,63 „
 „ „ „ 0,1 „ „ „F” — 0,99 „

TABLICA 3a.

To samo doświadczenie w temperaturze 50^o po 1 godz.
 W H_2SO_4 bez domieszki rozpuściło się zendry 0,09 g
 „ „ zaprawionym 0,1 g preparatu „X” 0,14 „
 „ „ „ 0,1 „ „ „Z” 0,12 „
 „ „ „ 0,1 „ „ „D” 0,10 „
 „ „ „ 0,1 „ „ „F” 0,16 „

pokrywających żelazo. Z badań podanych w tablicach 3 i 3a staje się oczywiste, że domieszka ochronna zwiększa zdolność rozpuszczania się zendry. Dzięki temu przypuszczam rekompensuje się w pewnym stopniu wpływ czynnika jakim jest ciśnienie wodoru w procesie usuwania zendry. Rzeczywiście z tablic 4, 4a i 5 można się przekonać, że pewne różnice w szybkości bejcowania, zależnie od stoso-

wania domieszek lub nie, występują, ale są bardzo nieznaczne.

W jednym tylko przypadku można zaobserwować znacznie opóźnienie trawienia, mianowicie, gdy powierzchnia, podlegająca bejcowaniu, przedmiotu nie jest dostatecznie odtłuszczona. W przypadku ką-

TABLICA 4.

Bejcowanie rur w 5,3 Bė. H_2SO_4 w temperaturze 50°

	Czas trwania bejcowania	Oszczędność w kwasie w%
Kąpiel nieochroniona	38 min	—
„ z 400 g „X” na $m^3 H_2SO_4$	40 „	18,2
„ z 400 g „F” na $m^3 H_2SO_4$	42 „	23,5

TABLICA 4a.

Zużycie H_2SO_4 do odebjowania 1 kg rur

	Podczas trawienia ubyło Fe	Zużyto H_2SO_4
Kąpiel nieochroniona	12,32	22,0 g
„ z preparatem „X”	10,10	18,0 „
„ z preparatem „F”	9,40	16,8 „

TABLICA 5.

Czas trwania bejcowania w minutach z rozmaitymi domieszkami w 5% H_2SO_4 w 50° . Do 1 l kąpeli dodano 1 g domieszki ochronnej.

Czas obejcowania	Kąpiel nieochroniona	Preparat „X”	Preparat „Y”	Preparat „Z”	Preparat „F”
		21	23	25	25

pieli, nieochronionej domieszką, zjawiska tam zachodzące nie doznają praktycznie wpływu wskutek przemożnego działania ciśnienia wodoru i bejcowanie odbywa się w tempie zwykłym. Jednak część tłuszczu, unosząc się na powierzchni kąpeli, osiada również na przedmiotach wybejcowanych, co może mieć ujemny skutek przy ich dalszej obróbce. Co się tyczy kąpeli ochronionych sprawa przedstawia się inaczej. Jak to zaznaczyliśmy, wartościowa domieszka nie tylko wpływa hamująco na proces rozpuszczania się żelaza, ale również przyspiesza nieco rozpuszczanie się zendry. Jeśli uważać w pierwszym przypadku domieszkę za katalizator ujemny, byłoby może słusznym uważać ją za katalizator dodatni w przypadku drugim, i wtedy można byłoby przypuścić, że już cienka warstewka tłuszczu, zatrzymując powierzchnię, paraliżuje w przypadku drugim własności katalityczne domieszki względem

zendry, nie wpływając na proces pierwszy. Kąpiel więc zostaje pozbawiona czynnika, rekompensującego wpływ ciśnienia wodoru, przez co można byłoby wytłumaczyć bardzo znaczne przedłużenie się procesu bejcowania z domieszką ochronną w przypadku przedmiotów nieodtłuszczonych. Trudność, wynikająca z nieodtłuszczenia powierzchni, można jednak łatwo usunąć, stosując dla odtłuszczenia degrazynę (która się kalkuluje znacznie taniej, niż soda kalcynowana), względnie któryś z innych znanych sposobów odtłuszczenia.

W związku z powyższem zbadano wpływ na czas trwania bejcowania jednakowych ilości różnych domieszek. Okazało się, że trawienie przedłuża się aczkolwiek nieznacznie, jeśli domieszka posiada lepsze zdolności ochronne. Z pomiarów zestawionych w tablicy 6 wynika, że np. 0,25 g preparatu „F” po-

TABLICA 6.

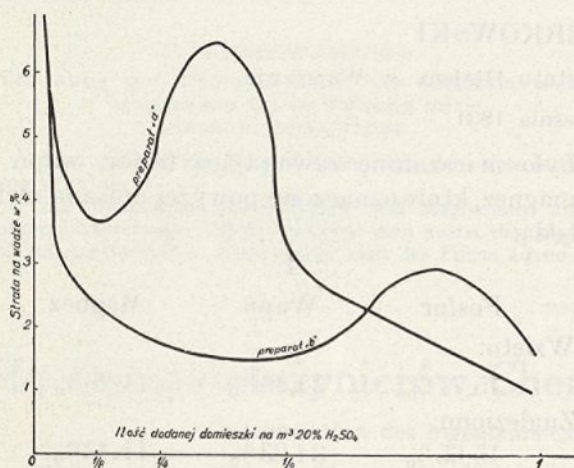
Wyniki bejcowania w 5% H_2SO_4 z rozmaitymi ilościami domieszek. Powierzchnia płytek 75 cm^2 . Czas trwania trawienia 20 godz. Temperatura kąpeli 50° .

Ilość gramów domieszki w 1 l kąpeli	Strata płytek na wadze w gramach					Kąpiel nieochroniona
	Domieszka „D”	Preparat „Y”	Preparat „X”	Preparat „Z”	Preparat „F”	
1,00	0,968	0,156	0,465	0,139	0,075	5,58
0,50	1,823	0,226	0,476	0,345	0,104	—
0,25	2,082	0,388	0,837	0,529	0,167	—

siada większą zdolność ochronną od 1 g domieszki „D”. Domieszka „F” posiada bezsprzecznie bardzo wybitną zdolność ochronną. Z tablic 4 i 5 okazuje się, że przy jednakowych ilościach domieszek czas trwania bejcowania jest o kilka minut dłuższy przy zastosowaniu „F”. Ten praktycznie nie znaczący szczegół można jednak zmienić, uwzględniając, że czas trawienia skraca się przy dodawaniu mniejszych ilości domieszek. Chcąc więc naprzykład zrównać lub skrócić czas trawienia z dobrą domieszką w stosunku do czasu trawienia tego zabiegu z gorszą, należy dodać nieco mniej domieszki lepszej. Ze wspomnianej przewagi zdolności ochronnej „F”, wynika, że dobrej domieszki dodaje się bardzo mało, a więc to, co jest głównym sprawdzianem dobrej domieszki, decyduje jednocześnie o tem, że bejcowanie z dobrą

domieszką trwa krócej od takiegoż zabiegu z gorszą domieszką.

Należy zaznaczyć, że w miarę dodawania domieszki działanie ochronne nie zawsze wzrasta. Są znane preparaty, które wykazują wybitną nieprawidłowość pod względem stosunku wywieranego działania ochronnego do ilości dodanej „bejcy”. Ilustracją powyższego może służyć wykres na rycinie 3, przedstawiający zależność ubytku wagi żelaza od stężenia domieszek ochronnych: preparatu francuskiego „Rational” (a) oraz dawnego typu preparatu „F” (b).



Rycina 3.

W zakończeniu pozwalam sobie podać niektóre dane co do kwasów, znajdujących zastosowanie przy bejcowaniu. Używane są tylko najłatwiej dostępne kwasy, a więc siarkowy i solny. Abstrahując od czasu trwania zabiegu, można jednakowe ilości analogicznych materiałów wybejcować przy trzy razy mniejszej ilości kwasu siarkowego, niż solnego. Różnicę w zachowaniu się tych kwasów oraz mniejsze zużycie kwasu siarkowego można wyjaśnić specyficznym działaniem kwasu siarkowego, dzięki któremu procesy mechaniczne, o których wspominaliśmy, są bardziej faworyzowane, niż przy użyciu kwasu solnego. Wskutek tego kwas siarkowy znajduje łatwiejszy (ale nie szybszy) dostęp do czystej powierzchni metalicznej, wywiązuje się większa ilość wodoru, którego ciśnienie usuwa zendrę. Można zademonstrować doświadczalnie, że przy użyciu blaszek, pokrytych warstwą tlenków jednakowej prawie grubości podczas bejcowania, w kwasie

siarkowym wywiązuje się dziesięć razy więcej wodoru, niż w kwasie solnym.

Szybkość bejcowania kwasem siarkowym jest jednak w zwykłej temperaturze bardzo mała. Wobec tego w takiej temperaturze bejcuje się przeważnie w kwasie solnym. Zaś wszędzie tam, gdzie można się posługiwać parą odlotową w celach podgrzewania kąpieli, stosuje się do bejcowania żelaza i stali kwas siarkowy.

Wieloletnie doświadczenie ustaliło, że przed cynkowaniem, cynowaniem, emaljowaniem i t. d. korzystniej jest używać kwasu solnego, niż siarkowego. Sądzę, że chodzi tu o wpływ soli, tworzących się w procesie bejcowania i osiadających na wybejcowanym materiale. Widocznie chlorki więcej sprzyjają procesowi pokrywania tego rodzaju powłokami, niż siarczany. Zaznaczam, że, przy płokaniu wybejcowanego materiału zimną wodą, zawsze pozostają na towarze ślady tych soli. Ślady te dają się usunąć dopiero przez krótkie traktowanie wybejcowanego materiału wodą gorącą.

Do bejcowania należy używać kwasów o wypróbowanej jakości. Niektóre zanieczyszczenia w kwasach są szkodliwe, gdyż, osiadając na materiale bejcowanym, mogą zmniejszyć jego przydatność do dalszej obróbki. Najbardziej szkodliwym zanieczyszczeniem jest arsen, gdyż, wydzielony na żelazie, utrudnia pokrywanie powłokami, a zaadsorbowany na zendrze hamuje proces jej rozpuszczania i może nawet uniemożliwić bejcowanie. Dla orientacji zaznaczam, że w kwasach najczęściej stosowanych w rejonie warszawskim, znajdują się następujące ilości arsenu, a mianowicie w kwasie Spiessa ok. 0,0037% arsenu, w kwasie Kijewskiego 0,0055% arsenu. Te ilości arsenu wcale jeszcze nie są szkodliwe przy bejcowaniu, są już jednak niedalekie granicy najwyższej dopuszczalnej ilości arsenu.

Wspomnieć jeszcze należy, że w niektórych przypadkach znajduje zastosowanie bejcowanie elektrochemiczne. Proces elektrochemicznego bejcowania posiada dotychczas dla żelaza i stali znaczenie podrzędne. Jest on stałym przedmiotem badań w laboratorjach doświadczalnych i naukowych. Proces ten nie znajdzie prawdopodobnie szerszego zastosowania w przemyśle.

ZUSAMMENFASSUNG

Die wirkungsvollste Rationalisierung auf dem Gebiete des Beizwesens ist die Verwendung der sogenannten Sparbeizzusätze. Diese gewähren die weitgehendsten technischen Vorteile. Sparbeizzusätze sind chemische Präparate, welche Eisen und Stahl gegen übermäßige Angriffe der Säurebäder passivieren und praktisch bloß die Auflösung der Oxydationen zulassen. Die obige Arbeit ist den

verschiedenen in der Eisen- und Stahl-Industrie verwendeten Präparaten gewidmet. Die vergleichenden Tabellen gestatten ein Urteil über die Wirkung eines guten Zusatzes. Weiter werden einige aus der Theorie und auch aus der Erfahrung gewonnene Angaben über die Vorzüge der Beizung mit Schwefel- und Salzsäure, sowie auch einige Bemerkungen über die Eigenart dieser Säuren gebracht.

Oddzielenie kwasu fosforowego od wapnia i magnezu przy pomocy molibdenianu amonu.

Séparation de l'acide phosphorique du calcium et du magnésium au moyen du molybdate d'ammonium.

Dr. ZYGMUNT PERKOWSKI

Oddział Chemji Państwowego Instytutu Higjenu w Warszawie

Nadeszło 16 września 1931

Kwas fosforowy strąca się molibdenianem metodą Woya.

Kwaśny przesącz od fosfomolibdenianu amonowego zawiera molibden, wapń i magnez. Dla oznaczenia wapnia i magnezu usuwa się molibden. Poniżej podaję wypracowany przezemnie dogodny sposób usuwania molibdenu.

W tym celu do kwaśnego roztworu w kolbie erlenmeyerowskiej dolewa się mocnego amonjaku aż do powstania osadu, dodaje się parę cm^3 siarczku amonowego, miesza się, zatkorkowuje kolbkę i pozostawia ją 14 — 20 minut w spokoju. Roztwór w kolbie przybiera w końcu kolor ciemno-pomarańczowy. Roztwór zaprawia się następnie stężonym kwasem solnym. W ten sposób molibden strąca się całkowicie w postaci siarczku, który jako ciemno-brunatny, prawie czarny kłaczkowaty osad opada; bezbarwną ciecz ponad osadem odlewa się przez karbowany sącdek, osad dekantuje się ze trzy razy bardzo słabym (3 — 5%) kwasem solnym, przenosi na sącdek i przemywa jeszcze raz bardzo słabym kwasem solnym. Przesącz wolny teraz od fosforu i molibdenu, zawierający wapń i magnez odparowuje się na łaźni wodnej do małej objętości i zadaje szczawianem amonu dla strącenia wapnia w postaci szczawianu. Dla oznaczenia magnezu przesącz od szczawianu wapnia zadaje się fosforanem sodowym i amonjakiem, a otrzymany osad przez prażenie przemienia się na $Mg_2P_2O_7$.

Dla wypróbowania podanej metody wzięto

było mieszaninę zawierającą fosfor, wapń i magnez, które oznaczono powyżej opisaną metodą:

	I.		
	Fosfor	Wapń	Magnez
Wzięto:			
	15,77%	34,46%	11,26%
Znaleziono:			
	15,65%	34,23%	11,43%
	II.		
Wzięto:			
	16,22%	7,02%	10,43%
Znaleziono:			
	16,20%	6,87%	10,18%

Fosfor był brany w ilości odpowiadającej 0,1 g P_2O_5 .

Oddzielenie fosforu od magnezu i wapnia powyższą metodą jest łatwiejsze i prędsze, niż przy pomocy chlorku żelazowego, bowiem przy tej ostatniej metodzie w przesączu od fosforanu żelaza trzeba bardzo często oddzielać żelazo od wapnia i magnezu, oraz brać osobno próbkę dla oznaczenia fosforu i osobno dla oznaczenia wapnia i magnezu.

Usuwanie molibdenu z przesączu od fosfomolibdenianu amonowego powyższą metodą jest prędsze i łatwiejsze, niż przy pomocy siarkowodoru, bowiem przed strącaniem molibdenu siarkowodorem odparowuje się przesącz z kwasem siarkowym lub solnym dla usunięcia kwasu azotowego, który działa na siarkowodor utleniająco, potem wylewa się roztwór do flaszki wytrzymałej na ciśnienie.

nie, nasyca się na zimno siarkowodorem, zatyka się flaszkę, nagrzewa przez jakiś czas na łaźni, daje się ostygnąć i sączy się od siarczku molibdenowego. Molibden jednak nie zawsze daje się siarkowodorem strącić całkowicie; ciecz w naczyniu jest zabarwiona na niebiesko od niestrąconego molibdenu. Wszystkich tych niedogodności unika się przy stosowaniu podanej przeze mnie metody. Siarczek molibdenu wydziela się zawsze całkowicie, szybko i łatwo, a sam proces oddzielania molibdenu przy użyciu siarczku amonowego wymaga przynajmniej o pięć godzin mniej czasu, niż metodą siarkowodorową.

ZUSAMMENFASSUNG.

Trennung der Phosphorsäure von Calcium und Magnesium durch Fällung mit Ammoniummolybdat.

Man scheidet die Phosphorsäure nach der Vorschrift von Woy ab.

Zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums im phosphorsäurefreien Filtrate entfernt man zuerst das Molibdan aus demselben. Dazu macht man das Filtrat ammo-

niakalisch und versetzt mit einigen cm^3 Schwefelammoniumlöst 15—20 Minuten stehen, bis die Lösung dunkelorange erscheint, und säuert dann mit Salzsäure an. Das Molibdan scheidet sich vollständig als Sulfid aus. Alsdann lässt man den Niederschlag sich absetzen, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht dreimal durch Dekantation mit schwacher Salzsäure (3—5%). Das farblose molibdan- und phosphorsäurefreie Filtrat wird zur Fällung des Calciums mit Ammonoxolat versetzt. Aus dem Filtrat von Calciumoxalat fällt man das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat, das durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt wird.

Die Abscheidung von Molybdän aus der Lösung nach obiger Methode ist viel schneller und leichter auszuführen, als durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, da bei der letzteren Methode das Molybdän sich nicht immer quantitativ ausscheidet und die Lösung durch Molybdänsalze blau gefärbt bleibt. Für die Entfernung von Molybdän aus der Lösung durch die oben beschriebene Methode wird mindestens um 5 Stunden weniger Zeit, als bei der Trennung durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gebraucht.

Die Trennung der Phosphorsäure von Calcium und Magnesium und nachherige Entfernung von Molybdän durch Schwefelammonium ist viel leichter und schneller ausführbar, als durch die Fällung mit Ferrichlorid, da es bei der letzteren Methode oft notwendig ist das Eisen von Calcium und Magnesium zu trennen und ausserdem zur Bestimmung der Phosphorsäure einerseits und des Calciums und Magnesiums andererseits zwei Proben genommen werden müssen.

Chemische Abteilung des Staatlichen Instituts für Hygiene zu Warschau.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

Sprawozdanie Okręgu Warszawskiego za czas od 6.II 1931 r. do 22.I 1932 r.

Na Walnem Zebraniu Okręgu Warszawskiego w dniu 6.II 1931 r. wybrano Zarząd Okręgu w następującym składzie: prezes kol. T. Jezierski, v-prezes kol. A. Kaczorowski, sekretarz kol. J. Bobińska, skarbnik kol. M. Mączyński, członkowie Zarządu kol. Bądryński W., Eljasz S., Polaczek M., zastępcy kol. J. Suchodoski, E. Szczuka. W ciągu roku sprawozdawczego zrzekł się współpracy kol. J. Suchodoski, Zarząd więc pracował w zmniejszonym składzie.

Pracę w sekcjach podzielono w sposób następujący: a) sekcję pośrednictwa pracy prowadzili kol. Polaczek, Eljasz i Bądryński, b) sekcję naukową — kol. Jezierski, c) sekcję wycieczkową — kol. Eljasz, d) sekcję dochodów niestałych — kol. Bądryński i Kaczorowski.

W skład Okręgu Warszawskiego wchodziło początkowo tylko województwo warszawskie. W ciągu roku sprawozdawczego Zarząd Główny dołączył do Okręgu jeszcze województwa łódzkie i lubelskie skutkiem tego, że województwa te posiadały zbyt małą ilość inżynierów-chemików, by mogły tam powstać samodzielne Okręgi. Okręg Warszawski liczy 138 członków zwyczajnych (z tych 29 zalega ze składkami od lutego 1931 r.) i 14 członków nadzwyczajnych. W roku sprawozdawczym uwieczajoniono 19 członków nadzwyczajnych; przyjęto na członków nadzwyczajnych 28 osób, z których tylko 14 osób opłaciło wpisowe. Z listy członków nie skreślono nikogo.

Sekretariat wysłał w okresie sprawozdawczym 143 listy (w tem nie liczono masowych zawiadomień komunikaty),

otrzymał zaś 220 listów (w tem liczono deklaracje, które wpłynęły, oraz zawiadomienia P. K. O.). Zebrania Zarządu odbyło się 16 przy prawie zawsze pełnej obecności. Sekretariat Okręgu czynny był codziennie w lokalu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w godzinach z 18—19, oraz w soboty w godzinach 15—16. W godzinach tych poza sekretarką kol. Cieplińską dyżurował zawsze jeden z członków Zarządu. W sekretarjacie bywało dziennie 3—4 członków dla załatwienia rozmaitych formalności i poinformowania się o pracach Związku.

Okręg Warszawski jest członkiem wspierającym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, oraz członkiem zwyczajnym Związku Polskich Zrzeszeń Technicznych. Wskutek należenia do tych organizacji, Okręg otrzymuje „Przemysł Chemiczny”, „Roczniki Chemii” i „Wiadomości Związku Polskich Zrzeszeń Technicznych”. Należy zwrócić uwagę, że członkowie Okręgu Warszawskiego, jako towarzystwa zrzeszonego w Związku Polskich Zrzeszeń Technicznych mają prawo do bezpłatnego korzystania z wszelkich udogodnień Związku, między innymi do korzystania z biura pośrednictwa pracy, które ogłasza w „Wiadomościach” wolne posady i poszukujących pracy.

Do sekcji pośrednictwa pracy Okręgu Warszawskiego zgłoszono posady 6; kandydatów na posady zgłosiło się 15; otrzymała posadę 1 osoba; nie było kandydatów na 2 posady. 1 sprawa posady w toku, w zawieszeniu 2. W chwili obecnej Zarząd Główny Związku Inżynierów Chemików R. P. stara się o uzyskanie dla swych członków, pozostających bez pracy praktyk w fabrykach.

Sekcja naukowa w okresie sprawozdawczym nie udzie-

wania domieszek lub nie, występują, ale są bardzo nieznaczne.

W jednym tylko przypadku można zaobserwować znacznie większe opóźnienie trawienia, mianowicie, gdy powierzchnia, podlegającego bejcowaniu, przedmiotu nie jest dostatecznie odtłuszczona. W przypadku ką-

zendry, nie wpływając na proces pierwszy. Kąpiel więc zostaje pozbawiona czynnika, rekompensującego wpływ ciśnienia wodoru, przez co można byłoby wytłumaczyć bardzo znaczne przedłużenie się procesu bejcowania z domieszką ochronną w przypadku przedmiotów nieodtłuszczonych. Trudność, wynikająca z nieodtłuszczenia powierzchni, można jednak łatwo usunąć, stosując dla odtłuszczenia degrazyne (która się kalkuluje znacznie taniej, niż soda kalcynowana), względnie któryś z innych znanych sposobów odtłuszczenia.

W związku z powyższym zbadano wpływ na czas trwania bejcowania jednakowych ilości różnych domieszek. Okazało się, że trawienie przedłuża się aczkolwiek nieznacznie, jeśli domieszka posiada lepsze zdolności ochronne. Z pomiarów zestawionych w tablicy 6 wynika, że np. 0,25 g preparatu „F” po-

TABLICA 4.
Bejcowanie rur w 5,3 B \acute{e} . H₂SO₄ w temperaturze 50°

	Czas trwania bejcowania	Oszczędność w kwasie w%
Kąpiel nieochroniona	38 min	—
„ z 400 g „X” na m ² H ₂ SO ₄	40 „	18,2
„ z 400 g „F” na m ² H ₂ SO ₄	42 „	23,5

TABLICA 4a.
Zużycie H₂SO₄ do odbejcowania 1 kg rur

	Podczas trawienia ubyło Fe	Zużyto H ₂ SO ₄
Kąpiel nieochroniona	12,32	22,0 g
„ z preparatem „X”	10,10	18,0 „
„ z preparatem „F”	9,40	16,8 „

TABLICA 5.

Czas trwania bejcowania w minutach z różnymi domieszkami w 5% H₂SO₄ w 50°. Do 1 l kąpeli dodano 1 g domieszki ochronnej.

	Kąpiel nieochroniona	Preparat „X”	Preparat „Y”	Preparat „Z”	Preparat „F”
Czas obejcowania	21	23	25	25	27

pieli, nieochronionej domieszką, zjawiska tam zachodzące nie doznają praktycznie wpływu wskutek przemożnego działania ciśnienia wodoru i bejcowanie odbywa się w tempie zwykłym. Jednak część tłuszczu, unosząc się na powierzchni kąpeli, osiada również na przedmiotach wybejcowanych, co może mieć ujemny skutek przy ich dalszej obróbce. Co się tyczy kąpeli ochronionych sprawa przedstawia się inaczej. Jak to zaznaczyliśmy, wartościowa domieszka nie tylko wpływa hamująco na proces rozpuszczania się żelaza, ale również przyspiesza nieco rozpuszczanie się zendry. Jeśli uważać w pierwszym przypadku domieszkę za katalizator ujemny, byłoby może słusznym uważać ją za katalizator dodatni w przypadku drugim, i wtedy można byłoby przypuścić, że już cienka warstewka tłuszczu, zatrzymując powierzchnię, paraliżuje w przypadku drugim własności katalityczne domieszki względem

TABLICA 6.
Wyniki bejcowania w 5% H₂SO₄ z różnymi ilościami domieszek. Powierzchnia płytek 75 cm². Czas trawienia 20 godz. Temperatura kąpeli 50°.

Ilość gramów domieszki w 1 l kąpeli	Strata płytek na wadze w gramach					
	Domieszka „D”	Preparat „Y”	Preparat „X”	Preparat „Z”	Preparat „F”	Kąpiel nieochroniona
1,00	0,968	0,156	0,465	0,139	0,075	5,58
0,50	1,823	0,226	0,476	0,345	0,104	—
0,25	2,082	0,388	0,837	0,529	0,167	—

siada większą zdolność ochronną od 1 g domieszki „D”. Domieszka „F” posiada bezsprzecznie bardzo wybitną zdolność ochronną. Z tablic 4 i 5 okazuje się, że przy jednakowych ilościach domieszek czas trawienia bejcowania jest o kilka minut dłuższy przy zastosowaniu „F”. Ten praktycznie nic nie znaczący szczegół można jednak zmienić, uwzględniając, że czas trawienia skraca się przy dodawaniu mniejszych ilości domieszek. Chcąc więc na przykład zrównać lub skrócić czas trawienia z dobrą domieszką w stosunku do czasu trawienia tego zabiegu z gorszą, należy dodać nieco mniej domieszki lepszej. Ze wspomnianej przewagi zdolności ochronnej „F”, wynika, że dobrej domieszki dodaje się bardzo mało, a więc to, co jest głównym sprawdzianem dobrej domieszki, decyduje jednocześnie o tem, że bejcowanie z dobrą

redakcją Harabaszewskiego oraz dwa podręczniki oryginalne: Pierwszy wydany w roku 1885 we Lwowie pióra Juljana Schramm'a ucznia Br. Radziszewskiego, którego czwarte wydanie opracował Ludwik Bruner (1912) oraz drugi Tadeusza Miłobędzkiego, wydany poraż pierwszy z pomocą Kasy im. Mianowskiego w r. 1910 w Warszawie, który obecnie ukazał się również w czwartym wydaniu.

Pierwszy raczej typu przedwojennych wydań Treadwell'a, uwzględniał wprawdzie teorię jonową we wstępie, w tekście głównym jednak stosował wzory drobinowe, do równań jonowych z rzadka tylko się uciekając; to też o ileby po dwudziestu już zgorą latami miał się doczekać dalszego wydania, musiałby ulec daleko idącej przeróbce, przy której bardzo trudno by było nie naruszyć istotnych jego walorów — szczególnie pedagogicznych.

Szkola Analizy Jakościowej Profesora Tadeusza Miłobędzkiego już w pierwszym wydaniu poszła odmiennymi drogami, zbliżając się bardziej do typu stworzonego w dziś już klasycznym podręczniku W. Böttger'a (1902). Podczas jednak, gdy dla Böttgera stosowanie wszędzie jonowych wzorów jest niejako dogmatem Miłobędzki nawet w ostatnim czwartym wydaniu pozostawia liczne równania drobinowe, ba niekiedy nawet stare, tak nieraz instruktywne, przedstawienie tlenkowe reakcyj. Ten umiar tak cenny jest najoczywiściej wynikiem wielkiego praktycznego doświadczenia autora, który dzieło swoje nie darmo nazwane „Szkolą” nastawił na zadania wychowawcze. Cały sposób odzywania się do czytelnika jest tego wyrazem, nie tylko przy wykładzie metod postępowania lecz nawet w rozdziałach opisujących własności ciał, które zazwyczaj w podręcznikach stają się suchym wyliczeniem reakcyj. Autor w tej dążności idzie tak daleko, że opis niejednych właściwości podaje w formie przepisu doświadczenia, czasem niemal o preparatykę nieorganiczną potrącając. Przypomina mi to stary podręcznik Volhard'owski, na którego ogromnej liczbie wydań w pracowni Bayera kształciły się całe pokolenia chemików.

Natomiast nie hołduje autor metodzie Volhard'a zmuszania studenta do poszukiwań, przez przemilczanie wyjaśnienia zjawisk; co tam przy wielkiej ilości podręczników dostępnych uczniowi było jeszcze dopuszczalne, to u nas byłoby zgubne i dla studenta zniechęcające. Szkoła analizy jest nauczycielem, który i daje zadania i wskazuje drogę ich rozwiązania. I tak być powinno: Jest ona dziś przecież dla naszej młodzieży podręcznikiem jedynym, tym właśnie na którym kształcą się i kształcić się będą polscy adepci chemji.

Tablice do Analizy jakościowej Z. Szellera, dołączone do „Szkoly” za osobną paginacją, przynoszą co do treści mniej

więcej to samo co znane „Tabele” Treadwell'a — V. Meyer'a. ujęte są jednak swobodniej, i co do strony drukarskiej prościej a przystępniej dla uczącego się. I tu także, realizując cel pedagogiczny, częściej wybrano przystępniejszy układ podług obserwowanych zjawisk zamiast podług ciał dających te zjawiska. Na str. 3 wzór cyjanku rtęciowego, ten bowiem częściowo sublimuje, winien oczywiście brzmieć $Hg(CN_2)$; niestety autorzy stosują wszędzie ortografję „cyan, cjanki”, podczas gdy podług Polskiej Akademji Umiejętności winno być „cyjan”.

Całość stoi godnie w szeregu, już bardzo pokaznym, naszych oryginalnych podręczników akademickich idącym od wielkiej miary Chemji fizycznej Świętosławskiego, po przez świetne dwa tomy Chemji Nieorganicznej i Organicznej Tolloczki i dwie Chemje Organiczne: Opolskiego w wydaniu Klinga i Leśniańskiego oraz nowszą Szperla aż do wydawanej obecnie przez Centnerszvera Chemji Nieorganicznej Jana Zawidzkiego. *Lech Suchowiah.*

Alfred W. Kweciński. *Aktualne Zagadnienia Kalkulacji Przemysłowej ze szczególnem uwzględnieniem górnictwa węglowego.* Katowice 1932. Nakładem: Sekcji Administracyjno-Handlowej Śląskiego Koła Naukowej Organizacji w Katowicach.

Bardzo poważna praca, autor na przykładzie zagadnień z górnictwa węglowego daje matematyczną, t. j. przedstawioną zapomocą równań i wykresów, teorię zależności kosztów własnych od wysokości produkcji. Część druga zawiera zastosowanie tego teoretycznego ujęcia w szeregu zagadnień praktycznych. Część teoretyczna z pewnością mieć będzie znaczenie również i dla innych dziedzin przemysłu. Powitać należy usiłowania oparcia kalkulacji handlowej na podstawach racjonalnej oceny poszczególnych funkcyj produkcji i zbytu, zamiast na czysto formalnych danych buchalteryjnych.

S. Zambrzycki. *Palwo Spirytusowe.* Warszawa 1931. Nakład Dyrekcji Państwowego Monopolu Spirytusowego, Rady Naczelnej Przemysłu Gorzelnicy Rolniczych w Polsce i Spółki Akcyjnej „Spirytus”, str. 128, 8^o.

Treść: Roger Morsztyn, Mieszanki spirytusowe do napędu samochodów. Stanisław Szydelski, Spirytus jako ochrona samochodu przed mrozem. St. Kowalczewski, Spirytus do napędu traktorów. Hubert Krasieński, Paliwo spirytusowe w lotnictwie. B. Missala, Spirytus do gotowania, opalania i oświetlania.

Duża ilość danych faktycznych i szczegółowych informacji. Warto przeczytać.

Wiadomości bieżące.

Nouvelle du jour

Patent na wyrób złota z żelaza udzielony we Francji i Anglii. Niejaki p. Vittorio Volpato z Medjolanu otrzymał patent francuski 669231 oraz angielski 306 048 na sposób otrzymywania złota i srebra z żelaza i stali. W opisie powołuje się on na postępy nowoczesnej atomistyki, z których wy-

nika możliwość przemiany metali zwykłych w szlachetne, i podaje następującą metodę: Wióry stalowe lub żelaza zawierającego węgiel, najlepiej takiego, które podlegało silnej mechanicznej obróbce, poddaje się czas dłuższy działaniu silnego pola magnetycznego, które udziela elektronom

„centrypetalnego” przyspieszania, poczem się je na kilka tygodni umieszcza w rozcieńczonym kwasie solnym i w końcu, przy pomocy delikatnego piasku „strąca koloidalnie” złoto i srebro, powstające w stosunku 1 : 2.

Ciekawszą jest strona prawna tego faktu. Jak można było udzielić patentu na taką alchemiczną metodę. Podług niemieckiego prawa patentowego byłoby to niemożliwym ponieważ do wymaganej w ustawie użyteczności technicznej należy podług interpretacji także i wykonalność, której demonstracji urzędnik badający może zarządzać. Prawo francuskie nie przewiduje badania rzeczowego z urzędu i wogóle nie uzależnia zapisania do rejestru patentowego od tego czy zachodzi „wynalazek”, pozostawiając rozstrzygnięcie tych spraw późniejszym rozprawom sądowym. W Polsce fakultatywne badanie daje możliwość odrzucenia zgłoszenia, którego treść nie czyni zadość warunkom nowości i technicznego postępu.

Angielski punkt widzenia jest jeszcze inny. Najwyższym funkcjonariuszem angielskiego Urzędu Patentowego jest Comptroller-General. On w swoim czasie odrzucił analogiczne zgłoszenie (perpetuum mobile) na zasadzie, że 1) opis patentu nie jest wystarczająco dokładny; gdyby się bowiem zbudowało przyrząd podług danych opisu, to nie mógłby on działać tak jak podano w opisie, musiałby bowiem skutkiem tarcia szanąć po pewnym czasie jak to wynika z prawa zachowania energii; 2) zgłoszenie nie podaje wynalazku pożytecznego i użytecznego w myśl ustawy, bo przyrząd zgłoszony nie może, w myśl znanych praw natury, wykonać zadania, które jest jego wyłącznym celem; co prawda w wypadkach wątpliwych nie jest rzeczą Urzędu Patentowego rozstrzygnięcie o kwestiach wykonalności zgłoszenia w sprawach jednak tak jasnych Comptroller uważa, że zgłoszenie na tej podstawie musi odrzucić; 3) udzielenie patentu na to zgłoszenie (perpetuum mobile — późniejszy pat. ang. 221043) byłoby społecznie szkodliwe, mogłoby bowiem nieświadomych skłonić do inwestowania poważnych kwot.

Od rozstrzygnięcia Comptroller-General służy odwołanie do Prokuratora Koronnego jako instancji ostatecznej. W tym charakterze Sir Henry Slesser rozstrzygnął 8.VII 1924 na rzecz zgłaszającego ono perpetuum mobile podając następujące uzasadnienie. 1. Postulat prawny wystarczająco dokładnego opisu ma na celu, żeby zgłaszający nie zachowywał przy opisie wynalazku istotnych cech w tajemnicy, tak by po upływie ochrony nie było trudności w powszechnym jego zastosowaniu. Czy zaś urządzenie patentowane jest skuteczne jest kwestją z powyższym przepisem nie mającą nic wspólnego. 2. Istotnym powodem odrzucenia zgłoszonego perpetuum mobile było dla Comptrollera stwierdzenie że zgłoszenie nie zawiera „użytecznego i pożytecznego wynalazku”. Jednak sprawa ta nie należy do procedury udzielania patentów i jest rzeczą sądów. Odmówienie patentu na takiej zasadzie byłoby słuszne, mówi Prokurator Koronny, i tu wywody jego stają się szczególnie ciekawe, gdyby można było z pewnością stwierdzić nieużyteczność. Ta pewność jednak w toku procedury udzielania patentu nie może zaistnieć. Np. na zarzut strat energii przez tarcie odpowiedział zgłaszający, że oczywiście do przyrządu swego zastosować musi smarowanie, przez co główny zarzut Comptroller'a przeważnie odpada(!). Co zaś do prawa zachowania energii to Prokurator Koronny zgadza się z Hume'm (filozofem) i odnosi

się sceptycznie do używania wyrażenia „prawo” na określenie naukowych uogólnień; (szkoda że nie we wszystkich językach można jak w polskim odróżnić „prawo” i „ustawę”). 3. Co prawda pewne rozstrzygnięcie z r. 1837 opiewa, że udzielenie patentu na rzecz bezużyteczną jest społecznie szkodliwe (generally inconvenient) jednak sama kwestja czy zgłoszony patent należy tak zakwalifikować w drodze procedury udzielania rozstrzygnąć się nie da.

Prokurator Koronny docenia niebezpieczeństwa płynące z udzielenia patentu na zgłoszenie bezwartościowe uważa jednak, że o wiele większe jest niebezpieczeństwo, że na podstawie bezużyteczności mogłyby być wykluczone od patentowania wynalazki naprawdę cenne a nieoczekiwane przez naukę.

Dr. A. Schnell omawiając powyższe w Z. angew. Chem. 44. 717 (1931) podkreśla, że mimo odmiennego punktu widzenia nie można temu stanowisku Prokuratora Koronnego Anglii odmówić w wielkiej mierze słuszności.

Należy sobie uświadomić, że ochrona nieświadomych przed nabyciem bezwartościowego patentu ani nie jest zadaniem urzędów patentowych ani też się naprawdę osiągnąć nie da. Niebezpieczeństwo dla nieświadomych wzrasta wraz z wzrostem niepewności Urzędu Patentowego, czy zachodzi taka bezużyteczność. Innymi słowy, gdy Urząd Patentowy odrzuca zgłoszenie a limine to i w społeczeństwie niewiele się znajdzie, którzyby posli na lep nawet udzielonego patentu. Gdy natomiast w społeczeństwie trudno zdają sobie sprawę co do istotnej wartości patentu — to i Urząd Patentowy nie znajdzie dość pewnych argumentów by patent odrzucić, albo znow latwo może uchylić właśnie najcenniejsze bo nieoczekiwane wynalazki.

Jeden jest, mimo to, punkt jeszcze, który wydaje mi się niedocenionym w rozstrzygnięciu Prokuratora Koronnego. Opierając się bowiem na tym rozstrzygnięciu może oszust zupełnie świadomie zapewnić sobie nietylko patnet na rzecz bezwartościową ale i bezkarność za oszukańcze usiłowania wyzyskania cudzej naiwności — bo, bądź co bądź, po udzieleniu patentu np. na fabrykację złota znika podstawa prawna do ścigania takiego *chevallier d'industrie* za oszustwo.

Dr. Lech Suchowiak

Projekt „Normalnych metod badania produktów naftowych” uchwalony przez Podkomisję smarów i oliwienia Polskiego Komitetu Normalizacyjnego jest do przejrzenia w biurze Pol. Kom. Norm. (Warszawa, Elekoralna 2, parter, w podwórzu) w godzinach 8 — 15, w soboty do 13,30. Termin zgłaszania sprzeciwów do powyższego projektu upływa 1 grudnia 1932 r. Oto treść: pobieranie próbek, pomiar temperatury, ciężar właściwy, punkt zapalności i palenia, dystylacja normalna, lepkość (wiskoza), punkt krzepnięcia, punkt mięknięcia i topliwości, zabarwienie, odporność na emulgowanie, liczba Condradsona, zaw. wody, zaw. stałych ciał obcych, kwasowość, lb. zmydlenia i zaw. tłuszczów, zaw. asfaltów twardych, zaw. popiołu w przetworach ropnych, lb. smołowa, lb. zesmalania zaw. siarki, parafiny, składników nierozpuszczalnych, znajdujących się w pozostałościach i asfaltach, zaw. koksu oraz popiołu w pozostałościach i asfaltach, składników lotnych w koksie ponafkowym, popiołu i soli w koksie ponafkowym. Pozatem: tabela termometrów, normy pobierania prób koksu ponafkowego.