

Przebieg reakcyj powstawania krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia w procesie wypalania cementu portlandzkiego

Sur la formation des silicates, aluminates et ferrites de chaux pendant la cuisson du ciment.

Dr. inż. JERZY KONARZEWSKI,

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej. Laboratorium do Badania Cementu z fundacji im. J., B. i B. Eigerów. Politechnika Warszawska.

Nadeszło 22 maja 1932.

WSTĘP.

Z wielu zagadnień technologicznych, dotyczących cementu portlandzkiego, niewątpliwie najważniejszymi są trzy następujące: 1) jak przebiega proces wypalania klinkru, 2) jakie związki występują w wypalonym klinkrze i 3) jak przebiega proces wiązania cementu.

Stan rozwiązania tych zagadnień w chwili obecnej jest różny. Najlepiej wyjaśniona jest sprawa budowy cementu portlandzkiego; sprawę tę można uważać za rozstrzygniętą ostatecznie w tym sensie, że najważniejszym składnikiem cementu portlandzkiego jest krzemian trójwapiowy.

Zagadnienie drugie, t. j. sprawa przebiegu procesu wypalania klinkru jest wyjaśniona, o ile chodzi o najważniejsze przemiany materialne tego procesu. Wiadomości, dotyczące prędkości poszczególnych reakcyj w tym procesie, są natomiast stosunkowo bardzo małe. Głównym tematem pracy niniejszej było ustalenie różnic w prędkości reakcyj pomiędzy tlenkiem wapnia i tlenkami krzemu, glinu i żelaza w procesie wypalania klinkru.

Przebieg procesu wypalania klinkru i budowa klinkru wiążą się ze sobą bardzo ściśle. Dlatego przed przystąpieniem do opisu wyników pracy autor uważa za wskazane podać przegląd literatury, dotyczącej tych dwóch zagadnień. W przeglądzie tym zostaną uwzględnione przeważnie prace ostatniego dzie-

siątka lat; z prac dawniejszych zostaną wymienione tylko te, które ze względu na swój charakter nie straciły znaczenia.

Przebieg procesu wiązania cementu portlandzkiego jest dotąd mało wyjaśniony. Zagadnienie wiązania cementu różni się bardzo od poruszonych wyżej zagadnień i w pracy niniejszej zagadnienie to nie będzie rozważane.

Budowa cementu portlandzkiego.

Chociaż logiczniej byłoby najpierw podać przebieg procesu wypalania klinkru, a później budowę cementu, kwestje te zostaną rozpatrzone w porządku odwrotnym, gdyż ta kolejność pozwala uniknąć powtarzania pewnych określeń i faktów.

Cement portlandzki, jak wiadomo, otrzymuje się przez wypalenie odpowiedniej mieszaniny węgla wapnia i gliny aż do spiczenia i zmielenie otrzymanego klinkru. Głównymi składnikami klinkru, względnie cementu, są zatem krzemiany, gliniany i żelazyny wapnia. Związki te w cemencie mogą występować w postaci krystalicznej, bądź też w postaci mas szklanych. Tego rodzaju budowę ustaliły badania mikroskopowe.

Pierwsze badania w dziedzinie cementu o charakterze ściśle naukowym wykonał Le Chatelier. Badania te, ogłoszone w r. 1887, obejmowały obserwacje mikroskopowe oraz próby syntezy związków, występujących w cemencie. Badania mikroskopowe według Le Chatelier'a wykazały

że głównymi składnikami cementu są:¹⁾ 1) kryształy bezbarwne, wykazujące słabą dwójłomność, o przekroju kwadratowym lub sześciokątnym i bardzo wyraźnych krawędziach, zbliżonych do krawędzi sześcianu; kryształy te są składnikiem przeważającym cementu; 2) masa wypełniająca przestrzenie pomiędzy temi kryształami o barwie zmieniającej się od czerwono-żółtej do zielonkawo-brunatnej; dwójłomność tej masy jest silniejsza od dwójłomności kryształów, opisanych wyżej, masa ta nie posiada określonej formy kryształów. Poza temi dwoma głównymi składnikami cementu występują jeszcze często, lecz niezawsze, dwa rodzaje kryształów oraz substancja izotropowa.

Budowa chemiczna cementu, według Le Chatelier'a, jest następująca:²⁾ głównym składnikiem cementu jest krzemian wapnia o wzorze bardzo zbliżonym do $3CaO.SiO_2$ (tworzy on kryształy opisane wyżej). Wolne wapno nie występuje w cemencie. Obecność glinianów wapnia jest możliwa. Masa wypełniająca jest złożonym krzemianem glinu, żelaza i wapnia. $2CaO.SiO_2$ nie odgrywa roli w wiązaniu cementu.

W dziesięć lat później Törnebohm³⁾ niezależnie od Le Chatelier'a ogłosił swe badania nad budową cementu, oparte głównie na badaniach mikroskopowych. Znalazł on, podobnie jak Le Chatelier, cztery rodzaje substancyj krystalicznych i izotropową masę szklistą. Substancjom krystalicznym nadał nazwy, które utrzymały się do dzisiaj.

Najważniejszym składnikiem cementu jest *alut*. Tworzy on bezbarwne kryształy dwuosiowe o słabej dwójłomności, silnie załamujące światło.

Belit ma barwę brudno-żółtą i w świetle spolaryzowanym daje jasne barwy interferencyjne; silnie załamuje światło, kryształy jego są dwuosiowe.

Celit ma barwę ciemno żółtawo-brunatną i wykazuje silną dwójłomność. W słabo wypalonym klinkrze występuje często w postaci małych pręcików; w dobrze wypalonym

klinkrze występuje jako masa, z której wydzielają się kryształy alitu.

Felit występuje najczęściej w klinkrach o małej zawartości wapna, szczególnie wtedy, gdy niema belitu. Kryształy felitu silnie załamują światło i mają dużą dwójłomność. Często mają postać wydłużoną z łupliwością w kierunku prostopadłym do długości. Kryształy nie mają ściśle określonych kształtów.

Masa szklista jest bezbarwna i izotropowa o dużym współczynniku załamania, większym od współczynnika celitu.

Według Törnebohm'a, alit jest glinokrzemianem o wzorze $9(3CaO.SiO_2) + 9CaO.2Al_2O_3$. Dla pozostałych składników Törnebohm nie podał wzorów. Belit występuje tylko w klinkrach o małej zawartości wapna. Celit nie jest związkiem o określonym składzie, lecz stopem, krystalizującym po wydzieleniu się pozostałych kryształów, zawiera on związki krzemu, wapnia, glinu i żelaza. Felit występuje tylko w źle wypalonym klinkrze i jest glinianem wapnia. Izotropowa masa szklista jest według Törnebohma glinokrzemianem wapnia.

Le Chatelier i Törnebohm są twórcami dwóch kierunków w badaniach cementu, które przetrwały do chwili obecnej. Le Chatelier uważał, że istotny składnik cementu — stosując nazwę Törnebohm'a — alit zawiera wyłącznie krzemian wapnia $3CaO.SiO_2$; Törnebohm sądził, że alit jest glinokrzemianem wapnia. Późniejsi badacze przyjmowali zwykle jeden lub drugi pogląd, zmieniając jedynie wzory tych związków. Ostatecznie zwyciężył pogląd Le Chatelier'a.

Zanim zostanie podany przegląd prac za ostatnie dziesięciolecie, odtwarzający przebieg badań podejmowanych w celu rozstrzygnięcia tej sprawy, należy przedtem przypomnieć najważniejsze wyniki podstawowej pracy Rankin'a⁴⁾ dotyczącej układu $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, odgrywającego najważniejszą rolę w cemencie portlandzkim.

Badania Rankin'a wykazały, że w układzie $CaO-SiO_2$ mogą istnieć cztery związki: $CaO.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, i $3CaO.SiO_2$, w układzie zaś $CaO-Al_2O_3$: $3CaO.5Al_2O_3$, $CaO.Al_2O_3$, $5CaO.3Al_2O_3$

¹⁾ Praca ta znana jest autorowi z książki H. Le Chatelier: *Recherches expérimentales sur la constitution de mortiers hydrauliques*. Paryż 1904. str. 64.

²⁾ l. c. str. 71.

³⁾ Törnebohm. *Tonind. Ztg.* 21, 1148 (1897).

⁴⁾ G. A. Rankin. *Z. anorg. allgem. Chem.* 92, 213, 1915.

i $3CaO.Al_2O_3$. W układzie potrójnym $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, w obszarze, odpowiadającym składowi cementu portlandzkiego, jako fazy trwale występują: $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ i $3CaO.Al_2O_3$. Ponieważ podczas wypalania cementu nie zostaje osiągnięta równowaga (klinkier jest tylko spieczony, a nie stopiony) w cemencie obok wyżej wymienionych trzech związków może występować $5CaO.3Al_2O_3$ oraz niewielka ilość wolnego wapna.

Cechą charakterystyczną $3CaO.SiO_2$ jest to, że związek ten posiada t. zw. niewłaściwą temperaturę topnienia⁵⁾. W temperaturze $1900^{\circ} (\pm 20^{\circ})$ rozpada się na CaO i $2CaO.SiO_2$. $3CaO.SiO_2$ posiada słabą dwójłomność i ma charakter optyczny ujemny.

$2CaO.SiO_2$ występuje w trzech odmianach α , β i γ . Przemiana α w β następuje w 1420° , przemiana β w γ w 675° . Przemianie β w γ towarzyszy wzrost objętości o 10%, przez co kryształy rozpadają się na proszek.

$\alpha 2CaO.SiO_2$ topi się w temperaturze $2130^{\circ} (\pm 20^{\circ})$. Odmiany α i β mają charakter optyczny dodatni, odmiana γ — ujemny.

Gliniany wapnia są o wiele łatwiej topliwe; $3CaO.Al_2O_3$ ma niewłaściwą temperaturę topnienia $1535^{\circ} (\pm 5^{\circ})$, trwała odmiana $5CaO.3Al_2O_3$ topi się w $1455^{\circ} (\pm 5^{\circ})$.

W ciągu kilku ostatnich lat kwestja, czym jest alit, prawie stale była tematem prac laboratoryjnych i dyskusyj w pismach, poświęconych zagadnieniom cementowym. Jako pierwszą pracę, która w okresie powojennym dostarczyła nowych danych, należy wymienić pracę W. Dyckerhoff'a¹⁾ (1925). Praca ta, poświęcona głównie reakcjom, przebiegającym podczas wypalania klinkru, zostanie obszerniej streszczona później. W tem miejscu wystarczy podać, że według Dyckerhoff'a, alit jest to stały roztwór $\beta 2CaO.SiO_2$ i CaO , przyczem ilość rozpuszczonego tlenu wapnia wynosi około 10%. W. Dyckerhoff potwierdził istnienie $3CaO.SiO_2$ oraz sądził, że istnieje związek $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ ⁷⁾;

oba te związki, według niego, nie występują jednak w cemencie portlandzkim. Sprzeciwiał się również pogładowi Kühl'a, że alit zawiera kryształy mieszane $3CaO.SiO_2$ i $3CaO.Al_2O_3$.

E. Jänecke⁸⁾, opierając się na własnych badaniach oraz na pracy Dyckerhoff'a, ogłosił w r. 1926 pracę, w której podtrzymuje swój pogląd, że alit jest związkiem o wzorze $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ i belit — $2CaO.SiO_2$.

Bardzo dokładne badania, ogłoszone przez W. C. Hansen'a i W. Dyckerhoff'a²⁾ w r. 1927 wykazały, że związek $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ nie istnieje i że tak, jak to podał Rankin, po osiągnięciu równowagi otrzymuje się jedynie $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ i $3CaO.Al_2O_3$.

Drugą pracą w r. 1927, która dała nowe fakty, jest praca A. Guttman'a i F. Gille'a¹⁰⁾, dotycząca własności mineralogicznych kryształów, występujących w cemencie portlandzkim. Autorzy ci ustalili występowanie czterech rodzajów kryształów, (z tych dwa, alit i belit, występują zawsze w przeważającej ilości), oraz silnie zabarwionej masy wypełniającej przestrzenie pomiędzy kryształami. Na podstawie porównania własności optycznych kryształów, występujących w klinkrach i własności optycznych krzemianów i glinianów wapnia, Guttmann i Gille doszli do wniosku, że alit tworzą kryształy mieszane $3CaO.SiO_2$ i $3CaO.Al_2O_3$, o zmiennej ilości tego ostatniego; belit jest zaś najprawdopodobniej α — względnie $\beta 2CaO.SiO_2$ z niewielką zawartością żelaza i magnezu. Alit ma słabą dwójłomność ujemną, belit silniejszą dwójłomność dodatnią. Zebrany materiał doświadczalny okazał się niewystarczający, aby móc określić skład pozostałych substancji krystalicznych oraz masy barwnej.

W pracy tej najważniejszą obserwacją było ustalenie optycznego charakteru alitu, co umożliwiło porównanie go ze związkami układu $CaO-Al_2O_3-SiO_3$. Pracę swą z r. 1927 Guttmann i Gille uzupełnili w

⁵⁾ Autor będzie stale używał tego określenia dla oznaczenia zjawiska rozpadu substancji krystalicznej podczas topienia się na ciecz i nową substancję krystaliczną; w języku angielskim zjawisko to nosi nazwę „incongruent melting point”.

⁶⁾ W. Dyckerhoff. Dysertacja. Lipsk, 1925. Zement 14, 140 (1925).

⁷⁾ Podany po raz pierwszy przez E. Jänecke'go.

⁸⁾ E. Jänecke. Z. Elektrochem. 32, 354 (1926).

⁹⁾ W. C. Hansen. W. Dyckerhoff. Zement, 16, 51 (1927).

¹⁰⁾ A. Guttmann i F. Gille. Zement. 16, 921, 951 (1927). Przemysł Chem. 12, 276 (1928).

r. 1928 krótkimi artykułami¹¹⁾, w których rozwinęli swe poglądy i stwierdzili raz jeszcze, że alit jest szeregiem mieszanin $3CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$, przyczem mieszaniny te są bliższe $3CaO \cdot SiO_2$. W artykułach tych przeprowadzili oni polemikę z H. Kühlem¹²⁾ i E. Jänecke'm¹³⁾ co do możliwości istnienia kryształów mieszanych $3CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$. W ostatniej pracy Guttman i Gille stwierdzają obecność nowego rodzaju kryształów, stanowiących wykrystalizowany stop, pozostający po wydzieleniu się głównych składników cementu. Nowe te kryształy Guttman i Gille nazwali „epezytem”. Ostatecznie stwierdzili oni, że w klinkrze występuje dziewięć substancyj: alit, belit, grupa celitu, epezyt, masy szkliste, oraz czasami $\beta 2CaO \cdot SiO_2$, gliniany wapnia, $\gamma 2CaO \cdot SiO_2$ i CaO wolne.

Zestawienie własności tych substancyj podaje Guttman i Gille w Tonind. Ztg. 52, 418 (1928).

Ponieważ dotychczasowe metody badania nie rozstrzygały dostatecznie jasno sprawy budowy cementu, zwrócono się do nowego środka, a mianowicie do badań zapomocą promieni Röntgena. W. C. Hansen¹⁴⁾ zbadał röntgenogramy najważniejszych związków układu $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, mogących występować w cemencie. Znajac röntgenogramy poszczególnych związków, zbadał tą samą metodą dwie mieszaniny tlenku wapnia, tlenku krzemu i tlenku glinu, ogrzane do różnych temperatur. Wyniki tych badań podaje tablica. Znak + oznacza występowanie danego związku.

Z pracy W. C. Hansena wynika, że w cemencie mogą występować $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ oraz $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, gdyż, jak wykazały bliższe badania, ujemny wynik co do obecności tego ostatniego związku jest spowodowany tem, że

¹¹⁾ A. Guttman, F. Gille. Zement. 17, 296 (1928), 17, 618 (1928).

¹²⁾ H. Kühl. Zement. 16, 1118 (1927); 17, 188 (1928); 17, 1303 (1928); 17, 1808 (1928). H. Kühl jest zdania, że alit jest mieszaniną kryształów $3CaO \cdot SiO_2$ i $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$.

¹³⁾ E. Jänecke. Zement 17, 48 (1928); 17, 792 (1928); 17, 1626 (1928). E. Jänecke, utrzymuje, że alit to kryształy mieszane $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ i $2\beta 2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot SiO_2$ nie istnieje.

¹⁴⁾ W. C. Hansen. J. Am. Ceram. Soc. 11, 68 (1928). Przemysł Chem. 12, 275 (1928), Tonind. Ztg. 52, 1038 (1928).

Mieszanina 1.				
$CaO-70\%$, $Al_2O_3-11\%$, $SiO_2-19\%$.				
	Temperatura ogrzewania.			
	1300°	1350°	1400°	1450°
$3CaO \cdot SiO_2$	—	+	+	+
$\beta 2CaO \cdot SiO_2$	+	+	+	+
$\gamma 2CaO \cdot SiO_2$	—	+	+	+
$3CaO \cdot Al_2O_3$	+	+	+	+
$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	—	—	—	—
CaO	+	+	+	+
% CaO oznaczony analitycznie	18,5	15,3	4,7	2,7
Mieszanina 2.				
$CaO-67\%$, $Al_2O_3-12\%$, $SiO_2-21\%$.				
	Temperatura ogrzewania.			
	1300°	1350°	1400°	1450°
$3CaO \cdot SiO_2$	+	+	+	+
$\beta 2CaO \cdot SiO_2$	+	+	+	+
$\gamma 2CaO \cdot SiO_2$	+	+	+	+
$3CaO \cdot Al_2O_3$	+	+	+	+
$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	—	—	—	—
CaO	+	—	—	—
% CaO oznaczony analitycznie	13,2	2,4	2,2	—

badania röntgenograficzne ujawniają go dopiero wtedy, gdy znajduje się on w ilości większej niż 7%; podobnie i CaO daje się stwierdzić dopiero wtedy, gdy jest go więcej niż 3%.

Badania te wykazały, że nie można wątpić o istnieniu $3CaO \cdot SiO_2$ i że związek ten najprawdopodobniej jest najważniejszym ze związków, występujących w cemencie.

Zestawienie poglądów na budowę alitu w roku 1928 przedstawiało się następująco. Badacze amerykańscy uważali alit za $3CaO \cdot SiO_2$, Dyckerhoff — za stały roztwór $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ i CaO , R. Nacken wyrażał podobny pogląd, E. Jänecke — za kryształy mieszane $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ i $2CaO \cdot SiO_2$, H. Kühl za kryształy mieszane $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ i $3CaO \cdot SiO_2$, A. Guttman i F. Gille za kryształy mieszane $3CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$. Zestawienie to wskazuje, że panowała bardzo duża rozbieżność poglądów. Rozbieżność tę mogły usunąć tylko nowe badania, dostarczające nowych faktów.

W roku 1929 sprawa alitu posunęła się naprzód dzięki pracy A. Guttman'a i F. Gille'a¹⁵⁾. Praca ta polegała na analizie chemicznej, badaniach mineralogicznych i röntgenograficznych alitu, wydzielonego ze zmielonego cementu zapomocą centryfugo-

¹⁵⁾ A. Guttman i E. Gille. Zement. 18, 912 (1929) oraz późniejsza dyskusja na ten temat z E. Jänecke. Zement. 18, 1345 (1929); 18, 1388 (1929); 19, 796 (1930); 19, 914 (1930) i 20, 26 (1931).

wania w odpowiednio dobranej cieczy. Na podstawie tej pracy Guttman i Gille doszli do wniosku, że alit jest to prawie czysty $3CaO \cdot SiO_2$; niewielka ilość glinianów wapnia, zawarta we frakcji alitowej pochodziła najprawdopodobniej z niedość dokładnego rozdzielenia substancji zapomocą centryfugi.

Badania Guttman'a i Gille'a doprowadziły do uzgodnienia poglądów, wypowiedzianych poprzednio przez Le Chatelier'a i badaczy amerykańskich. Budowę alitu, zgodnie z temi poglądami, ustaliły ostatecznie prace L. T. Brownmiller'a i R. H. Bogue'a oraz I. Weyer'a, wykonane w r. 1930.

L. T. Brownmiller i R. H. Bogue¹⁶⁾ na podstawie badań zapomocą promieni Röntgena ustalili: że 1) $2CaO \cdot SiO_2$ i CaO łączą się na $3CaO \cdot SiO_2$, a nie tworzą stałego roztworu, 2) związek $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ nie występuje w cemencie portlandzkim, 3) gliniany i krzemiany wapnia, występujące w cemencie portlandzkim, nie tworzą roztworów stałych, 4) wolne CaO występuje w cementach portlandzkich w ilościach mniejszych niż 2,5%.

W 28 próbkach klinkru cementu portlandzkiego stwierdzono występowanie $3CaO \cdot SiO_2$ i $\beta 2CaO \cdot SiO_2$. W pracy tej ustalono także, jakie ilości poszczególnych związków muszą występować w badanych próbkach, aby ich obecność mogła być stwierdzona za pomocą röntgenogramów. Ilości te są, jak następuje: $3CaO \cdot SiO_2$ — 8%, $2CaO \cdot SiO_2$ — 15%, $3CaO \cdot Al_2O_3$ — 6%, CaO — 2,5%.

I. Weyer wykonał obszerną pracę¹⁷⁾, w której najpierw ustalił raz jeszcze własności mineralogiczne i cechy charakterystyczne röntgenogramów następujących związków: $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$. W dalszej pracy na podstawie badań stopów $3CaO \cdot SiO_2$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$ stwierdził, że związki te nie tworzą kryształów mieszanych i że wobec tego alit jest to $3CaO \cdot SiO_2$. Praca ta potwierdza całkowicie opisane poprzednio badania Guttman'a i Gille'a, Brownmiller'a i Bogue'a, oraz

dawno bardzo wygłoszony pogląd Le Chatelier'a.

Zestawienie tych prac pozwala przyjąć, że zgodnie z artykułem A. Guttman'a i F. Gille'a¹⁸⁾ kwestja składu chemicznego najważniejszego składnika cementu portlandzkiego jest rozwiązana ostatecznie.

Prace wymienione wyżej wyjaśniły również w zupełności, jakie związki glinu mogą występować w cemencie portlandzkim. Wyniki tych prac zostały całkowicie potwierdzone w obszernych badaniach nad glinianami wapnia, wykonanymi przez S. Nagai i R. Naito¹⁹⁾.

W cemencie portlandzkim poza związkami układu $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, występują jeszcze związki żelaza i magnezu. Kwestją związków żelaza w cemencie zajmował się autor niniejszej pracy już uprzednio²⁰⁾ i dlatego w tem miejscu wystarczy wspomnieć, że żelazo w cemencie portlandzkim może występować jako $2CaO \cdot Fe_2O_3$ bądź też jako $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ²¹⁾, przy czem stwierdzono, że związki te tworzą roztwory stałe.

Magnez, według badań Bureau of Standards²²⁾, występuje w postaci związku $4CaO \cdot 2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, bądź w postaci wolnego MgO .

Forma występowania niewielkich ilości związków sodu, potasu i tytanu nie została dotąd zbadana. Nie ulega wątpliwości, że związki sodu i potasu wchodzi w skład mas szklistych, występujących w cemencie.

Proces wypalania cementu portlandzkiego.

H. Le Chatelier²³⁾ przedstawiał proces wypalania cementu następująco. Pierwszą reakcją, jaka zachodzi pod wpływem ogrzewania szlamu, jest rozkład gliny w temperaturze około 600°. W temperaturze pomiędzy 800° a 900° następuje rozkład węglanu wapnia i powstaje tlenek wapnia. Tlenek

¹⁸⁾ A. Guttman i F. Gille. Zement, 20, 144 (1931).

¹⁹⁾ Tonind. Ztg. 53, 1613 (1929); 54, 202 (1930); 54, 384 (1930); 54, 436 (1930).

²⁰⁾ J. Konarzewski. Roczniki Chem, 11, 516. 607 (1931).

²¹⁾ W. C. Hansen. L. T. Brownmiller, R. H. Bogue. J. Am. Chem. Soc. 50, 396 (1928). Przemysł Chem. 12, 275 (1928).

²²⁾ Roch. Products. Nr. 26, 147 (1928), Tonind. Ztg. 53, 399 (1929).

¹⁶⁾ L. T. Brownmiller, R. H. Bogue. Bur. Standard J. Research. 5, 813 (1930); Tonind. Ztg. 55, 535 (1931).

¹⁷⁾ I. Weyer. Dysertacja. Kilonja 1930. Zement, 20, 48 (1931); 20, 96 (1931).

ten reaguje z produktami rozkładu gliny; reakcje te posuwają się tem dalej im wyższą jest temperatura wypalania i dłuższy czas ogrzewania. Jako produkt końcowy otrzymuje się $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Według I. A. Rankin'a²⁴, po rozkładzie węglanu wapnia powstają najpierw $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$. W wyższych temperaturach powstają $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. W temperaturze 1335° zjawia się po raz pierwszy faza ciekła — mieszanina eutektyczna związków $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ i $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. W miarę dalszego wzrostu temperatury ilość fazy ciekłej wzrasta, następuje dalsze przyłączanie CaO ; $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ znika zupełnie i w tym momencie klinkier zawiera tylko cztery fazy krystaliczne $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i CaO . Podczas dalszego ogrzewania $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ przyłącza CaO , aż do całkowitego zaniku tego ostatniego.

R. Nacken²⁵) na podstawie obszernych badań, opartych głównie na badaniu krzywych ogrzewania wysuszonego szlumu, przedstawia proces wypalania cementu następująco. Około temperatury 500° odbywa się reakcja endotermiczna rozkładu gliny, zaś w temperaturze około 900° — reakcją endotermiczną rozkładu węglanu wapnia. W temperaturze pomiędzy 900° a 1200° reaguje CaO z produktami rozkładu gliny (reakcja egzotermiczna), tworząc krzemiany i gliniany. Około temperatury 1250° zaczyna się zjawiać faza ciekła — stop eutektyczny; jest to proces przeważnie endotermiczny. Dalsze ogrzewanie prowadzi do powstawania coraz większych ilości fazy ciekłej.

W. Dyckerhoff²⁶), posilując się również określeniem krzywych ogrzewania jako metodą badań, stwierdził, że pierwszymi związkami, które powstają podczas ogrzewania mieszanin CaO , SiO_2 , Al_2O_3 są $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Powstawanie $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zaczyna się nieco powyżej 1000° . W miarę dalszego wzrostu temperatury, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

przyłącza nowe ilości CaO , tworząc $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ i $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Według W. Dyckerhoff'a, temperatura w piecach do wypalania cementu jest zbyt niską, aby mógł powstać $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (patrz wyżej). Gliniany wapnia topią się w końcu procesu wypalania i tworzą masy szkliste, trudno krystalizujące, które otaczają utworzone kryształy $\beta 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, uniemożliwiając odbycie się przemiany $\beta 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (posiadającego własności hydrauliczne) w $\gamma 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (nieposiadającego własności hydraulicznych).

Wpływ sposobu wypalania na własności cementu badał E. Ulrich²⁷), stosując do oznaczania własności cementu metodę „małych prób” Kühl'a.²⁸) E. Ulrich na podstawie swej pracy doszedł do następujących wniosków: Cementy o wytrzymałościach, mających znaczenie techniczne, daje klinkier wypalony powyżej temperatury 1275° . Zadowalające wytrzymałości dla klinkru wypalonego w niższych temperaturach otrzymuje się dopiero po długim ogrzewaniu, przyczem część klinkru zwykle rozsypuje się. Podniesienie temperatury wypalania klinkru powyżej temperatury 1275° , o ile pozostałe warunki są te same, nie wywiera praktycznie wpływu na wytrzymałość cementu. Bardzo duży wpływ wywiera długość okresu wypalania. W przypadku normalnej temperatury wypalania, dłuższe wypalenie zwiększa wytrzymałość cementu; wzrost ten zdąża do pewnego maksimum. Dla różnych cementów najkorzystniejszy czas wypalania jest różny.

Gwałtowne studzenie częściowo ma wpływ dodatni, częściowo ujemny, tak, że ogólnie przyjęte twierdzenie, iż prędkie studzenie klinkru daje lepszy cement, nie zostało potwierdzone. Zbyt powolne stygnięcie klinkru jest jednak niepożądane.

W r. 1926 W. Lerch i R. H. Bogue²⁹) ogłosili metodę oznaczania wolnego wapna w obecności krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia. Opracowanie takiej metody umożliwiło badanie procesu wypalania cementu portlandzkiego zapomocą analizy che-

²³) Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, str. 79 (1904).

²⁴) A. I. Rankin, J. Ind. Eng. Chem. 7, 466 (1915).

²⁵) R. Nacken, Protokoll der Verhandlungen des Vereins Deutscher Portland-Cement-Fabrikanten, str. 281 (1920), str. 181 (1921) i str. 86 (1922).

²⁶) W. Dyckerhoff, Dysertacja, Lipsk, 1925. Zement, 14, 140 (1925). Przemysł Chem. 11, 352 (1927).

²⁷) E. Ulrich, Zement, 16, 72 (1927). Przemysł Chem. 19, 498 (1927).

²⁸) H. Kühl, Tonind. Ztg. 50, 1358 (1926).

²⁹) W. Lerch, R. H. Bogue, J. Ind. Eng. Chem. 18, 739 (1926). Przemysł Chem. 12, 274 (1928).

micznej, co stało się punktem zwrotnym w tej dziedzinie badań.

Już w roku 1927 W. C. Hansen i R. H. Bogue³⁰⁾ podali pierwsze wyniki, otrzymane zapomocą tej metody badań. Autorzy ci zajmowali się kwestją wpływu tlenków żelaza, magnezu, sodu i potasu na przebieg procesu wypalania cementu i stwierdzili, że związki te obniżają temperaturę, w której znika zupełnie wolne wapno, t. j. temperaturę, w której kończy się proces wypalania cementu.

Największy wpływ na obniżenie temperatury wypalania mają tlenki żelaza i magnezu. W przypadku mieszaniny o składzie CaO — 67%, Al_2O_3 — 10% i SiO_2 — 23%, tlenek wapnia został całkowicie związany po wypaleniu w temperaturze 1500°. W przypadku mieszaniny o składzie CaO — 63%, MgO — 3%, Na_2O — 1%, Al_2O_3 — 7%, Fe_2O_3 — 3% i SiO_2 — 23%, tlenek wapnia został całkowicie związany po wypaleniu w temp. 1325°; obniżenie temperatury wypalania wynosi 175°. Badania te wyjaśniły także, że ogólnie przyjęty pogląd, iż każda substancja, zwiększająca ilość fazy ciekłej w układzie CaO — Al_2O_3 — SiO_2 sprzyja łączeniu się tlenku wapnia, okazał się prawdziwy tylko w przypadku tlenku magnezu i tlenku żelaza; obecność tlenku sodu i tlenku potasu zwiększa znacznie ilość fazy ciekłej w ogrzanych mieszaninach, lecz nie wywołuje zwiększenia ilości związanego tlenku wapnia.

E. Monath³¹⁾ zbadał przebieg procesu wypalania cementu w granicach temperatur od 0° do 1020°, ogrzewając próbki wysuszonego szlamu w tyglu platynowym w piecu elektrycznym. Temperaturę mierzył zapomocą termometru rtęciowego (do 350°), odpowiednich stopów metali i stożków Segera. Czas ogrzewania wynosił 6 godzin. W ogrzewanych próbkach oznaczano: wilgoć przez wysuszenie do 105°, stratę podczas prażenia — przez wyprażenie do 1000°, część nierozpuszczalną w kwasie solnym i wolne wapno metodą Lerch'a i Bogue'a.

E. Monath, na podstawie swej pracy,

doszedł do następujących wniosków: Substancja ogrzewana traci wilgoć w temperaturach poniżej 100°. W temperaturze 450° — 550° następuje rozkład gliny z wydzieleniem wody. W temperaturze 730° — 750° rozpoczyna się rozkład węglanu wapnia i jednocześnie rozpoczynają się reakcje powstawania krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia. W temperaturze 895° — 905° następuje gwałtowny rozkład pozostałego jeszcze węglanu wapnia. W temperaturze 905° — 1020° ilość wolnego wapna zmniejsza się stale. E. Monath zwraca uwagę, że znaczna ilość węglanu wapnia ulega rozkładowi poniżej 900° i wyraża pogląd, że możliwa jest reakcja pomiędzy węglanem wapnia i tlenkiem krzemu.

E. Rissel³²⁾, na podstawie badań próbek z różnych miejsc pieca obrotowego, stwierdził, że główne zjawiska, zachodzące w tym piecu, a mianowicie suszenie szlamu, rozkład węglanów i spiekanie nie odbywają się w ściśle określonych częściach pieca, lecz stopniowo jeden proces przechodzi w drugi.

Całkowity przebieg procesu wypalania cementu zbadali H. Kühl i H. Lorenz³³⁾.

Metoda pracy polegała na ogrzewaniu próbek wysuszonego szlamu technicznego w folji platynowej w piecu elektrycznym. Temperaturę podnoszono za każdym razem w jednakowy sposób i po osiągnięciu żądanej temperatury utrzymywano ją bez zmiany w ciągu 25 minut. Doświadczenia wykonano dla końcowych temperatur od 800° do 1500° co 50°. W otrzymanych próbkach oznaczano ilości dwutlenku węgla oraz wolne wapno metodą glicerynową Lerch'a i Bogue'a.

Według Kühl'a, proces wypalania cementu przebiega w następujący sposób. W temperaturze 800° ulega rozkładowi już około 50% węglanu wapnia. W temperaturze około 950°, gdy kończy się rozkład węglanu wapnia, mniej więcej połowa całkowitej ilości tlenku wapnia jest już związana z produktami rozkładu gliny. Powstawanie krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia odbywa się w ten sposób, że najpierw tworzą

³⁰⁾ W. C. Hansen i R. H. Bogue. J. Ind. Eng. Chem. 19, 1260 (1927). Przemysł Chem. 12, 274 (1928).

³¹⁾ E. Monath. Rev. des Mat. Nr. 222, 81 (1928).

³²⁾ E. Rissel. Tonind. Ztg. 52, 1237 (1928).

³³⁾ H. Kühl, H. Lorenz. Zement. 18, 604 (1929)

się związki o małej zawartości tlenku wapnia, które w wyższych temperaturach przylączają dalsze cząsteczki CaO . $2CaO \cdot SiO_2$ powstaje przeważnie w 1000° — 1250° , aczkolwiek związek ten zjawia się już w około 900° . $2CaO \cdot Fe_2O_3$ powstaje dopiero w temperaturze powyżej 1250° i powstawaniu tego związku towarzyszy zjawienie się fazy ciekłej, co z kolei prowadzi do bardzo szybkiej reakcji tworzenia się ostatecznych związków, występujących w cemencie, między innymi $3CaO \cdot SiO_2$. Wolne wapno w dobrze wypalonym cemencie znika zupełnie.

Badania H. Kühla co do ogólnego przebiegu procesu wypalania cementu, zostały całkowicie potwierdzone przez prace W. N. Lacey'a i H. Woods'a³⁴⁾ oraz W. Schriever'a i C. Prüssig'a³⁵⁾, wykonane z próbkami, pobranymi z pieców obrotowych³⁶⁾.

Powstawanie fazy ciekłej w wypalonym klinkrze, w zależności od składu chemicznego, badał W. C. Hansen³⁷⁾. Mieszanki CaO , Al_2O_3 i SiO_2 o składzie, zbliżonym do cementu portlandzkiego, zaczynają się topić w 1455° . Dodanie Fe_2O_3 obniża początek topnienia do 1340° ; MgO — do 1375° ; Na_2O — do 1430° ; Fe_2O_3 i MgO — do 1300° ; Fe_2O_3 , MgO i Na_2O — do 1280° .

I. Weyer³⁸⁾, jako współpracownik K. Spangenberg'a³⁹⁾, wykonał szereg prac, dotyczących przebiegu reakcji podczas wypalania cementu, zwracając specjalną uwagę na kwestję wpływu, jaki wywiera na te reakcje kaolinit, t. j. związek $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, będący, jak wiadomo, najważniejszym składnikiem gliny. Doświadczenia w tych pracach polegały na długotrwałym ogrzewaniu mieszanin węglanu wapnia i kaolinu (z bardzo znacznym nadmiarem $CaCO_3$) i oznaczaniu w otrzymanych produktach ilości powstałych związków zapomocą metody glicerynowej oznaczania wolnego wapna oraz obserwacji mikroskopowych.

Wyniki badań Weyer'a można streścić następująco. Reakcja pomiędzy produktem rozkładu kaolinu — metakaolinem⁴⁰⁾ — i węglanem wapnia zaczyna się około temperatury 600° ; przyczem powstaje $CaO \cdot Al_2O_3$. Początek powstawania krzemianów leży około 700° . Powstaje wyłącznie $\beta 2CaO \cdot SiO_2$; związek ten jest jedynym krzemianem, który powstaje podczas ogrzewania mieszanin kaolinu i węglanu wapnia w granicach temperatur 700 — 1300° . Zaznacza się zatem wyraźna różnica pomiędzy przebiegiem reakcji w mieszaninach węglanu wapnia z krzemionką i z kaolinem. W mieszaninie $CaCO_3$ i SiO_2 powstaje w dużych ilościach $\gamma 2CaO \cdot SiO_2$, nieposiadający własności hydraulicznych. W temperaturze 950° zaczyna powstawać $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, w 1000° — $3CaO \cdot Al_2O_3$. W temperaturze 1300° zaczyna tworzyć się $3CaO \cdot SiO_2$.

Pozatem Weyer stwierdził, że na przebieg procesu ogrzewania mieszanin kaolinu i węglanu wapnia nie wpływa uprzednie wyprażenie kaolinu nawet do temperatury 1480° .

J. Konarzewski⁴¹⁾ w pracy nad żelazinami wapnia wykazał, że $2CaO \cdot Fe_2O_3$ tworzy się w mieszaninach węglanu wapnia i tlenku żelazowego już w temperaturze około 500° i że prawdopodobnie cała ilość tlenku żelaza w klinkrze cementu portlandzkiego ulega związaniu w temperaturze poniżej 1000° . W pracy tej J. Konarzewski stwierdził także, że rozkład termiczny tlenku żelazowego nie ma znaczenia w procesie wypalania cementu. Do tego samego wniosku doszli H. Kühl i R. Rasch⁴²⁾.

Na zakończenie przeglądu prac, dotyczących przebiegu procesu wypalania cementu należy zwrócić uwagę, że coraz bardziej rozpowszechnia się pogląd, iż większa część reakcji w tym procesie zachodzi w fazie stałej⁴³⁾.

Doświadczalna część pracy.

Na podstawie podanego wyżej przeglądu prac można stwierdzić, że sprawa budowy

³⁴⁾ W. N. Lacey, H. Woods. J. Ind. Eng. Chem. 21, 1124 (1929).

³⁵⁾ W. Schriever, C. Prüssig. Zement, 18, 886 (1929).

³⁶⁾ Sposób przeprowadzenia takich badań został opisany w pracy J. Konarzewskiego i W. Łukaszewicza. Przemysł Chem. 16, 62 (1932).

³⁷⁾ W. C. Hansen. Bur. Standards J. Research 4, 55 (1930).

³⁸⁾ I. Weyer. Zement, 20, 264 (1931); 20, 560 (1931); 20, 714 (1931).

³⁹⁾ K. Spangenberg. Zement, 20, 94 (1931).

⁴⁰⁾ Termin wprowadzony przez Van Nieuwenburga, patrz Przemysł Chem. 13, 302 (1929).

⁴¹⁾ J. Konarzewski. Roczniki Chem. 11, 516 (1931); 11, 607 (1931).

⁴²⁾ H. Kühl, R. Rasch. Zement, 20, 812 (1931).

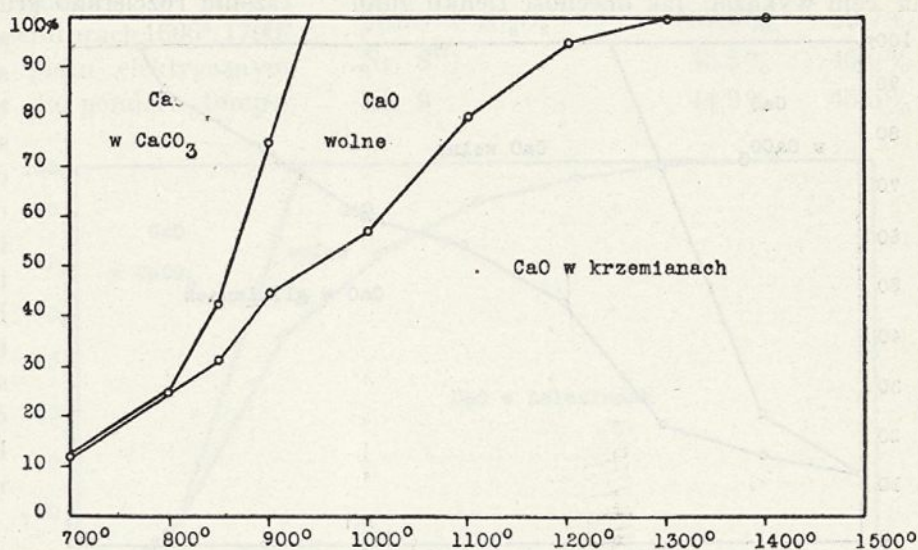
⁴³⁾ K. Spangenberg. Zement 20, 94 (1931). W. Jander. Zement, 20, 937 (1931). J. Konarzewski i W. Łukaszewicz. Przemysł Chem. 16, 62 (1932).

cementu została rozstrzygnięta ostatecznie, a sprawę przebiegu procesu wypalania bardzo znacznie posunięto naprzód. W tym stanie badań wydało się autorowi niniejszej pracy wskazanem wykonać próbę zbadania procesu wypalania cementu z punktu widzenia prędkości reakcyj, przebiegających w tym procesie.

Aby zbadać, jak różni się pod względem prędkości reakcji powstawanie krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia, wykonano dwie serie doświadczeń. W pierwszej zbadano przebieg reakcyj, zachodzących podczas ogrzewania mieszanin o składzie $2CaCO_3 + SiO_2$, $3CaCO_3 + SiO_2$, $2CaCO_3 + Al_2O_3$, $2CaCO_3 + Fe_2O_3$ i $4CaCO_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Z mieszanin tych po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury powstają następujące związki: $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Doświadczenia tej serii miały na celu, poza wykazaniem różnic w prędkościach reakcyj pomiędzy CaO i SiO_2 ,

CaO i Al_2O_3 oraz CaO i Fe_2O_3 , danie obrazu przebiegu reakcyj powstawania najważniejszych związków, występujących w cemencie portlandzkim.

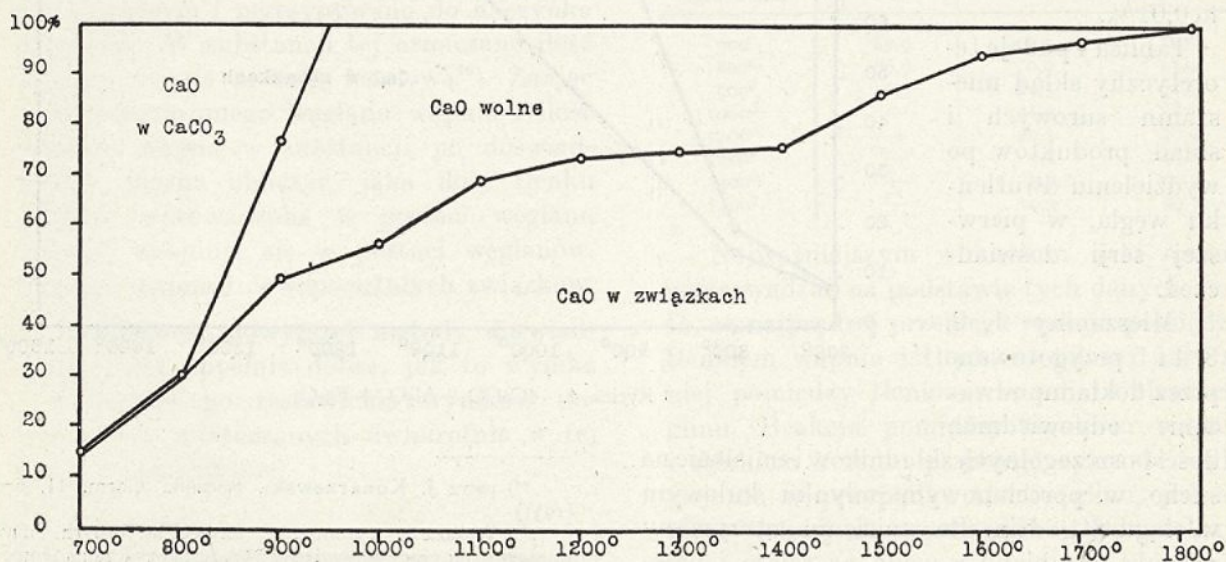


Rycina I. $2CaCO_3 + SiO_2$

T A B L I C A I.

Miesz.	Wzór lub skład mieszaniny		Skład procent. mieszaniny po wypaleniu			
	surowej	wypalonej	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1.	$2CaCO_3 + SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2$	65,12	34,88	—	—
2.	$3CaCO_3 + SiO_2$	$3CaO \cdot SiO_2$	73,69	26,31	—	—
3.	$2CaCO_3 + Al_2O_3$	$2CaO + Al_2O_3$ *)	52,39	—	47,61	—
4.	$4CaCO_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	46,15	—	20,98	32,87
5.	$2CaCO_3 + Fe_2O_3$	$2CaO \cdot Fe_2O_3$	41,25	—	—	58,74

*) $2CaO + Al_2O_3$ odpowiada mieszaninie związków $5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 3CaO \cdot Al_2O_3$.

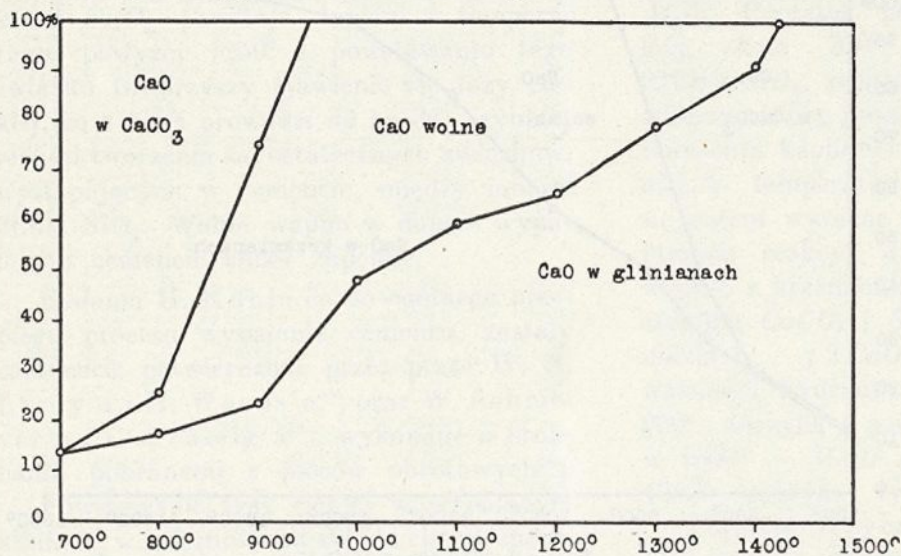


Rycina 2; $3CaCO_3 + SiO_2$

Doświadczenia drugiej serii, w których ogrzewano mieszaninę o składzie $2,7CaCO_3 + SiO_2$ oraz tę samą mieszaninę z dodatkiem Al_2O_3 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 i Fe_2O_3 , miały na celu wykazać, jak obecność tlenku glinu

duże cząstki. Oczyszczony w ten sposób szlam odparowywano na parownicze porcelanowej, aby usunąć wodę. Po odparowaniu suszono w suszarce w 110° ; po wysuszeniu rozcierano grudki w moździerzu porcelanowym. Ciężar substancji na każdą z tych mieszanin wynosił 150 g. Skład chemiczny mieszanin sprawdzano zapomocą analizy. Odchylenia od wartości podanych w tabelicy 1 nie przekraczały 0,1%. Przez użycie sita normalnego 10000 cząstki mieszanin były mniejsze od 0,06 mm.

Prawie wszystkie doświadczenia wykonano w piecu elektrycznym z prętów silicowych⁴⁴). Substancję badaną wysuszoną w 110° , w ilości 3 g, nasypywano do tygielka platynowego i tygielki wstawiano do pieca ogrzanego już do odpowiedniej temperatury. Temperaturę mierzono zapomocą termopary⁴⁵)



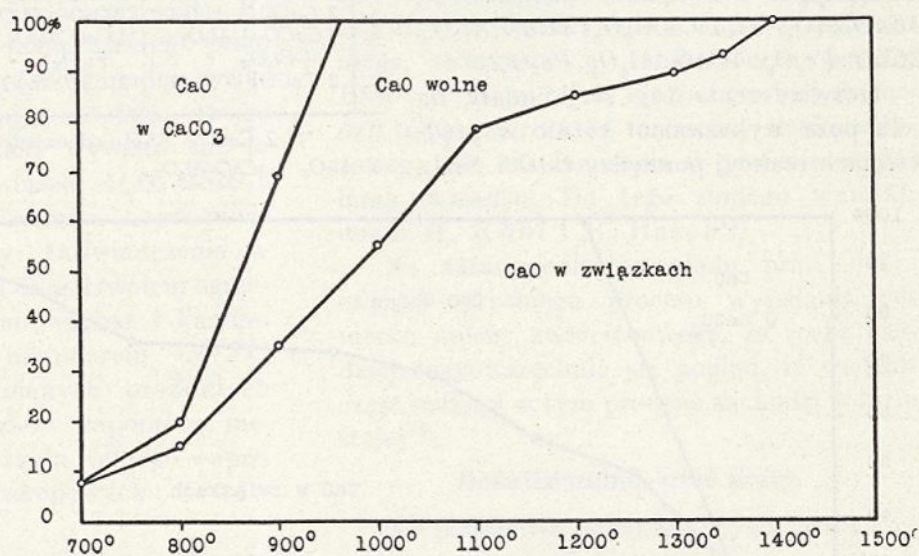
Rycina 3. $2CaCO_3 + Al_2O_3$

i tlenku żelaza wpływa na przebieg procesu wypalania cementu portlandzkiego.

Wszystkie doświadczenia wykonano z preparatami firmy Merck, specjalnie przygotowanymi, o możliwie największym stopniu czystości. Tlenki krzemu, glinu i żelaza nie zawierały zupełnie alkaliów. Zawartość alkaliów w węglanie wapnia wynosiła około 0,01%.

Tablica I podaje teoretyczny skład mieszanin surowych i skład produktów po wydzieleniu dwutlenku węgla, w pierwszej serii doświadczeń.

Mieszaniny 1, 2, 3, 4 i 5 przygotowano przez dokładne odważenie odpowiednich ilości poszczególnych składników i zmieniennie na sucho w porcelanowym młynku kulowym w ciągu 6 godzin. Po zmienienniu otrzymany produkt zrabiano z wodą na szlam i przepuszczano przez sito 10000, aby usunąć zbyt



Rycina 4. $4CaCO_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$

⁴⁴) patrz J. Konarzewski. Roczniki Chem. 11, 670 (1931).

⁴⁵) Wskazania pyrometrów termoelektrycznych, używanych w tej pracy sprawdzano zapomocą oznaczania temperatury wrzenia siarki i temperatury topnienia srebra; J. Konarzewski, Roczniki Chem. 11, 507 (1931).

platyno-platynorodowej, umieszczonej bezpośrednio pod dnem tygielka. Dokładność pomiaru temperatury wynosiła $\pm 5^\circ$.

Trzy doświadczenia, w przypadku mieszaniny o składzie $3CaCO_3 + SiO_2$ i $2,7CaCO_3 + SiO_2$ w temperaturach 1600° , 1700° i 1825° wykonano w piecu elektrycznym kryptolowym, stosując do pomiaru temperatury stożki Seger'a.

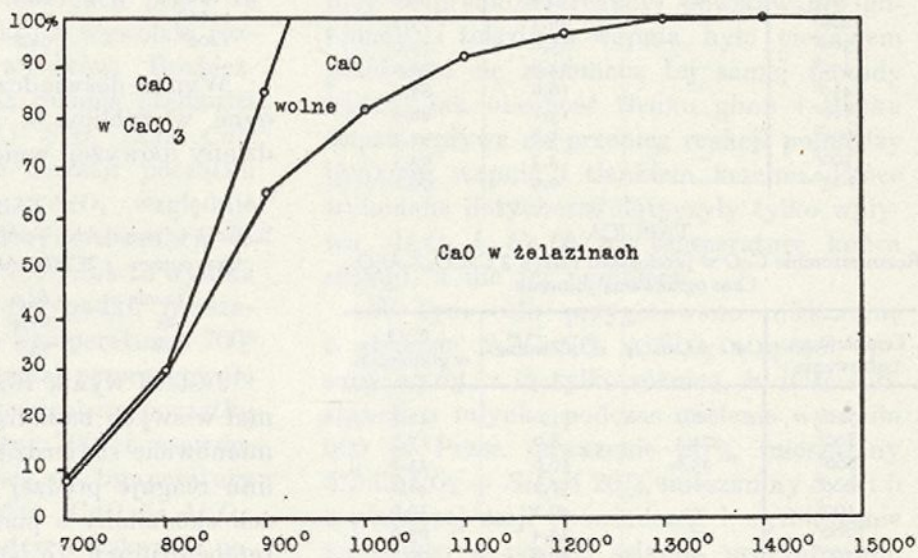
W tych doświadczeniach dokładność pomiaru temperatury wynosiła $\pm 20^\circ$. Badane substancje ogrzewano w tych doświadczeniach na blasze irydowej. Czas ogrzewania wynosił we wszystkich doświadczeniach 30 minut. Wybrano ten okres czasu dlatego, aby możliwie zbliżyć się do warunków, panujących w piecu obrotowym do wypalania cementu.

Po skończonym ogrzewaniu wyjmowano tygielkę z pieca i po ostudzeniu w eksikatorze ważono. Z różnicy ciężarów obliczano stratę podczas ogrzewania. Wielkość ta pozwala na obliczenie ilości rozłożonego i nierozłożonego węglanu wapnia. Substancję z tygielka rozcierano możliwie szybko w moździerzu agatowym i przesypywano do naczynka wagowego. W substancji tej oznaczano ilość wolnego wapnia metodą fenolową⁴⁶⁾. Znając ilość nierozłożonego węglanu wapnia i ilość wolnego wapnia w substancji po doświadczeniu, można obliczyć, jaka ilość tlenku wapnia, wprowadzona w postaci węglanu wapnia, znajduje się w postaci węglanów, wolnego wapnia i nowopowstałych związków.

Dokładność powyższej metody doświadczalnej jest zupełnie dobra, jak to wynika z następującego zestawienia wyników doświadczeń, powtarzanych dwukrotnie w tej samej temperaturze:

⁴⁶⁾ Dokładny opis metody fenolowej oznaczania wolnego wapnia podają J. Konarzewski i W. Łukaszewicz, Przemysł Chem. 16, 62 (1932).

Mieszanina	Ilość CaO w związk. t = 1000°	
	1	2
$2CaO \cdot SiO_2$	44,4%	44,5%
$2CaO + Al_2O_3$	59,6%	59,7%
Nr. 8 ⁴⁷⁾	45,5%	46,0%
Nr. 9	44,9%	45,5%



Rycina 5. $2CaCO_3 + Fe_2O_3$

Wyniki pierwszej serii doświadczeń podają tablice 2—6 i wykresy na rycinach 1—5.

TABLICA 2.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $2CaCO_3 + SiO_2$.
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w $CaCO_3$	CaO wolne	CaO w krzemianach
700°	87,9	0,3	11,8
800°	76,7	0,9	23,4
900°	26,3	29,3	44,4
1000°	—	41,9	58,1
1100°	—	20,1	79,9
1200°	—	5,2	94,8
1300°	—	0,7	99,3
1400°	—	0,3	99,7

Najważniejszym wnioskiem, jaki można wyprowadzić na podstawie tych danych, jest to, że najprędzej przebiega reakcja pomiędzy tlenkiem wapnia i tlenkiem żelaza, najwolniej pomiędzy tlenkiem wapnia i tlenkiem glinu. Reakcja pomiędzy tlenkiem wapnia i tlenkiem krzemu przebiega znacznie szybciej niż w przypadku tlenku glinu, jednak nieco wolniej niż w przypadku tlenku żelaza.

⁴⁷⁾ Skład mieszanin 8 i 9 podaje tablica 1 str. 173

TABLICA 3.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $3 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$.
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w CaCO_3	CaO wolne	CaO w krzemianach
700 ^o	85,1	0,2	14,7
800 ^o	71,7	0,7	28,6
900 ^o	22,5	28,1	49,4
1000 ^o	0,7	43,0	56,3
1100 ^o	0,2	30,8	69,0
1200 ^o	—	26,3	73,7
1300 ^o	—	25,0	75,0
1400 ^o	—	24,0	76,0
1450 ^o	—	16,6	83,4
1500 ^o	—	13,1	86,9
1600 ^o	—	5,8	94,2
1700 ^o	—	3,7	96,3
1825 ^o	—	0,9	99,1

TABLICA 4.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $2 \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w CaCO_3	CaO wolne	CaO w glinianach
700 ^o	86,2	1,0	12,8
800 ^o	74,3	8,0	17,7
900 ^o	25,6	50,6	23,8
1000 ^o	—	51,2	48,8
1100 ^o	—	40,4	59,6
1200 ^o	—	34,4	65,6
1300 ^o	—	20,8	79,2
1400 ^o	—	9,0	91,0
1420 ^o	—	1,3	98,7

TABLICA 5.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $4 \text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w CaCO_3	CaO wolne	CaO w związkach
700 ^o	92,4	0,9	6,6
800 ^o	80,5	4,5	15,0
900 ^o	31,0	34,1	34,9
1000 ^o	—	45,5	54,5
1100 ^o	—	22,2	77,8
1200 ^o	—	15,2	84,8
1300 ^o	—	10,3	89,7
1350 ^o	—	6,9	93,1
1400 ^o	—	0,6	99,4

TABLICA 6.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $2 \text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w CaCO_3	CaO wolne	CaO w żelazinach
700 ^o	91,9	0,5	7,6
800 ^o	71,0	1,0	28,0
900 ^o	14,5	20,6	64,9
1000 ^o	—	18,6	81,4
1100 ^o	—	7,9	92,1
1200 ^o	—	3,5	96,5
1300 ^o	—	0,4	99,6
1350 ^o	—	0,3	99,7

Uwydatnia to tablica 7, w której zestawiono niektóre dane z tablic poprzednich.

TABLICA 7.

	% CaO w związkach.		
	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$	$2\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
700 ^o	11,8	12,8	7,6
800 ^o	23,4	17,7	28,0
900 ^o	44,4	23,8	64,9
1000 ^o	58,1	48,8	81,4
1100 ^o	79,9	59,6	92,1
1200 ^o	94,8	65,6	96,5

Wyniki doświadczeń uzupełniających, podane w tablicy 8, potwierdzają wypowiedziany powyżej wniosek.

TABLICA 8.

	% CaO w związkach. Temperatura 1200 ^o .		
	Czas ogrzew. $2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
30 min	65,6	94,8	96,5
2h	67,4	98,0	—
10h	93,2	—	—

Jest to wynik różny od tego, jaki otrzymał w swych badaniach I. Weyer⁴⁸⁾, który mianowicie stwierdził, że tlenek glinu z kaolinu reaguje prędzej niż tlenek krzemu. Jeżeli chodziłoby o początek reakcji w niskich temperaturach, to istotnie tak jest; w temp. 700^o w przypadku mieszaniny $2\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ przereagowało 12,8%, w przypadku mieszaniny $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ — 11,8%. W wyższych temperaturach przebieg tych reakcji zmienia się jednak bardzo wyraźnie na korzyść krzemionki.

Jest możliwe, że przyczyną tego było użycie w tej pracy tlenku glinu, a nie kaolinu. Tlenek glinu podczas przygotowania ulega silnemu wyprażeniu, co może czynić go mniej podatnym do reakcji. Przypuszczenie to jednak jest mało prawdopodobne, gdyż Weyer nie znalazł różnicy pomiędzy wynikiem doświadczeń z surowym kaolinem i kaolinem wyprażonym do 1480^o. Jest zaś zupełnie pewne, że w próbkach tak silnie wyprażonego kaolinu tlenek glinu musiał się różnić bardzo od podanej do reakcji postaci tego związku, która występuje w metakaolinie, t. j. w próbkach wyprażonych w temperaturze nieprzekraczającej 800^o.

Przyczyną, która spowodowała różnicę pomiędzy wynikami pracy autora a wynikami osiągniętymi przez Weyer'a, są różne warunki doświadczeń tych dwóch prac,

⁴⁸⁾ Porównaj str. 172, notka 38.

Weyer przygotował mieszaniny przez rozcieranie kaolinu z węglanem wapnia w móżdżerzu agatowym. Stosunek tlenku wapnia do tlenków glinu i krzemu w pracy Weyer'a przewyższał znacznie stosunek zachowywany w opisywanej pracy. Czas ogrzewania próbek w doświadczeniach Weyer'a wynosił zwykle około stu godzin.

Powyższe różnice w metodach pracy są niewątpliwie przyczyną, która wywołała rozbieżność otrzymanych wyników. Rozbieżność ta poza wspomnianą różnicą prędkości reakcji pomiędzy CaO i SiO_2 oraz CaO i Al_2O_3 dotyczy jeszcze kwestji początku reakcji pomiędzy CaO i SiO_2 względnie $CaCO_3$ i SiO_2 . Według Weyer'a reakcja ta zaczyna się dopiero około 700° . Jak to wynika z danych tablicy 2, w przypadku mieszaniny $2CaCO_3 + SiO_2$ w temperaturze 700° po 30 minutach ogrzewania przereagowało już 11,8% substancji. Temperatura początku reakcji leży zatem poniżej 700° i prawdopodobnie niewiele różni się od temperatury początku reakcji pomiędzy CaO i Al_2O_3 .

Pierwsza serja doświadczeń wskazuje natomiast, że krzemian trójwapniowy może się tworzyć w stosunkowo niskich temperaturach. Powstawanie $3CaO \cdot SiO_2$ w doświadczeniach z mieszaniną $3CaCO_3 + SiO_2$ stwierdzono już w temperaturze 1100° ; w tej temperaturze bowiem zostało związane więcej tlenku wapnia niż to odpowiada związkowi $2CaO \cdot SiO_2$. Wynik ten potwierdza jeszcze raz ostatnio głoszony pogląd, że $3CaO \cdot SiO_2$

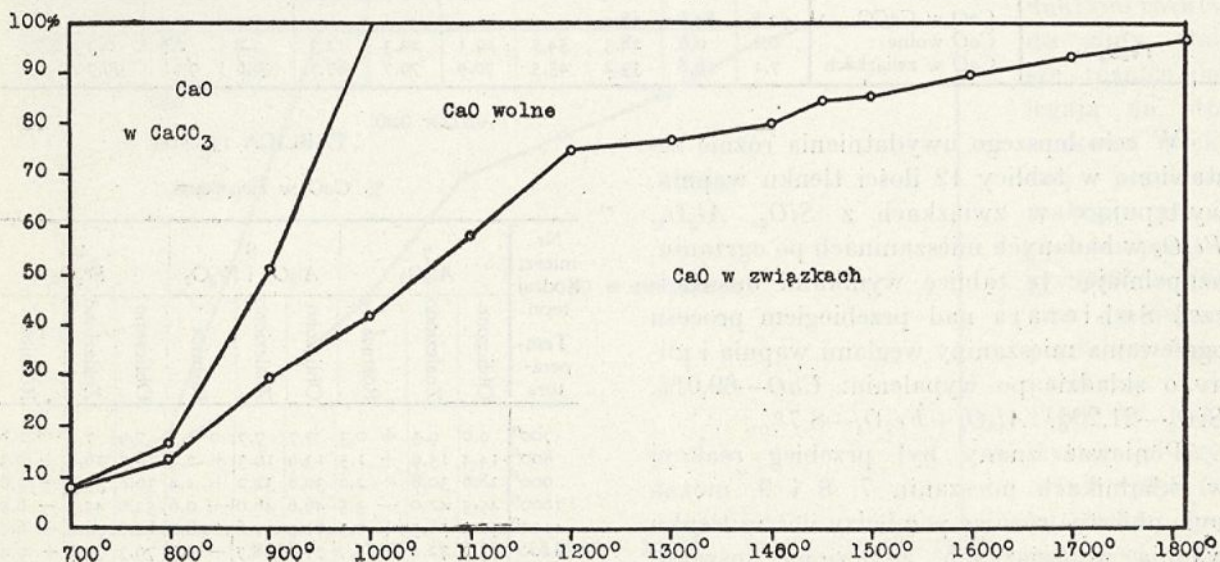
może występować w cemencie portlandzkim. Doświadczenia z mieszaniną $4CaCO_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ wykazały, że reakcja powstawania $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ przebiega prędzej niż reakcja w mieszaninie $2CaCO_3 + Al_2O_3$, ale znacznie wolniej niż reakcja powstawania $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Wobec stwierdzenia bardzo znacznej różnicy w prędkości reakcji powstawania glinianów i żelazinów wapnia, było ciekawem przekonać się zapomocą tej samej metody badań, jak obecność tlenku glinu i tlenku żelaza wpływa na przebieg reakcji pomiędzy tlenkiem wapnia i tlenkiem krzemu. Prace wykonane dotychczas dotyczyły tylko wpływu Al_2O_3 i Fe_2O_3 na temperaturę końca reakcji, a nie jej przebiegu.

W tym celu przygotowano mieszaninę o składzie $2,7CaCO_3 + SiO_2$ w sposób opisany wyżej, z tą tylko różnicą, że ilość substancji w młynku podczas mielenia wynosiła 500 g. Przez odważenie 80% mieszaniny $2,7 CaCO_3 + SiO_2$ i 20% mieszaniny 3, 4 i 5 z pierwszej serji doświadczeń i wymieszanie na mokro w postaci szlamu, przygotowano pozostałe mieszaniny serji drugiej. Skład chemiczny tych mieszanin po wypaleniu podaje tablica 9.

TABLICA 9.

Skład procentowy mieszaniny po wypaleniu				
mieszanina	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
6	71,60	28,40	—	—
7	67,76	22,72	9,52	—
8	66,51	22,72	4,20	6,57
9	65,53	22,72	—	11,75

Rycina 6. $2,7CaCO_3 + SiO_2$

Doświadczenia drugiej serii badań były wykonane w ten sam sposób, jak w serii pierwszej. Dla porównania zbadano nietylko przebieg reakcyj podczas ogrzewania mieszanin 7, 8 i 9, lecz także i mieszaniny 6 o składzie $2,7CaCO_3 + SiO_2$.

Wyniki tej serii doświadczeń podają tablice 10 i 11 oraz wykresy na rycinach 6—9.

TABLICA 10.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji $2,7 CaCO_3 + SiO_2$
Czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura ogrzewania	CaO w $CaCO_3$	CaO wolne	CaO w krzem
700 ⁰	91,9	0,1	8,0
800 ⁰	83,4	3,0	13,6
900 ⁰	49,8	20,4	29,8
1000 ⁰	—	55,3	44,7
1100 ⁰	—	42,1	57,9
1200 ⁰	—	25,0	75,0
1300 ⁰	—	23,3	76,7
1400 ⁰	—	19,8	80,2
1450 ⁰	—	15,8	84,2
1500 ⁰	—	14,1	85,9
1600 ⁰	—	10,0	90,0
1700 ⁰	—	7,6	92,4
1825 ⁰	—	3,6	96,4

TABLICA 11.

Rozmieszczenie CaO w produktach reakcji. Czas ogrzewania 30 minut.

Nr. mieszaniny i rodzaj topnika	Temperatura ogrzewania	700 ⁰	800 ⁰	900 ⁰	1000 ⁰	1100 ⁰	1200 ⁰	1300 ⁰	1400 ⁰	1450 ⁰	1500 ⁰	1550 ⁰
		7 Al_2O_3	CaO w $CaCO_3$ CaO wolne CaO w związkach	90,3 0,4 9,3	81,5 2,6 15,9	40,0 29,2 30,8	— 58,0 42,0	— 41,5 58,5	— 27,6 72,4	— 22,5 77,5	— 7,4 92,6	— 4,4 95,6
8 Al_2O_3 i Fe_2O_3	CaO w $CaCO_3$ CaO wolne CaO w związkach	92,2 0,1 7,7	80,6 3,1 16,3	30,5 37,3 32,2	— 54,0 46,0	— 29,4 70,6	— 21,3 78,7	— 13,6 86,4	— 2,5 97,5	— 0,2 99,8	—	—
9 Fe_2O_3	CaO w $CaCO_3$ CaO wolne CaO w związkach	92,8 0,1 7,1	82,6 0,6 16,8	38,5 28,3 33,2	— 54,5 45,5	— 29,1 70,9	— 20,3 79,7	— 12,3 87,7	— 3,4 96,6	— 2,9 97,1	— 0,3 99,7	—

W celu lepszego uwydatnienia różnic zestawiono w tablicy 12 ilości tlenku wapnia, występujące w związkach z SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 w badanych mieszaninach po ogrzaniu, uzupełniając tę tablicę wynikami doświadczeń Sobieraja nad przebiegiem procesu ogrzewania mieszaniny węgla wapnia i gliny o składzie po wypaleniu: CaO —69,0%, SiO_2 —21,2%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ —8,7%.

Ponieważ znany był przebieg reakcyj w składnikach mieszanin 7, 8 i 9, można było obliczyć różnicę pomiędzy ilością tlenku wapnia w związkach, znalezioną doświadczalnie, a ilością obliczoną na podstawie

TABLICA 12.

% CaO w związkach.

Mieszanina	2,7 $CaCO_3$ + SiO_2	7	8	9	$CaCO_3$ + glina
700 ⁰	8,0	9,3	7,7	7,1	—
800 ⁰	13,6	15,9	16,3	16,8	13,9
900 ⁰	29,8	30,8	32,3	33,2	42,7
1000 ⁰	44,7	42,0	46,0	45,5	47,4
1100 ⁰	57,9	58,5	70,6	70,9	51,3
1200 ⁰	75,0	72,4	78,7	79,7	80,3
1300 ⁰	76,7	77,5	86,4	87,7	94,9
1400 ⁰	80,2	92,6	97,5	96,6	99,8
1450 ⁰	84,2	95,6	99,8	97,1	—
1500 ⁰	85,9	97,6	—	99,7	—
1550 ⁰	88,0	99,9	—	—	—
1600 ⁰	90,0	—	—	—	—
1700 ⁰	92,4	—	—	—	—
1825 ⁰	96,4	—	—	—	—

doświadczeń ze składnikami mieszanin 7, 8 i 9, t. j. z mieszaninami 6 oraz 3, 4 i 5. Wyniki tego obliczenia podaje tablica 13.

Dane tablicy 12 i 13 stwierdzają, że (jeżeli nie brać pod uwagę pewnych przypadkowych odchyień, wywołanych błędami doświadczenia), związki glinu nie wywierają wpływu na przebieg reakcyj pomiędzy tlenkiem wapnia

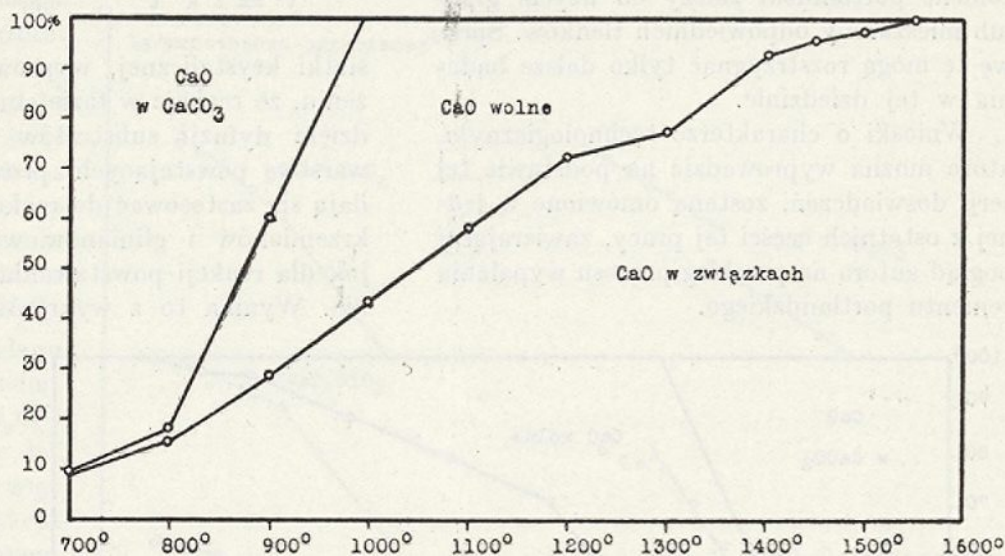
TABLICA 13.

% CaO w związkach.

Nr. mies. Rodzaj topn. Temperatura	7 Al_2O_3			8 Al_2O_3 i Fe_2O_3			9 Fe_2O_3		
	Obliczono	Znaleziono	Różnica	Obliczono	Znaleziono	Różnica	Obliczono	Znaleziono	Różnica
700 ⁰	9,0	9,3	+ 0,3	7,7	7,7	0	7,9	7,1	- 0,8
800 ⁰	14,4	15,9	+ 1,5	13,9	16,3	+ 2,4	16,5	16,8	+ 0,3
900 ⁰	28,6	30,8	+ 2,2	30,8	32,2	+ 1,4	36,8	33,2	- 3,6
1000 ⁰	45,5	42,0	- 3,5	46,6	46,0	- 0,6	52,0	45,5	- 6,5
1100 ⁰	58,2	58,5	+ 0,3	61,9	70,6	+ 8,7	64,7	70,9	+ 6,2
1200 ⁰	73,1	72,4	- 0,7	77,0	78,7	+ 1,7	79,3	79,7	+ 0,4
1300 ⁰	77,2	77,5	+ 0,3	79,3	86,4	+ 7,1	81,3	87,7	+ 6,4
1400 ⁰	82,4	92,6	+ 10,2	84,1	97,5	+ 7,4	84,2	96,6	+ 12,4

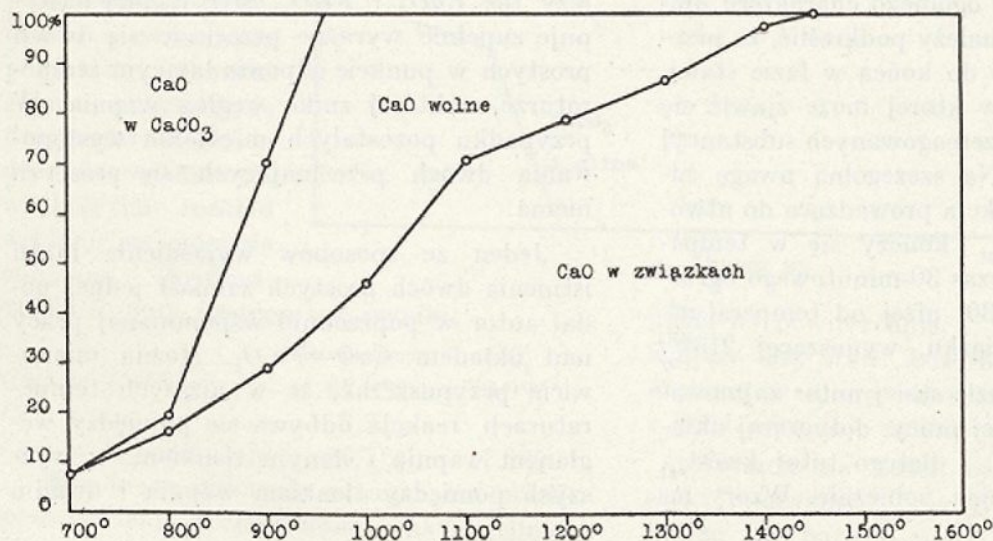
i tlenkiem krzemu do temperatury 1300° t. j. w tych granicach temperatur, w których napewno nie występuje jeszcze faza ciekła. Powyżej tej temperatury powstająca faza ciekła (mieszanina eutektyczna pomiędzy $2CaO \cdot Si_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$ topi się w temperaturze 1335°) przyspiesza reakcję pomiędzy CaO i SiO_2 , jednak wolne wapno znika dopiero w stosunkowo wysokiej temperaturze 1550°. Związki żelaza przyspieszają przebieg reakcji pomiędzy CaO i SiO_2 nawet w tych temperaturach, gdzie faza ciekła jeszcze nie występuje (doświadczenia w 1100°, 1200° i 1300°). Końiec reakcji, wyrażający się zniknięciem wolnego wapna, następuje w przypadku mieszaniny, zawierającej Al_2O_3 i Fe_2O_3 w temperaturze 1450°, w przypadku mieszaniny zawierającej tylko Fe_2O_3 w temperaturze 1500°. Obecność samego tylko Fe_2O_3 , jeżeli chodzi o temperaturę końca reakcji, jest zatem mniej skuteczna niż obecność Fe_2O_3 i Al_2O_3 .

Porównanie wyników doświadczeń z mieszaninami 7, 8 i 9 oraz z mieszaniną $CaCO_3$ + glina, wykazuje, że naogół przebieg procesu podczas ogrzewania tej ostatniej mieszaniny ma ten sam charakter, aczkolwiek w pewnych temperaturach występują dość duże



Rycina 7. Mieszanina Nr. 7.

różnice. Początek reakcji leży powyżej 700°. Przyczyną tego jest prawdopodobnie to, że reakcje prowadzące do powstawania krzemianów i glinianów, mogą odbywać się dopiero wtedy, gdy glina ulegnie rozkładowi. Ponieważ rozkład gliny w 700° przebiega stosunkowo wolno, czas ogrzewania był zbyt krótki, aby już w tej temperaturze mogła się zacząć reakcja pomiędzy $CaCO_3$ i produktami rozkładu gliny. Dal-



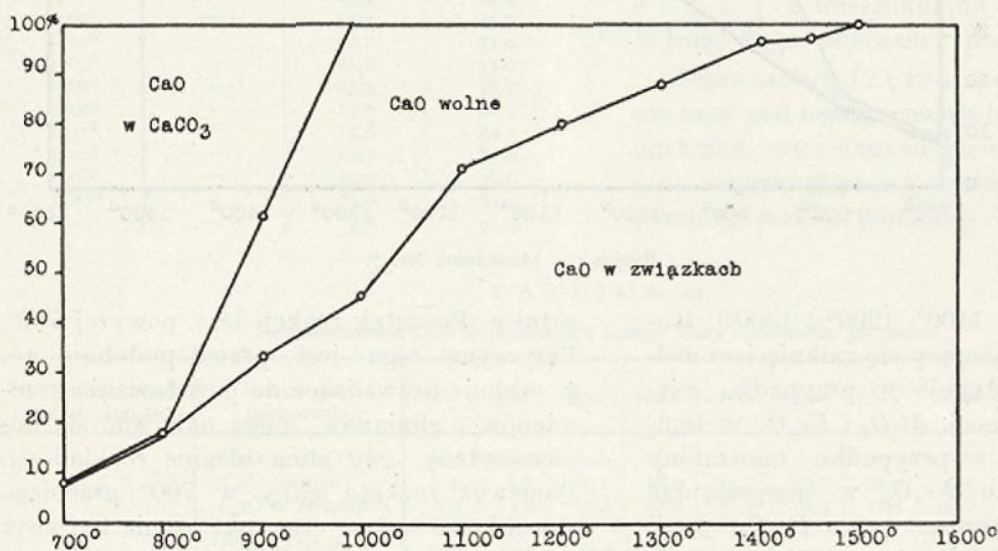
Rycina 8. Mieszanina Nr. 8.

wsze różnice polegają na stosunkowo większej prędkości reakcji w granicach temperatury 800° — 900° oraz mniejszej prędkości w temperaturze około 1100°. W 1300° występuje wyraźnie wpływ fazy ciekłej, powstającej wskutek obecności

związków magnezu, potasu i sodu. Reakcje kończą się w temperaturze 1400°.

Zebrany materiał doświadczalny jest zbyt mały, aby móc wypowiedzieć się obszerniej, w jakim stopniu przebieg reakcji podczas ogrzewania mieszanin o składzie szlamu na cement portlandzki zależy od użycia gliny lub mieszaniny odpowiednich tlenków. Sprawę tę mogą rozstrzygnąć tylko dalsze badania w tej dziedzinie.

Wnioski o charakterze technologicznym, które można wyprowadzić na podstawie tej serii doświadczeń, zostaną omówione w jednej z ostatnich części tej pracy, zawierającej pogląd autora na przebieg procesu wypalania cementu portlandzkiego.



Rycina 9. Mieszanina Nr. 9.

Przechodząc do ogólnego charakteru opisywanych reakcji należy podkreślić, że przebiegają one prawie do końca w fazie stałej. W temperaturze, w której może zjawić się faza ciekła, ilość przereagowanych substancji przekracza 80%. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że reakcja prowadząca do utworzenia $2CaO \cdot SiO_2$, kończy się w temperaturze 1400°, podczas 30-minutowego ogrzewania, a więc o 730° niżej od temperatury topnienia tego związku, wynoszącej 2130°.

Reakcjami w fazie stałej autor zajmował się obszerniej w swej pracy, dotyczącej układu $CaO - Fe_2O_3$ ⁴⁹⁾ i dlatego tutaj kwestja ta zostanie poruszona pobieżnie. Wzory na

prędkość reakcji pomiędzy ciałami stałymi i na zależność prędkości reakcji od temperatury podane przez W. Jander'a i K. Fischbeck'a gdzie: y — procentowa przemiana, k — stała, t — czas, Q_A — ciepło rozluźnienia

$$y^2 = 2 k \cdot t \quad ; \quad \frac{d \ln k}{dT} = - \frac{Q_A}{RT^2}$$

siatki krystalicznej, wyprowadzone w założeniu, że reakcje w fazie stałej odbywają się dzięki dyfuzji substratów reakcji poprzez warstwę powstających produktów reakcji, dają się zastosować do reakcji powstawania krzemianów i glinianów wapnia, podobnie jak dla reakcji powstawania żelazinów wapnia. Wynika to z wykresów, podanych na

rycynie 10. Na wykresach tych przedstawione są wyniki doświadczeń w układzie współrzędnych $\lg k$ i $1/T^{50)}$, przyczem zamiast $\lg k$ przyjęto wielkość proporcjonalną \lg (procentowa przemiana)².

Na wykresach, przedstawiających przebieg reakcji pomiędzy $CaCO_3$

(czy też CaO) i Fe_2O_3 , SiO_2 i gliną następuje zupełnie wyraźne przecięcie się dwóch prostych w punkcie odpowiadającym temperaturze, w której znika węglan wapnia. W przypadku pozostałych mieszanin występowania dwóch przecinających się prostych niema.

Jeden ze sposobów wyjaśnienia faktu istnienia dwóch prostych zamiast jednej podał autor w poprzednio wspomnianej pracy nad układem $CaO - Fe_2O_3$. Można mianowicie przypuszczać, że w niższych temperaturach reakcja odbywa się pomiędzy węglanem wapnia i danym tlenkiem, w wyższych pomiędzy tlenkiem wapnia i drugim

⁴⁹⁾ J. Konarzewski. Roczniki Chem. II, 607 (1931).

⁵⁰⁾ patrz Roczniki Chem. II, 616 (1931).

TABLICA 14.

% rozłożonego węgla wapnia. Czas ogrzewania 30 minut.			
Temp.	700°	800°	900°
Czysty CaCO_3	1,0	9,0	46,0
2 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$	12,1	23,3	73,7
2 $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	13,8	25,7	74,4
2 $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,1	29,0	85,5

składnikiem mieszaniny. Przypuszczenie to potwierdzałoby podane w tabelicy 14 zestawienie strat na ciężarze podczas ogrzewania czystego węgla i mieszanin węgla wapnia z SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

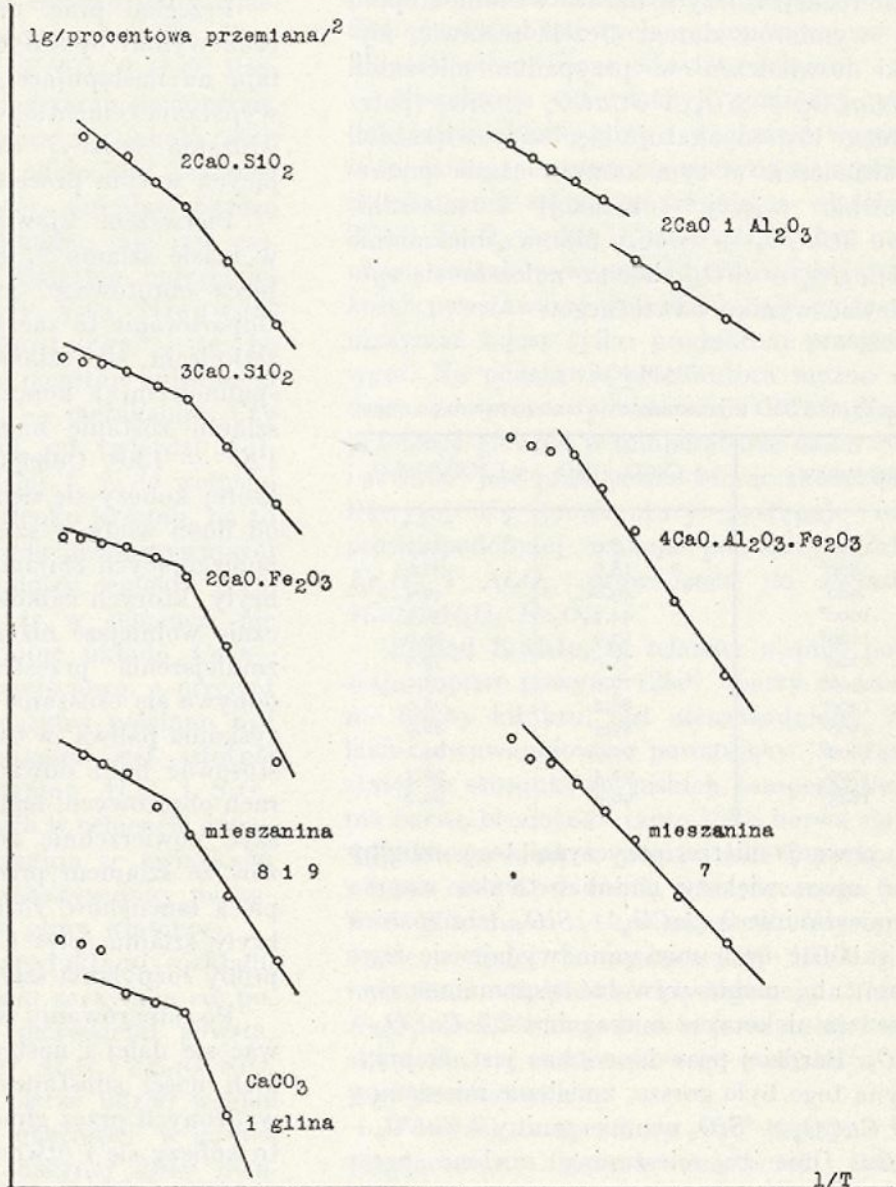
Rozkład węgla wapnia w mieszaninach z SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 odbywa się daleko prędzej, a więc bezpośrednia reakcja pomiędzy węglanem wapnia a temi tlenkami jest możliwa. Dalszem potwierdzeniem tego przypuszczenia są następujące doświadczenia.

Miesz. 2 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ogrzewano w temperaturze 840° w ciągu 30 minut w pierwszym doświadczeniu w strumieniu powietrza, w drugim — w strumieniu dwutlenku węgla, a więc w warunkach, w których rozkład węgla nie mógł się odbywać. Doświadczenia te dały następujące wyniki:

	Powietrze	CO_2
CaO w CaCO_3	67,0%	73,0%
CaO wolne	6,3%	—
CaO w krzemianach	26,7%	27,0%

Wyniki te wskazują również na możliwość istnienia bezpośredniej reakcji pomiędzy węglanem wapnia a pozostałymi składnikami mieszanin.

Istnienie dwóch typów reakcji, t. j. z udziałem węgla wapnia lub tlenku wapnia, nie jest jedyną przyczyną, która może powodować występowanie dwóch krzywych na wspomnianych wykresach. Przyczyną tą mogą być również zjawiska adsorpcji dwutlenku



Rycina 10.

węgla na powierzchniach, oddzielających reagujące fazy stałe. Adsorpcja ta musi zmniejszać się w miarę wzrostu temperatury, co z kolei powoduje zmianę warunków reakcji.

Wreszcie na końcu ogólnej charakterystyki omawianych reakcji należy zwrócić uwagę na bardzo wielki wpływ średnicy ziaren substancji reagujących na prędkość reakcji: Autor już w pracy nad powstawa-

niem żelazynów wapnia mógł wykazać, że zmielenie mieszaniny, pociągające za sobą zmniejszenie wielkości ziaren, a tem samym bardzo znaczne zwiększenie powierzchni zetknięcia, przyspiesza reakcję. Praca niniejsza dostarczyła jeszcze jednego dowodu, że prędkość reakcji zależy w bardzo wielkim stopniu od wymiarów ziaren: Jeżeli zestawić wyniki doświadczeń w przypadku mieszanin $2,7CaCO_3 + SiO_2$ i $3CaCO_3 + SiO_2$ (patrz tablicę 15), to okazuje się, że w większości doświadczeń w tym samym czasie przereagowało więcej substancji w mieszaninie $3CaCO_3 + SiO_2$, niż w mieszaninie $2,7CaCO_3 + SiO_2$, chociaż należało się spodziewać wyniku odwrotnego.

TABLICA 15.

% zawartość CaO w krzemianach; czas ogrzewania 30 minut.

Temperatura	2,7 $CaCO_3 + SiO_2$	3 $CaCO_3 + SiO_2$
700°	8,0	14,7
800°	13,6	28,6
900°	29,8	49,4
1000°	44,7	56,3
1100°	57,9	69,0
1200°	75,0	73,7
1300°	76,7	75,0
1400°	80,2	76,0
1500°	85,9	86,9
1600°	90,0	94,2
1700°	92,4	96,3
1825°	96,4	99,1

W pewnej mierze przyczyną tego mógłby być nieco większy nadmiar tlenu wapnia w mieszaninie $3CaCO_3 + SiO_2$, lecz różnica w składzie tych mieszanin wydaje się zbyt mała, aby mogła wywołać wspomniane różnice na niekorzyść mieszaniny $2,7CaCO_3 + SiO_2$. Bardziej prawdopodobne jest, że przyczyną tego było gorsze zmielenie mieszaniny $2,7CaCO_3 + SiO_2$ niż mieszaniny $3CaCO_3 + SiO_2$. Obie te mieszaniny mielono przez jednakowy okres czasu, lecz w pierwszym przypadku ilość mielonej substancji wynosiła 500 g, w drugim 150 g, przez co mieszanina $2,7CaCO_3 + SiO_2$ została nieco gorzej zmielona. Ta stosunkowo nieznaczna różnica w wielkości ziaren wystarczyła, aby zmniejszyć dość znacznie prędkość reakcji.

Kinetyka reakcyj, zachodzących w procesie wypalania cementu portlandzkiego jest zagadnieniem zbyt złożonym, aby na podstawie danych doświadczalnych tej pracy

można było obszerniej zajmować się tą kwestją. Bliższe opracowanie tego zagadnienia należy pozostawić do dalszego opracowania.

Przebieg procesu wypalania cementu portlandzkiego.

Przegląd prac, umieszczony na wstępie, oraz wyniki opisanych doświadczeń pozwalają na następujące przedstawienie procesu wypalania cementu portlandzkiego, z punktu widzenia reakcyj chemicznych, przebiegających w tym procesie:

Pierwszym zjawiskiem, jakie zachodzi w masie szlamu⁵¹⁾, gdy dostanie się on do pieca obrotowego, jest odparowanie wody. Odparowanie to zaczyna się natychmiast po zetknięciu się szlamu z gorącymi gazami spalinowymi i kończy się, gdy cała masa szlamu zostanie nagrzana do temperatury 120° — 130°. Odległość od wlotu pieca, na której kończy się uchodzenie wilgoci, zależy od ilości wody w szlamie oraz urządzeń zapobiegających zbijaniu się szlamu w większe bryły, których całkowite nagrzanie jest znacznie wolniejsze niż małych bryłek. W celu zmniejszenia przestrzeni pieca, w której odbywa się osuszanie szlamu, i lepszego wyzyskania paliwa, w ostatnich czasach zaczęto stosować bądź odwadnianie szlamu na filtrach obrotowych, bądź też starano się zwiększyć powierzchnię zetknięcia gorących gazów ze szlamem przez zawieszenie u wlotu pieca łańcuchów, rozbijających tworzące się bryły szlamu (piec Unax), a nawet robiono próby rozpylania szlamu.⁵²⁾

Po odparowaniu wody szlam może ogrzewać się dalej i następuje zwęglenie niewielkich ilości substancji organicznych, wprowadzonych przez glinę. Około 300° zwęglenie to kończy się i utworzony węgiel wypala się w miarę dalszego wzrostu temperatury. Proces ten nie odgrywa większej roli, podobnie jak i rozkład limonitów, syderytu i magnezytu, mogących występować w niewielkich ilościach w glinie. Rozkład tych związków zaczyna się około 400° i kończy jednocześnie

⁵¹⁾ Autor przedstawia przebieg procesu wypalania cementu portlandzkiego w najczęściej stosowanym dziś typie pieców, a mianowicie w piecu obrotowym, pracującym według metody mokrej. O ile cement przygotowuje się metodą suchą, pierwszym zjawiskiem jest usunięcie wilgoci.

⁵²⁾ Zement, 20, 142 (1931).

z rozkładem gliny właściwej. O ile część związków żelaza występuje w postaci żelaza dwuwartościowego, to po utlenieniu węgla następuje utlenienie ich na związki żelaza trójwartościowego.

Po usunięciu wody, następnym istotnie ważnym zjawiskiem jest rozkład gliny właściwej, t. j. najważniejszego składnika gliny, związku o wzorze $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$. Proces ten zaczyna się po nagraniu się substancji w piecu do temperatury około 450° i kończy w temperaturze około 750°. Przebieg rozkładu gliny właściwej, pomimo bardzo dużego znaczenia w ceramice, nie jest całkowicie wyjaśniony⁵³). Ostatnio najczęściej przyjmowane są poglądy Van Nieuwenburga⁵⁴) oraz Spangenberg⁵⁵), że po ogrzaniu gliny właściwej powstaje substancja o wzorze $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ — metakaolin. Czy tak jest istotnie, czy też, jak twierdzi Mellor⁵⁶), rozkład idzie dalej, t. j. do wolnego tlenku glinu i wolnego tlenku krzemu, na to dzisiaj brak jest naprawdę przekonującej odpowiedzi. Badania budowy cementu portlandzkiego stwierdziły, że w cemencie nie występują związki potrójne układu $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, nawet przejściowo, a przecież powstawanie takich związków powinno być ułatwione, jeżeli metakaolin jest istotnie związkiem, a nie mieszaniną Al_2O_3 i SiO_2 . Brak związków potrójnych w cemencie dowodzi, że Al_2O_3 i SiO_2 reagują ze związkami wapnia oddzielnie, co wskazywałoby na zupełny rozkład cząsteczki gliny właściwej.

Reakcje pomiędzy produktami rozkładu gliny a związkami wapnia zaczynają się powyżej 700°, przyczem pierwszymi powstającymi związkami są $CaO \cdot Al_2O_3$ i $2 CaO \cdot SiO_2$. Początkowo w reakcji bierze udział węglan wapnia, gdyż skutek obecności w gazach spalinowych w piecu znacznej ilości dwutlenku węgla — około 20% — rozkład węglanu wapnia zaczyna się dopiero około temperatury 800°. Powyżej tej temperatury coraz większy udział w reakcjach zaczyna odgrywać tlenek wapnia. W chwili, gdy koń-

czy się rozkład węglanu wapnia, co następuje po nagraniu się substancji w piecu do temperatury około 950°, mniej więcej połowa tlenku wapnia jest już związana ze składnikami gliny.

Wyraźny rozkład węglanu wapnia przypada, jak to można sądzić na podstawie badań pieców obrotowych, mniej więcej na $\frac{2}{3}$ długości pieca, licząc od wlotu szlamu.

Niezależnie od reakcji pomiędzy produktami rozkładu gliny i węglanem wapnia, w tej samej temperaturze zaczyna się szybkie powstawanie żelazynów wapnia, a właściwie $2CaO \cdot Fe_2O_3$, gdyż $CaO \cdot Fe_2O_3$ wobec nadmiaru związków wapnia i bardzo dużej prędkości powstawania żelazynów, nie może się utrzymać i jest tylko produktem przejściowym. Na podstawie prac autora można sądzić, że proces powstawania $2CaO \cdot Fe_2O_3$ przebiega głównie w temperaturze około 900° i w 1100° jest praktycznie biorąc skończony. Powyżej tej temperatury następuje najprawdopodobniej reakcja pomiędzy $2CaO \cdot Fe_2O_3$ i Al_2O_3 , prowadząca do związku $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

Pogląd Kühla, że żelazyny wapnia powstają dopiero powyżej 1250°, oparty na zmianie barwy klinkru, jest nieuzasadniony. Żelazyn dwuwapniowy, powstający w fazie stałej w stosunkowo niskich temperaturach ma barwę brunatną i jasno żółta barwa słabo wypalonego klinkru (poniżej 1250°) pochodzi właśnie od $2 CaO \cdot Fe_2O_3$, rozcieńczonego białymi glinianami i krzemianami. Występowanie ciemnej barwy powyżej 1250° jest wywołane częściową krystalizacją $2CaO \cdot Fe_2O_3$, zachodzącą jednak w fazie stałej drogą skupienia się cząsteczek tego związku a nie jego powstawaniem.

Powyżej temperatury 950° zaczyna się przyłączanie dalszych cząsteczek tlenku wapnia przez $CaO \cdot Al_2O_3$, powstają $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$.

Prędkość wszystkich wymienionych wyżej reakcji wzrasta znacznie w granicach temperatur 1100°—1200°.

Powstawanie $3CaO \cdot SiO_2$ zaczyna się również w tych granicach temperatur. Dowodzą tego doświadczenia z mieszaninami 6, 8 i 9 oraz z mieszaniną, zawierającą glinę. Powyżej 1200° jest związane więcej CaO , niż to odpowiada sumie związków typu $2 CaO \cdot X$,

⁵³) Literaturę tego zagadnienia podał autor w Przemysle Chem. 11, 732 (1927).

⁵⁴) C. J. van Nieuwenberg. Rec. trav. chim. 48, 27 (1929); Przemysł Chem. 13, 302 (1929).

⁵⁵) K. Spangenberg. Keram. Rundsch. 35, 321 (1927)

⁵⁶) J.W. Mellor i A. Scott. Trans. Ceram. Soc. England 23, 322 (1924). Przemysł Chem. 11, 534 (1927).

gdzie $X = SiO_2$, Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Rachunek ten nie jest dokładny, gdyż opiera się na założeniu, że w tej temperaturze każda cząsteczka SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 przyłączyła już po dwie cząsteczki CaO . Z doświadczeń z mieszaninami 1, 3, 4 i 5 wynika, że tak nie jest, że pewna część wolnego wapna pochodzi stąd, iż reakcje, prowadzące do powstawania związków typu $2CaO \cdot X$ nie są jeszcze w tej temperaturze zakończone. Początek powstawania $3CaO \cdot SiO_2$ leży zatem poniżej 1200° . Potwierdzają to doświadczenia z mieszaniną $3CaCO_3 + SiO_2$, w przypadku której $3CaO \cdot SiO_2$ powstaje już w temperaturze 1100° .

Na podstawie tych wyników nie można wątpić o istnieniu w cemencie portlandzkim $3CaO \cdot SiO_2$ i pogląd Janecke'go⁵⁷⁾, że związek ten nie istnieje należy uznać za błędny.

W temperaturze 1200° ilość substancyj, które przereagowały wynosi około 80%, przy czym powstawanie nowych związków poniżej tej temperatury odbywa się całkowicie w fazie stałej. Podczas dalszego ogrzewania następuje zakończenie procesu wypalania cementu, polegające na związaniu pozostałego wolnego wapna, głównie przez $2CaO \cdot SiO_2$. Proces ten zostaje znacznie ułatwiony na skutek zjawienia się fazy ciekłej. Pierwsze substancje ciekłe, jak stwierdził W. C. Hansen⁵⁸⁾, zjawiają się w temperaturze 1280° ; powstawanie ich jest wywołane obecnością związków magnezu i sodu. Większe ilości mas ciekłych tworzą się dopiero w 1300° — 1350° wskutek topienia się mieszaniny eutektycznej pomiędzy $2CaO \cdot SiO_2$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$ (1335°), $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ i $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (1335°) oraz CaO , $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ i $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (1345°).

Wypalenie klinkru kończy się w temperaturze nieco poniżej 1400° . Według jedynych pomiarów, ogłoszonych przez Nacken'a⁵⁹⁾, temperatura klinkru dochodzi do 1370° .

Ilość substancyj, które reagują podczas obecności fazy ciekłej, w porównaniu do ilości substancyj, które przereagowały w fazie stałej, jest stosunkowo mała i wynosi

około 20%. Zjawienie się fazy ciekłej przyspiesza bardzo znacznie koniec reakcyj, lecz nie jest, jak wykazały badania autora, warunkiem koniecznym do tego, aby reakcje doszły końca.

Dobrze wypalony klinkier zawiera $3CaO \cdot SiO_2$ (alit), $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ (belit), $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (celit)⁶⁰⁾, $3CaO \cdot Al_2O_3$ oraz niewielkie ilości związków, zawierających magnez, sód i potas. W przypadku dużych ilości związków żelaza w szlamie możliwe jest występowanie $2CaO \cdot Fe_2O_3$. Cement portlandzki teoretycznie nie powinien zawierać wolnego wapna. Cementy handlowe zawierają niewielkie ilości wolnego wapna. Jeżeli ilość wolnego wapna nie przekracza 1%, to nie wywiera ono szkodliwego wpływu na własności cementu⁶¹⁾.

Wolne wapno w cemencie może pozostać wskutek: 1) zbyt dużej ilości węgla wapnia w szlamie, 2) zbyt małego stopnia przemian szlamu, przez co reakcje przebiegają znacznie wolniej, 3) za niskiej temperatury wypalania, wobec czego reakcje nie doszły do końca, 4) wypalania w atmosferze redukującej, co, jak wykazał autor⁶²⁾, prowadzi do redukcji związków żelaza do żelaza metalicznego i usuwa ze składu szlamu jeden ze składników, wiążących wapno.

Wykonana praca doświadczalna pozwala określić lepiej, niż to było dotychczas, rolę tlenku glinu i tlenku żelaza w procesie wypalania cementu.

Tlenek glinu przyspiesza reakcje dopiero powyżej 1335° , t. j. dopiero wtedy, gdy na skutek obecności glinianów wapnia, zjawia się faza ciekła.

Tlenek żelaza przyspiesza proces wypalania nawet w tych temperaturach, w których niema jeszcze fazy ciekłej. Obecność samego tlenku żelazowego wystarcza, aby reakcje pomiędzy CaO i SiO_2 , w przypadku mieszanin o składzie cementu, mogły dojść do końca w temperaturach zbliżonych do temperatur wypalania cementu. Reakcje koń-

⁵⁷⁾ Według A. Guttman'a, część Fe_2O_3 w celicie może być zastąpiona przez Mn_2O_3 . Zement, 18, 500 (1929).

⁵⁸⁾ W. C. Hansen. Bur. Standards J. Research 4, 55 (1930).

⁶¹⁾ Zagadnienie wolnego wapna w cemencie portlandzkim zostało obszernie opracowane w pracy J. Konarzewskiego i W. Łukaszewicza, ogłoszonej w Przemysle Chem. 16, 62 (1932).

⁶²⁾ Roczniki Chemji 11, 607 (1931).

⁵⁹⁾ Patrz odsyłacz 25 na str. 170

czą się w tym przypadku w temperaturze 1500°.

Dodanie samego Al_2O_3 jest mniej skuteczne, temperatura końca reakcji wynosi 1550°. W przypadku obecności Al_2O_3 i Fe_2O_3 temperatura końca reakcji obniża się najwięcej i wynosi 1450°. Znaczne obniżenie temperatury końca reakcji w procesie wypalania cementu można osiągnąć jednak tylko w tym przypadku, gdy obok Al_2O_3 i Fe_2O_3 w szlamie są jeszcze niewielkie ilości związków magnezu, potasu i sodu.

Zakończenie.

Opisane badania wykazały, że zapomocą metody oznaczania wolnego wapna można badać przebieg procesu wypalania cementu z punktu widzenia prędkości poszczególnych reakcyj.

Pracę tę należy uważać jako wstępne badania w tej dziedzinie. Plan dalszych badań, według zamiarów autora, obejmuje, dokładne ustalenie wpływu wielkości ziaren substancyj reagujących, ustalenie wpływu związków magnezu, potasu, sodu i tytanu, zbadanie, czy istnieją inne substancje, któreby mogły przyspieszyć proces wypalania, zbadanie jaki jest wpływ ciśnienia na przebieg reakcyj w fazie stałej, zbadanie różnicy w przebiegu reakcyj podczas ogrzewania szlamu technicznego i mieszaniny o tym samym składzie chemicznym, lecz przygotowanej z chemicznie czystego węglanu wapnia i tlenków glinu, żelaza i t. d., zbadanie jak wpływa na własności cementu przebieg procesu, czy cement o tym samym składzie chemicznym, przygotowany na drodze tylko reakcyj w fazie stałej i przygotowany na drodze normalnej, t. j. z udziałem fazy ciekłej, będzie miał różne czy te same własności.

Wykonanie tych badań będzie tematem prac w czasie najbliższych lat w Laboratorium do Badania Cementu.

Na zakończenie autor pragnie wyrazić swe serdeczne podziękowanie p. prof. dr. J. Zawadzkiemu za życzliwe poparcie, udzie-

lane podczas wykonywania tej pracy oraz za pozwolenie skorzystania z części wyników pracy dyplomowej p. inż. Z. Sobieraja, oraz p. inż. Z. Sobierajowi za pomoc w wykonaniu części analiz w tych badaniach.

Streszczenie.

1. Opracowano przegląd prac, dotyczących budowy cementu portlandzkiego.

2. Opracowano przegląd prac, dotyczących przebiegu procesu wypalania cementu portlandzkiego.

3. Zbadano przebieg powstawania krzemianów, glinianów i żelazynów wapnia podczas ogrzewania mieszanin $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

4. Stwierdzono, że najprędzej przebiega reakcja w przypadku powstawania żelazynów, najwolniej w przypadku powstawania glinianów. Powstawanie krzemianów wapnia odbywa się wolniej niż powstawanie żelazynów, lecz znacznie prędzej niż glinianów.

5. Stwierdzono, iż obecność Al_2O_3 przyspiesza reakcję pomiędzy CaO i SiO_2 dopiero w tych temperaturach, w których występuje faza ciekła. Obecność Fe_2O_3 przyspiesza reakcję pomiędzy CaO i SiO_2 nawet wtedy, gdy odbywa się ona jeszcze w fazie stałej.

6. Opisano przebieg procesu wypalania cementu portlandzkiego.

Summary.

1. The literature concerning the composition of portland cement has been reviewed.

2. The literature concerning the burning of portland cement has been reviewed.

3. The process of formation of calcium silicates, aluminates and ferrites from mixtures of $CaCO_3$ and SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 has been investigated.

4. It was found that the velocity of reaction is greatest in the case of formation of calcium ferrites, and slowest in the case of formation of calcium aluminates. The reaction of formation of calcium silicates is slower than that of calcium ferrites but much quicker than that of calcium aluminates.

5. It was found that Al_2O_3 accelerates the reaction between CaO and SiO_2 only at temperatures where the liquid phase is present. Fe_2O_3 accelerates the reaction between CaO and SiO_2 at much lower temperatures where these substances react in the solid phase.

6. The process of burning portland cement has been described and discussed.

Wpływ glinianów i żelazynów wapnia na własności cementu portlandzkiego

Influence des aluminates et des ferrites de chaux sur les propriétés du ciment portland.

Dr. Inż. JERZY KONARZEWSKI

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej. Laboratorium do Badania Cementu z fundacji im. J., B. i R. Eigerów. Politechnika Warszawska.

Nadeszło 22 maja 1932.

Badania S. Nagai i K. Asaoka¹⁾ w dziedzinie cementów o dużej zawartości związków żelaza oraz prace autora nad przebiegiem reakcyj w procesie wypalania cementu portlandzkiego²⁾ wykazały, że tlenek żelaza może zastąpić tlenek glinu, jeżeli chodzi o doprowadzenie do końca procesu wypalania cementu.

Koniec reakcyj w przypadku mieszanin, zawierających tylko CaO , SiO_2 i Fe_2O_3 przypada w stosunkowo wysokiej temperaturze 1500°. Jest to spowodowane brakiem mieszanin eutektycznych w układzie $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3$.

W pracy³⁾ nad własnościami żelazynów wapnia autor wykazał, że związek $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ma własności hydrauliczne, aczkolwiek zachowuje się nieco odmiennie od cementu, a mianowicie nie wiąże w próbkach z piaskiem.

Ponieważ wspomniana praca nie rozstrzygnęła dostatecznie zagadnienia udziału związków żelaza w procesie wiązania cementu, postanowiono wykonać dalsze prace w tej dziedzinie.

Wprawdzie istnieją cementy techniczne, w których skład wchodzi zasadniczo tylko CaO , SiO_2 i Fe_2O_3 , lecz zawierają one pewną, aczkolwiek niewielką ilość związków glinu. Prace Endell'a⁴⁾ i Kühla⁵⁾, dotyczące poruszanej kwestji, dały wyniki rozbieżne, było więc celowe zbadać jeszcze raz, czy cementy, zawierające tylko CaO , SiO_2 i Fe_2O_3 , mają własności hydrauliczne, czy też, aby cement wiązał po zarobieniu z wodą, potrzebne są pewne aczkolwiek niewielkie ilości związków glinu.

W tym celu przygotowano cementy o składzie teoretycznym, podanym w tablicy I⁶⁾ Cement Nr. 4 o składzie $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

przygotowano z okazji tych badań, aby stwierdzić, czy związek ten posiada własności hydrauliczne. Cementy te przygotowano z chemicznie czystego $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 firmy „Kahlbaum”.

TABLICA I.

Cement	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Spółcz. hydraul.	Temp. wypalania
1	67,76	22,72	9,52	—	2,10	1550°
2	66,51	22,72	4,20	6,57	1,98	1380°
3	65,53	22,72	—	11,75	1,90	1450°
4	46,15	—	20,98	32,87	—	1380°
portlandzki	66,6	23,5	5,5	2,9	2,08	—

Cementy wypalano w piecu elektrycznym z prętów silitowych według metody opisanej przez autora w Rocznikach Chemji 11, 629 (1931). Czas ogrzewania wynosił jedną godzinę; temperatura wypalania jest podana w tablicy I.

Po wypaleniu cementy mielono w porcelanowym młynku kulowym tak, aby nie dały pozostałości na sicie 10 000. Do cementów 1, 2 i 3 dodano 3% gipsu. Skład badanych cementów nie różnił się od składu podanego w tablicy I o więcej niż o 0,5%. Zawartość wolnego wapnia w cementach wynosiła od 0,1 do 0,2%.

Podczas mielenia cementów stwierdzono, że cement niezawierający Fe_2O_3 jest nadzwyczaj twardy i przełom klinkru jest szklisty; cement ten miele się bardzo trudno. Cementy 2 i 3 są dość kruche, posiadają przełom ziarnisty i miały się łatwo, szczególnie cement 3.

Po zmieleniu cementów określono następujące własności: czas wiązania i stałość objętościową według PN/B — 201 oraz wytrzymałość mechaniczną według zmodyfikowanej metody „małych prób” Kühla¹⁾. Wy-

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. Japan. 33, 312 (1930).

²⁾ Przemysł Chem. 16, 165 (1932)

³⁾ Roczniki Chem., 11, 607 (1931).

⁴⁾ K. Endell, Protokoll, 42, 227 (1920).

⁵⁾ H. Kühl, Protokoll, 43, 109 (1921).

⁶⁾ Skład ten odpowiada składowi mieszanin, użytych przez autora do badania przebiegu procesu wypalania cementu. Przemysł Chem. 16, 165 (1932).

niki tych badań podają tablice 2 i 3. W tabeli 4 podano procentową zawartość związków, występujących w tych cementach, obliczoną według sposobu podanego przez R. H. Bogue'a⁸⁾. Dla porównania, w tablicach 3 i 4 podano dane, dotyczące normalnego cementu portlandzkiego, oraz związku $2CaO.Fe_2O_3$.

TABLICA 2.

Cement	Czas wiązania		Stołość objętościowa
	Początek	Koniec	
1	Zaraz po zarobieniu	—	Normalna
2	35 minut	4 godz. 25 min.	"
3	1 godz. 5 min.	3 „ 40 „	"
4	2 „ 50 „*)	3 „ „	"
norma dla cementu portlandz.	nie wcześniej niż po 40 min.	nie później niż po 10 godz.	

*) Związek $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ rozgrzewa się bardzo silnie podczas wiązania.

TABLICA 3.

Wytrzymałość na ściskanie czystego cementu w kg/cm^2 .
Wymiary próbek: wysokość 30 mm, średnica 30 mm.
Próbki przechowywano 1 dzień na powietrzu, pozostały czas pod wodą.

Cement	Po 3 dniach	Po 7 dniach	Po 28 dniach
1	402	480	376
2	1311	1060	1328
3	1191	1158	1640
4	645	818	1136
portlandzki	980	1075	1096
$2CaO.Fe_2O_3$	268	269	510

TABLICA 4.

Cement	1	2	3	4	Portlandzki
$3CaO.SiO_2$	39,5	60,3	60,3	—	48,5
$2CaO.SiO_2$	35,4	19,7	19,7	—	31,0
$3CaO.Al_2O_3$	25,1	—	—	—	10,7
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	—	20,0	—	100	8,8
$2CaO.Fe_2O_3$	—	—	20,0	—	—

Na podstawie powyższych wyników można wyciągnąć następujące wnioski.

Cement zawierający tylko CaO , SiO_2 i Al_2O_3 pomimo normalnego dodatku gipsu, wiąże tak szybko, że nie można z niego przygotować prawidłowych próbek. Przygotowu-

jąc próbki, prasuje się cement częściowo już związany i przez to otrzymuje się wyniki, które trudno uważać za odpowiadające istotnym własnościom tego cementu.

Cement 3, zawierający tylko CaO , SiO_2 i Fe_2O_3 posiada własności normalnego cementu portlandzkiego. A więc tlenek żelaza może zastąpić tlenek glinu nie tylko podczas procesu wypalania, ale i podczas procesu wiązania.

Cement 2, niezawierający glinianów wapnia, a tylko związek $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ma również własności normalnego cementu portlandzkiego.

Związek $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ wiąże po zarobieniu z wodą i daje wyższe wyniki dla prób wytrzymałościowych niż związek $2CaO.Fe_2O_3$.

Według pracy Haegermann'a i Quast'a⁹⁾ sam $3CaO.SiO_2$ posiada bardzo słabe własności hydrauliczne. Jeżeli tak jest istotnie, to rolę glinianów i żelazynów wapnia można by przedstawić w następujący sposób:

Oba te związki są potrzebne, aby ułatwić podczas wypalania cementu portlandzkiego powstawanie dużych ilości $3CaO.SiO_2$ w możliwie niskich temperaturach. W procesie wiązania cementu gliniany są czynnikiem, przyspieszającym ten proces i wywołującym duże zwiększenie własności hydraulicznych $3CaO.SiO_2$. Żelazyn wapnia $2CaO.Fe_2O_3$ działa nieco wolniej, lecz obecność jego wystarcza, aby wytrzymałość związanego cementu osiągnęła bardzo wysokie wartości.

Obecność związków żelaza w cemencie jest natomiast konieczna, aby cement nie wiązał zbyt szybko.

Praca ta podkreśla jeszcze raz wielkie znaczenie związków żelaza w cemencie portlandzkim, na co wielokrotnie zwracał uwagę H. Kühl, i może być dowodem, że opinia Goslich'a¹⁰⁾ „bez żelaza niema cementu portlandzkiego”, aczkolwiek brzmi może może nieco przesadnie, jest zupełnie uzasadniona.

Wyniki prac nad rolą związków żelaza w cemencie portlandzkim pozwalają przypuszczać, że w przyszłości związkom tym będzie poświęcona większa uwaga podczas produkcji cementu portlandzkiego. Jeżeli

⁷⁾ patrz Roczniki Chemji 11, 630 (1931).

⁸⁾ R. H. Bogue. Tonind. Ztg. 54, 349 (1930).

⁹⁾ Tonind. Ztg. 55, 1420 (1931).

¹⁰⁾ Zement 16, 446 (1927).

udałoby się znaleźć metody techniczne, pozwalające na dowolną zmianę zawartości związków żelaza w szlamie, to niewątpliwie na tej drodze dałoby się usunąć niejedną z trudności, które dziś napotyka produkcja cementu portlandzkiego.

Na zakończenie autor pragnie wyrazić swe podziękowanie p. prof. dr. J. Zawadzkiemu za życzliwe poparcie, udzielane podczas wykonywania tej pracy, oraz p. prof. dr. L. Karasińskiemu za pozwolenie wykonania badań wytrzymałościowych w Laboratorium Wytrzymałości Tworzyw Politechniki Warszawskiej.

Streszczenie

1. Przygotowano cement, zawierający tylko krzemiany i gliniany wapnia i cement,

zawierający tylko krzemiany i żelazin dwuwapniowy.

2. Stwierdzono, że gliniany wapnia przyspieszają znacznie proces wiązania cementu. Związki żelaza powodują, że cement wiąże znacznie wolniej.

3. Stwierdzono, że cement, zawierający tylko CaO , SiO_2 i Fe_2O_3 wiąże, jak normalny cement portlandzki i posiada po związaniu bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną.

SUMMARY.

1. Two cements were prepared: one containing only CaO , SiO_2 and Al_2O_3 , the other only CaO , SiO_2 and Fe_2O_3 .

2. It was found that calcium aluminates accelerate the setting of portland cement. Cement with iron compounds sets much more slowly than cement without iron compounds.

3. It was found that cement containing only CaO , SiO_2 and Fe_2O_3 sets as normal portland cement and possesses after setting high crushing strength.

Polytechnic School, Warszawa.

Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego VI.

Doświadczenia techniczne nad wpływem warunków fizycznych i składu mieszanin na jakość koksu

Études sur l'amélioration de la qualité du coke de la Haute Silesie VI.

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

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

Chemiczny Instytut Badawczy — Dział Węglowy.

Komunikat 50.

Nadeszło 28 stycznia 1932.

Badania laboratoryjne, obejmujące zarówno poznanie natury materiału, jak też optymalnych warunków prowadzenia pieca koksowniczego, nie mogły doprowadzić do zupełnej pewności, że możliwe jest uzyskanie podobnych wyników w skali technicznej. Mimo bowiem wysiłku z naszej strony, aby się jaknajbardziej zbliżyć do warunków technicznych, rozumieliśmy dobrze że nie możemy tego w zupełności osiągnąć stosując piec Wölblinga. Tak więc np. stosowana przez nas próba mechaniczna dawała wyniki zdaniem naszym zupełnie zgodne i porównywalne, jednakże otrzymywane liczby bezwzględnie często były znacznie wyższe od tych, które się otrzymują w próbie bębnowej koksu, wychodzącego z pieca koksowniczego. Dlatego też badania nasze zakończyliśmy serją doświadczeń wykonanych w dużej skali w piecach jednej z koksowni. Oczy-

wiście, że liczba doświadczeń musiała być w tym przypadku ograniczona ze względu na wywoływanie zakłócenia w biegu koksowni, dlatego też omawiając te próby, powoływać się będziemy często na wyniki badań półtechnicznych, mając na względzie, że mimo wszystko porównania te muszą być przyjmowane z pewnym zastrzeżeniem.

I. Wpływ temperatury koksowania na wytrzymałość mechaniczną koksu.

Badania nasze rozpoczęliśmy od poznania wpływu temperatury, oraz wynikających stąd prędkości ogrzewania węgla, na jakość otrzymywanego koksu.

Przypominamy, że w poprzedniej części naszej pracy, obejmującej doświadczenia półtechniczne, wykonaliśmy badania nad poznaniem zależności między jakością koksu, a

temperaturą komory pieca. W tej serii doświadczeń mogliśmy utrzymywać niejednakową prędkość początkowego ogrzewania. Dane te więc do pewnego stopnia wzajemnie się uzupełniają. Badania półtechniczne wykazały lepsze wyniki dla koksu, otrzymywanego w niższej temperaturze, o ile idzie o ilość rys i pęknięć w koksie, gorsze zaś na ścieralność. Jak wskazuje tablica II, to samo charakteryzują doświadczenia techniczne, gdzie niższa temperatura pieca wpłynęła na polepszenie jakości otrzymanego koksu, pogarszając jego ścieralność.

Poniżej podajemy charakterystykę użytego w koksowni materiału (tablica I).

TABLICA I.

Piec	Rodzaj węgla	Wilgoć	Początek ¹⁾	Próba koksowania		Liczba spiekania ²⁾
				koks ¹⁾	cz. lotne ¹⁾	
137	I					
140	„	12,42	6,03	68,45	31,55	35,86
138	„					

¹⁾ Liczone na substancję suszoną w 105°.

²⁾ Liczba spiekania oznaczona metodą B. Rogi.

Koksowanie wykonano, utrzymując w trzech różnych piecach systemu Müllera, przez cały czas niezmienną temperaturę w pierwszym piecu 800, w drugim 990 i w trzecim 1090°. Dzięki temu oczywiście ogrzewanie pieców w początku procesu odbywać się musiało z różnymi prędkościami.

Po skończonym koksowaniu wyciśnięto ładunek koksu z pieca na rampę, poczem celem pobrania odpowiedniej średniej próby, pozostawiono, po obaleniu koksu z obydwu stron stojący wycinek części ładunku i zgaszono ten stojący wycinek wodą. Tak otrzymany słupek koksu przenoszono na sita i sortowano na trzy frakcje: pierwszą powyżej 40 mm, drugą od 10—40 mm i trzecią poniżej 10 mm. Postępując w ten sposób

używano do badania koks zarówno ze spodu, ze środka i z górnej części pieca w należyłym stosunku.

Tablica II zawiera kolejno Nr. pieca w baterji, temperaturę stosowaną w piecu, czas trwania koksowania w godzinach. W dwu ostatnich kolumnach przytoczono wyniki opisanego wyżej sortowania oraz wytrzymałości mechanicznej w próbie bębnowej.

Z tablicy tej widzimy, że w niższej temperaturze końcowej koksowania, a więc w przypadku bardziej powolnego ogrzewania w stadium początkowym, otrzymujemy koks o większych kawałkach, mało łupliwy (mała ilość frakcji drugiej 40,6%), natomiast nieco bardziej ścieralny (wysoka wartość frakcji trzeciej 17,2%). W przypadku zastosowania wysokiej temperatury koksowania, a więc zarazem szybszego podnoszenia się temperatury w piecu, koks jest bardziej łupliwy (większy procent frakcji drugiej 56,3%, natomiast lepiej zlany, o małej ścieralności właściwej (10,8%).

Należy zaznaczyć, że w technice prowadzenie koksowania z dowolną szybkością ogrzewania nie jest łatwe do uskutecznienia. Składają się na to między innymi następujące czynniki): mniejsze lub większe przewodnictwo materiału ogniotrwałego, z którego zbudowano piece, 2) małe przewodnictwo węgla oraz szybkość posuwania się strefy plastycznej, 3) szerokość komór, 4) duża pojemność cieplna baterji i t. p.

W zrozumieniu konieczności szybszego ogrzewania węgla w czasie koksowania, co równocześnie zwiększa wydajność pieca, skracając wybitnie czas koksowania, zastosowano w miejsce starych szerokich komór o szerokości 500 mm, zbudowanych z ogniotrwałej cegły szamotowej, komory wąskie szerokości od 350 mm zbudowane z doskonałego

TABLICA II.

koksowanie węgla w temperaturze 800, 990 i 1090°

I Lp.	II Nazwa węgla	III Warunki koksowania			IV Badania koksu					
		Nr. pieca	Temp. pieca	Czas w godz.	Charakterystyka koksu po wyładowaniu (Fracjonowanie)			Próba bębnowa		
					> 40 mm	10—40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10—40 mm	< 10 mm
1	Węgiel I	137	800°	48	87,2	8,2	4,6	42,2	40,6	17,2
2	„	140	990°	46 ¹⁵	85,3	11,4	3,3	31,6	56,3	12,1
3	„	138	1090°	45	94,5	3,8	1,7	36,2	53,0	10,8

materiału ogniotrwałego o dużym przewodnictwie.

Zmiany te i zastosowanie wysokiej temperatury pozwalają na prowadzenie t. zw. gorącego biegu pieca. Ze zmniejszeniem szerokości komór nie można iść zbyt daleko, ponieważ w tym przypadku otrzymuje się koks coraz drobniejszy, zmniejsza się wydajność pieca, a poza to zachodzą duże trudności w razie koniecznej naprawy pieca. Poza to gorący bieg pieca ma pewien szkodliwy wpływ na ilość i jakość niektórych produktów ubocznych. Zagadnienie zwiększenia prędkości przejścia węgla przez stan plastyczny przy zachowaniu obecnej konstrukcji pieców koksowniczych może znaleźć częściowo przynajmniej inne rozwiązanie. Do tematu tego wrócimy w dalszej części naszej pracy.

II. Ogrzewanie w dwu stadjach.

Jak to stwierdziliśmy już w poprzednich artykułach (2, 5), na słabą wytrzymałość mechaniczną koksu otrzymanego z węgla gazowego, wpływa w dużej mierze mała wytrzymałość termiczna bituminów z jednej strony, z drugiej zaś duża ilość lotnych części, wydzielających się z zestalonej masy koksu.

Nasuwa to pytanie, czy szybkie ogrzewanie do stanu plastycznego i następne wolne odgazowanie, kiedy masa koksu się zestala, nie doprowadzi do lepszego stopienia bituminów w pierwszym stadjum i nie usunie szkodliwych rys i pęknięć, tworzonych przez wydobywające się gazy w stadjum końcowym i nie polepszy w ten sposób jakości koksu.

Koksowanie w dwu stadjach wykonaliśmy dla dwu rodzajów węgla I i II. Charakterystykę użytych węgla podaje tablica III.

TABLICA III.

Piec	Data załad. węgla	Rodzaj węgla	Wilgoć	Popiół ¹⁾	Próba koksow.		Liczba spiek. ²⁾
					koks ¹⁾	cz. lot. ¹⁾	
140	30/4	I	14,50	6,06	69,72	30,28	33,20
137	4/5	"	"	"	"	"	"
139	2/5	II	13,75	6,76	67,81	32,19	49,54
139	4/5	"	"	"	"	"	"

¹⁾ Liczone na substancję suchą w 105°C.

²⁾ Oznaczona metodą B, Rogi.

Przeprowadziliśmy najpierw we wspomnianych uprzednio piecach Müllera jedno koksowanie normalne dla każdego z tych węgla, w warunkach zwykle w koksowni stosowanych, z zachowaniem stałej temperatury komór przez cały czas procesu koksowania. Otrzymamy koks poddaliśmy rozsortowaniu i próbie wytrzymałości na ścieranie. Wyniki wytrzymałości mechanicznej podano w tablicy IV. Koksowanie w dwu stadjach przeprowadziliśmy na skalę techniczną w ten sposób, że ściany pieca ogrzewano do możliwie wysokiej temperatury 1000°. Po około 16 *godz* obniżano temperaturę komory do 800°. W tej temperaturze węgiel pozostawał około 28 *godz* i wreszcie celem ostatecznego wygazowania na kilka ostatnich godzin podnoszono temperaturę z powrotem ponad 1000°. Z wyciśniętego ładunku dokonano rozsortowania średniej próby, a następnie przeprowadzono próbę bębnową koksu. Otrzymane wyniki, jak też i warunki fizyczne koksowania podane są w tablicy IV.

W jednym i w drugim przypadku, a więc zarówno dla węgla I jak też i II uzyskano pewną poprawę jakości koksu (kolumna VII i VIII tablicy IV). Widzimy jednak, że dla koksu z węgla I poprawa wytrzymałości mechanicznej jest znaczna, frakcja (powyżej 40 mm) wzrasta z 87% na 94%, ilość koksu

TABL I C A IV.
Koksowanie w dwóch stadjach.

I Lp.	II Nazwa węgla	III Warunki koksowania			VII B a d a n i a k o k s u					
		Piec	Temperament	Czas koksowania w godz.	Charakterystyka koksu po wyładowaniu. Frakcjonowanie			Próba bębnowa		
					> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm
1	I	140	900°	46	87,3	8,4	4,3	31,6	49,2	19,2
2		137	1000/810°	16/28/4	94,4	3,7	1,9	37,2	49,0	13,8
3	II	139	1080°	45/20	95,6	3,4	1,0	46,5	47,4	6,1
4		139	1060°/870°	16/28/4	95,1	3,9	1,0	48,4	46,6	4,0

użytkowego. Frakcja powyżej 40 mm po próbie bębnowej wzrasta z 32% do 37%, ścieralność właściwa (frakcja poniżej 10 mm) maleje z 19,2% do 13,8%). Natomiast nie w takim stopniu zachodzi polepszenie jakości koksu przez ogrzewanie w dwóch stadjach przy koksowaniu z natury lepiej koksującego się węgla II.

Z tych nielicznych doświadczeń technicznych nad zastosowaniem różnych temperatur końcowych koksowania, jak też t. zw. ogrzewania w dwóch stadjach wynika, że dążąc do poprawy koksu górnośląskiego, należy czynnik sposobu ogrzewania wziąć w rachubę i to tembardziej, z im gorszym materiałem wyjściowym ma się do czynienia. Trzeba bowiem zaznaczyć, że wpływ czynników fizycznych jest o wiele większy w przypadku używania do fabrykacji koksu materiału gorszego, jakim są węgle gazowe spiekające, niż w przypadku stosowania typowych węgla koksowniczych.

III. Wpływ dodatku półkoksu.

Już badania półtechniczne nasze i innych autorów wykazały, że w wielu przypadkach dodatek półkoksu do mieszaniny koksowniczej wpływa dodatnio na poprawę jakości koksu. Dodatek półkoksu zasługuje na szczególną uwagę ze względów zarówno teoretycznych jak też i stosowania go z dobrym skutkiem w technice (Koksowania Heinitz, Zagłębie Saar).

Jeżeli chodzi o węgle górnośląskie, wyniki prac Bönnemana, Dörflingera i Hoffmana wykazały znaczną poprawę jakości koksu, otrzymanego z tego węgla przez dodatek półkoksu. Mimo dodatnich wyników prób, wykonanych nawet w dużej skali, zostały one z niewiadomych przyczyn zaniechane. Prawdopodobnie zdecydowały tutaj wysokie koszty instalacji do półkoksowania, lub też niemożność korzystnego użytkowania wszystkich produktów ubocznych i stąd wpływająca nierentowność procesu. Okazało się jednak, że trudności nie są takie istotne, ponieważ w Zagłębiu Saar w koksowni Heinitz dodatek półkoksu znalazł duże zastosowanie techniczne.

Podamy tutaj pokrótce opis tej instalacji oraz parę liczb, charakteryzujących

poprawę wytrzymałości mechanicznej koksu. Do otrzymania półkoksu stosuje się instalację typu „Salerni”. Jako materiału wyjściowego do wyrobu półkoksu używa się miału węgla niekoksującego o rozdrobnieniu 0—2 mm, który mieszany ze szlamem węgla od 0—1 mm posiada następujący skład: 33% lotnych części, 9% popiołu, 17% wody.

Półkoks wychodzący z pieca miesza się w ilości 13% z węglem koksowniczym, poczem całą mieszaninę rozdrabnia się w dezintegratorze. Ponieważ w tem stadjum procesu mieszanina zawiera około 5% wody, uzupełnia się zawartość wody do 9% i ładuje do pieców koksowniczych po uprzednim ubiciu w maszynach do ubijania. W koksowni „Heinitz” pracuje się na czterech piecach typu „Salerni”, piąty służy jako rezerwowo. Cztery piece przerabiają 135 tonn węgla na dobę, dając w rezultacie 95—98 t półkoksu, gazu (7,200 kal/m³) oraz 8,5 t prasmoty (t. j. 6,24% na ilość użytego węgla. Półkoks i gaz zużywa się całkowicie na miejscu, smołę zakupuje B. A. S. F. po cenie 600 fr/t¹). Pewną trudność stanowi porywanie pyłu, częściowo usuniętego w instalacji „Salerni”, przez zastosowanie skrzynek odpylających. Należy podkreślić, że poprawa koksu przez dodatek półkoksu jest bardzo znaczna. Próba bębnowa według francuskiej metody (bęben z kulami) wykazuje dla koksu zwykłego 35% powyżej 10 mm, dla t. zw. „specjalnego koksu” z dodatkiem 13% półkoksu 67% powyżej 10 mm. Czas koksowania skraca się przez dodatek 13% półkoksu z 24 na 20 h.

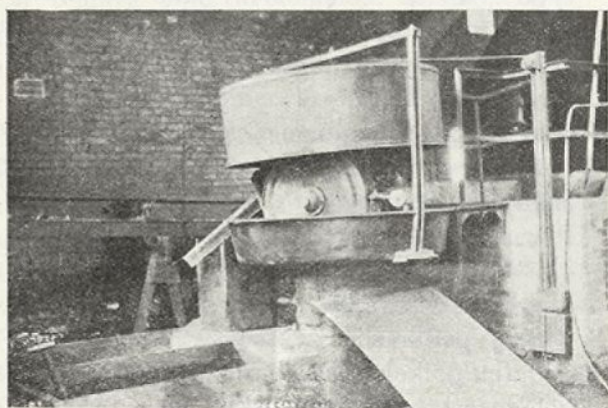
Teoretyczne uzasadnienie poprawy koksu przez dodatek półkoksu leży zdaniem innych autorów i naszym w jego wpływie odchudzającym materiał, zawierający zbyt wiele lotnych części. Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej i półtechnicznej wykazały: 1) że tylko specjalny, sporządzony półkoks w temperaturze niższej od 500° daje dobre wyniki, im temperatura jest wyższa od 500°, tem bardziej półkoks pogarsza materiał końcowy, 2) Rodzaj węgla, z którego półkoks był otrzymany niema zbyt dużego wpływu na jakość produktu, 3) Dodatek półkoksu może dojść do 20% na wagę węgla, umożliwiając tem samem użytkowanie w kok-

¹) Dane z roku 1929.

sownictwie dość dużej ilości materiału zupełnie niekoksującego.

Wobec braku na miejscu w koksowni instalacji do półkoksowania, byliśmy zmuszeni produkt ten otrzymywać w piecach koksowniczych jednej z koksowni. Otrzymany w tych warunkach półkoks nie był niestety dość jednorodny, ponieważ trudno jest, z jednej strony utrzymywać w piecu koksowniczym stałą temperaturę poniżej 550° , z drugiej zaś strony wskutek złego przewodnictwa węgla i niemożności zastosowania mieszania, otrzymuje się półkoks przy ścianach w temperaturze znacznie wyższej niż w środku pieca.

Półkoksowaniu poddano węgiel niekoksujący (groszek). Ten węgiel niekoksujący



Rycina 2.

dowożono wózkami i zasypywano przez otwory górne pieców koksowniczych po stronie koksowej w ilości około 3 t. Ładowano w ten

sposób tylko pół pieca, aby uniknąć trudności przy wyciskaniu. Przez cały czas trwania półkoksowania utrzymywano w miarę możliwości temperaturę pieców około 600° . Po

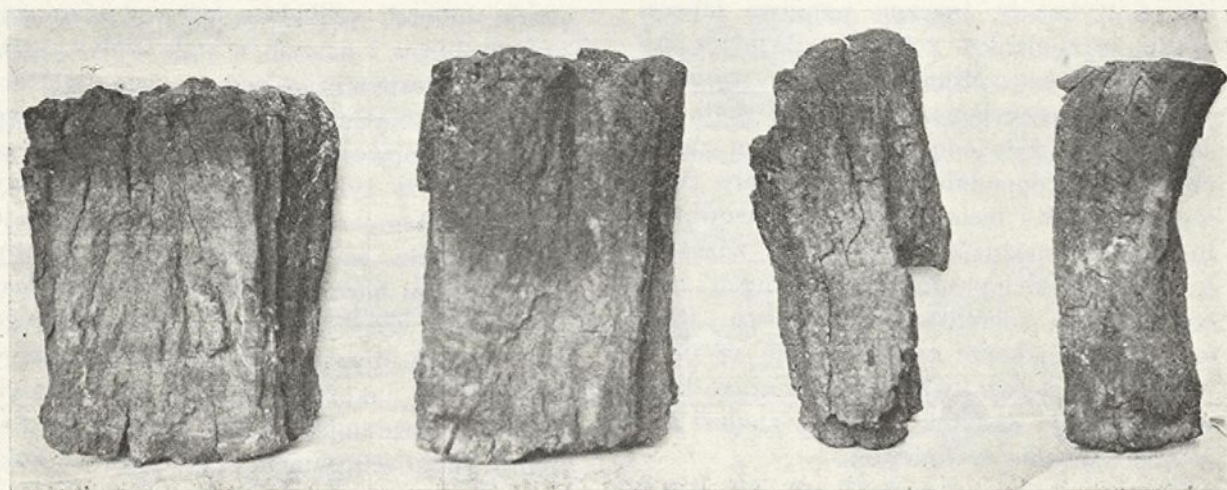


Rycina 1.

48 godz wyciskano z pieca miął półkoksowy i gaszono go wodą. Fotografia (rycina 1) przedstawia półkoks wyciśnięty z pieca i zgaszony wodą; druga fotografia (rycina 2) przedstawia gniotownik, w którym miął półkoksowy został rozdrobniony.

Miał ten przesiewano tak, aby otrzymać ziarno od 0—7 mm. Gotowy miął półkoksowy o 0—7 mm mieszano w różnych stosunkach z węglem, zarówno jak też z mieszaniną węgla II i I (75 : 25). Mieszanie odbywało się łopatami. Po możliwie dokładnem ręcznem wymieszanu, ładowano mieszaninę do komórów sposób normalny i poddawano koksowaniu w warunkach stosowanych stale w koksowni.

Tablica V podaje charakterystykę martażu wyjściowego, a więc zarówno dane



Rycina 3.

TABLICA V.

Charakterystyka użytego materiału.

Lp.	Data załad.	Rodzaj materiału użytego do koksov	Wilgoć	Popiół	Próba koks.		Liczba spiek. ²
					koks ¹	cz. lot. ¹	
1	4.V	Węgiel I	14.75	6.73	68.86	31.14	37.72
2		Półkoksu z węgla niekoksującego	15.50	9.39	95.08	4.92	0.0
3		Węgiel I koksujący + 15 ⁰ / ₀ półkoksu z węgla niekok.	15.00	7.43	72.74	27.26	—

1) Liczono na substancję suszoną 105⁰

2) Oznaczona metodą B. Rogi.

tyczące się węgla koksowniczego, półkoksu z węgla niekoksującego, jak też mieszaniny węgla z tym półkoksem.

Koks, otrzymany z węgla koksowniczego I z dodatkiem półkoksu po wyciśnięciu na rampę poddano jak poprzednio rozfrakcjonowaniu średniej próby, poczem zbadano wytrzymałość mechaniczną frakcji koksu o wielkości kawałków powyżej 40 mm. Załączona tablica VI podaje warunki otrzymania koksu, wyniki zastosowania oraz wyniki próby bębnowej dla normalnego koksu (I) i dla tegoż węgla z dodatkiem półkoksu (II).

Jak widać z załączonej fotografii, otrzymano z węgla koksującego I z dodatkiem półkoksu koks mniej porysowany w dużych kawałkach (rycina 3, dwa koksy z lewej strony).

Liczby podane w tablicy VI świadczą natomiast o dużej ścieralności właściwej tego koksu (23,1%). Przyczyną ścieralności jest to, że półkoksu, jak świadczy niska ilość lotnych części (4,92%) otrzymano w zbyt wysokiej temperaturze. Do celów koksowniczych zawartość lotnych części w półkoksie nie może spaść poniżej 17%.

Koksowanie węgla II z dodatkiem półkoksu.

Podobne doświadczenia przeprowadzono z węglem koksowniczym II. W opisany wyżej sposób mieszano węgiel II z 10%-ma oraz 15%-mi półkoksu, otrzymanego z węgla niekoksującego w niższej temperaturze niż poprzednio. Charakterystykę użytych do koksowania materiałów podano w tablicy VII.

TABLICA VII.

Lp.	Data naład. węgla	Piec	Rodzaj materiału użytego do koksov.	Wilgoć	Popiół	Próba koks.		Liczba spiek. ²
						koks ¹	cz. lot. ¹	
1	7.V	141	Węgiel koksujący	12.15	7.73	68.85	31.15	51.42
2			„Półkoksu z węgla niekoksującego	8.45	10.23	83.83	16.17	0.0
3	6.V	141	„Mieszanina; węgla koks II - 10 ⁰ / ₀ półkoksu z węgla niekok.	11.50	7.74	70.96	29.04	—
4			„Mieszanina; węgla koks. II 15 ⁰ / ₀ półkoksu z węgla niekoksu.	10.79	7.92	71.99	28.01	—

1) Liczone na substancję suszoną w 105⁰

2) Liczba spiekania oznaczona metodą B. Rogi.

Otrzymaną mieszaninę ładowano do pieców w sposób normalny, z ubijaniem w maszynie do ubijania, poddawano koksowaniu w zwykle używanych warunkach. Po skończonym koksowaniu ładunek wyciskano na rampę, pobierano średnią próbę koksu przez frakcjonowanie stojącego słupka koksu i poddawano frakcję powyżej 40 mm próbie bębnowej. Tablica VIII podaje warunki koksowania i zestawienie otrzymanych wyników.

Jak wynika z tablicy VIII (kolumna VIII) dodatek półkoksu wpływa bardzo dodatnio na wytrzymałość mechaniczną koksu, o czym

TABLICA VI.

Koksowanie węgla z półkoksem.

Lp.	Data wyciśnięcia koksu	Warunki koksowania			Rodzaj użytego materiału do koksov.	Frakcjonowanie			Próba bębnowa		
		Piec	Temperat. komory	Czas trwania w godz.		> 40 mm	10 - 40mm	< 10 mm	> 40 mm	10 - 40mm	< 10 mm
1	3.5	138	1050 ⁰	44 ²⁰	Węgiel I	87,22	8,23	4,55	31,5	54,3	14,2
2	6.5	140	1060 ⁰	45	Węgiel I + 15 ⁰ / ₀ półkoksu z węgla niekoksu.	93,5	1,2	5,3	36,0	40,9	23,1

TABLICA VIII
Koksowanie węgla z dodatkiem półkoku.

I	II	III	IV	V	VI	VII			VIII		
						Frakcjonowanie			Próba bębnowa		
						> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm
L. p.	Data wycięcia koku	Piec	Temperat.	Czas trwania w godz.	Rodzaj materiału użytego do koks.						
1	4.V.	139	1080 ⁰	42 ⁴⁵	Węgiel II	95,6	3,4	1,0	46,5	47,4	6,1
2	9.V.	141	1033 ⁰	43	Węgiel II + + 10 ⁰ /10 półkoku	95,8	3,0	1,2	56,2	37,1	6,7
3	9.V.	140	1020 ⁰	47	Węgiel II + + 15 ⁰ /10 półkoku	93,9	4,2	1,9	51,3	40,8	7,9

świadczy wzrost frakcji koku powyżej 40 mm z 45—56%. Zwiększenie natomiast dodatku półkoku do 15% obniżyło, w naszym przypadku jakość otrzymanego materiału.

Dla porównania koku normalnie otrzymanego z węgla II i koku z węgla II z dodatkiem półkoku, podajemy fotografię tych koków po wyjściu z pieca i zgaszeniu wodą. Różnica jest bardzo istotna i rzucająca się w oczy na korzyść koku, otrzymanego z węgla z dodatkiem półkoku (ryciny 4 i 5).

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że i w tym ostatnim przypadku półkoku nie był odpowiedni i dostatecznie jednorodny. Właściwe próby koksowania z dodatkiem półkoku będą mogły być przeprowadzone po otrzymaniu przez nas w piecu obrotowym

w Chemicznym Instytucie Badawczym odpowiedniej ilości właściwego półkoku.

Ostatnio przeprowadziliśmy w jednej z koksowni na Górnym Śląsku badania nad wpływem na jakość koku dodatku węgla bardzo słabo spiekającego, do używanego w tej koksowni węgla gazowego spiekającego. Tablica IX podaje liczby, charakteryzujące węgle użyte do prób.

TABLICA IX.

Rodzaj węgla	Wilgoć	Popiół	Części lotne	Liczba spiekania
W. P.	4,6	5,56	33,2	25,0
E. K.	3,5	5,68	35,2	12,5

Opisane węgle mieszano w różnych stosunkach ilościowych; wychodząc ze 100%

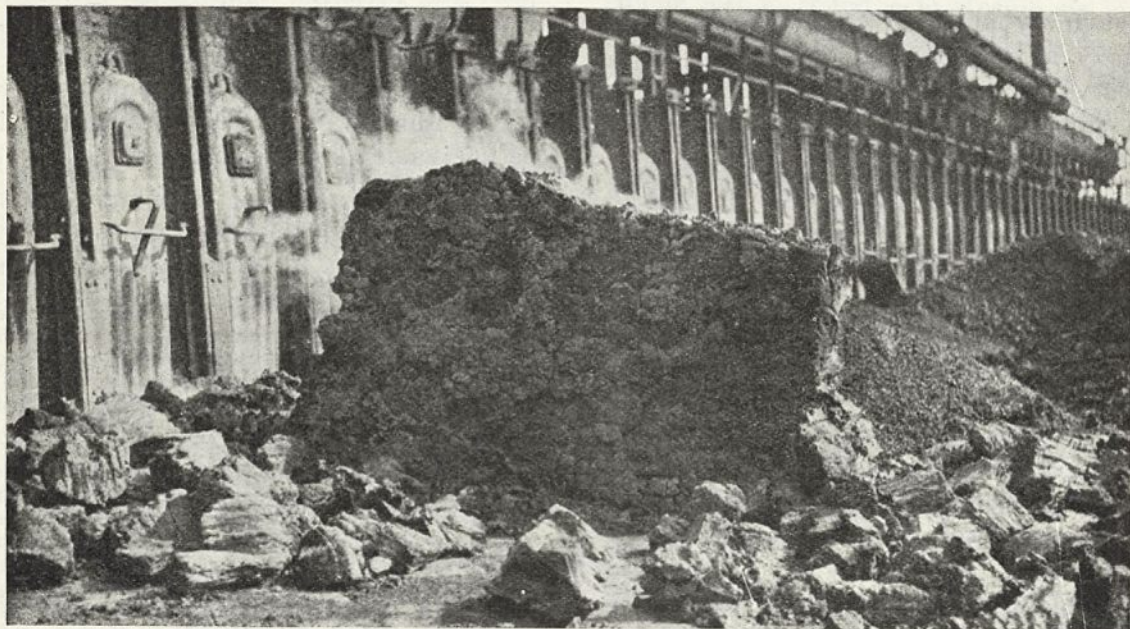


Rycina 4.

węgla WP dodawano kolejno węgla EK, zwiększając stopniowo jego ilość co 5%, tak że w końcowej mieszance ilość tego dodatku wynosiła 30%. Mieszanki poddawano koksowaniu w piecach systemu Dr. Otto o 430 mm szerokości komór. Na załączonym wykresie (ryc. 6) przedstawiono otrzy-

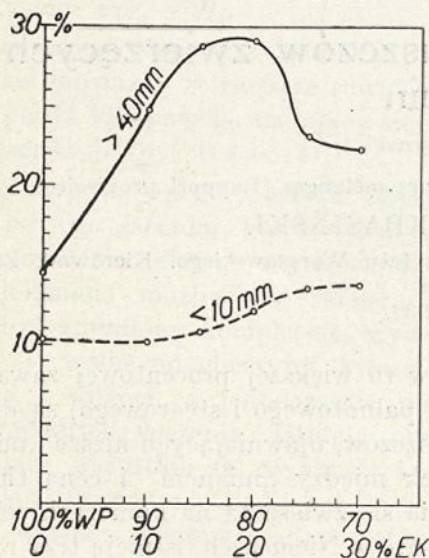
nowej, krzywa przerywana — ścieralność, czyli ilość mialu poniżej 10 mm, powstałego po próbie bębnowej.

Okazuje się, że w niektórych przypadkach dodatek węgla słabo spiekającego polepsza znacznie wytrzymałość koksu. Optymalne warunki poprawy koksu z węgla PW



Rycina 5.

mane wyniki doświadczeń, przyczem na osi rzędnych odczytano liczbę wytrzymałości mechanicznej koksu, na osi odczytanych skład poszczególnych mieszanin. Krzywa ciągła wyobraża twardość koksu, czyli ilość kawałków powyżej 40 mm, pozostałych po próbie bęb-



Rycina 6.

uzyskano przy zawartościach węgla KE od 15—20%. Większy dodatek węgla KE obniża wytrzymałość mechaniczną koksu.

W opisanym wyżej przypadku, stosowaliśmy jako dodatek do węgla spiekającego PW słabo koksujący węgiel KE, świeżo wydobyty z pokładu. Dodatni efekt uzyskaliśmy również w przypadku zastosowania węgla zwietrzałego S. Miał ten leżał przez czas dłuższy (około kilku miesięcy) na zwale, przez co uległ znacznie utlenieniu. Ten to węgiel zwietrzały dodaliśmy w ilości 15% do badanych węgla spiekających WP oraz MK. W obydwu przypadkach nastąpiło wydatne polepszenie jakości koksu, jeżeli zważymy, że ilość kawałków powyżej 40 mm, pozostałych po próbie bębnowej, z 16% dla koksu z samego węgla WP, wzrosła do 31% dla węgla WP z dodatkiem 15% węgla S ze zwalu.

Analogicznie dla węgla MK wytrzymałość wzrosła z 37% na 45% kawałków powyżej 40 mm. Dalsze badania nad teore-

tycznym uzasadnieniem tych zjawisk są w toku.

Reasumując wyniki otrzymane w skali technicznej, można je streścić następująco:

1) przy ogrzewaniu powolnym, a więc przy niskiej temperaturze koksowania otrzymuje się koks w dużych kawałach, mniej porysowany, natomiast łatwo ścieralny. Ze wzrostem szybkości ogrzewania, co ma miejsce przy nagraniu pieca do wysokiej temperatury początkowej, ścieralność maleje, koks jest dobrze zlany, jednakże łupliwy i w małych kawałkach.

2) Ogrzewanie w dwu stadiach wpływa dodatnio na jakość koksu zwłaszcza koksu otrzymanego z węgla gorszego. Jak wynika z naszych doświadczeń, ogrzewanie takie niema natomiast dużego wpływu na poprawę własności mechanicznych koksu z węgla dobrze spiekającego.

3) Dodatek półkoksu do węgla przed koksowaniem wpływa bardzo korzystnie na poprawę jakości tego koksu, o czym świadczy dość znaczny wzrost wytrzymałości mechanicznej koksu.

4) Do koksowania musi być użyty półkoks o zupełnie określonych warunkach fizycznych.

5) Dodatek węgla niekoksującego wpływa w pewnych wypadkach dodatnio na jakość otrzymywanego koksu.

Czujemy się w miłym obowiązku złożyć

w tym miejscu podziękowanie Generalnej Dyrekcji Rybnickiego Gwarectwa Węglowego za umożliwienie nam wykonania tej pracy oraz wszystkim innym, którzy ułatwili nam nasze zadanie dzięki nadesłaniu większych prób węgla.

Składamy również podziękowanie Panu Inż. Gürtlerowi, Dyrektorowi Koksowni „Emma” oraz PP, St. Dyrektorowi Inż. T. Stadnikiewiczowi i Dyrektorowi Dr. W. Meynowi z Koksowni Wolfgang za życzliwe ustosunkowanie się do naszych doświadczeń na miejscu w koksowniach.

RÉSUMÉ.

On peut résumer les résultats obtenus à l'échelle technique de la manière suivante:

1) Lorsqu'on chauffe lentement, donc lorsque la température de la cokéfaction est basse, on obtient le coke en grands morceaux, moins lézardé, mais s'usant facilement. Si l'on chauffe plus rapidement, ce qui a lieu lorsque le four a été chauffé à une température initiale élevée, le coke obtenu s'use moins, il est bien coulé, mais il est fissile et on l'obtient en petits morceaux.

2) Une chauffe à deux stades a une bonne influence sur la qualité du coke, surtout lorsque celui-ci est obtenu au moyen de charbon de qualité inférieure. Nos expériences montrent cependant qu'une telle chauffe n'a pas d'influence prononcée sur l'amélioration des propriétés mécaniques du coke obtenu avec du charbon qui s'agglutine bien.

3) Une addition de demi-coke au charbon avant la cokéfaction est fort avantageuse pour l'amélioration de la qualité du coke; l'augmentation considérable de la fraction dépassant 40mm le prouve.

4) Pour la cokéfaction il faut employer un demi-coke, ayant des propriétés physiques parfaitement définies.

5) Quelquefois la qualité du coke se laisse améliorer en ajoutant au charbon cokéfiant de la houille gazeuse non-cokéfiant.

Oznaczenie „miana“ stałych tłuszczów zwierzęcych i ich mieszanin

(Sprawozdanie tymczasowe).

Détermination du „titre“ des graisses solides et de leurs mélanges (Rapport provisoire)

ADAM KOSS i MARCELI OKRASIŃSKI.

Zakład Technologji Chemicznej Środków Lecznicych Uniwersytetu Warszawskiego. Kierownik Zakładu prof. inż. Adam Koss.

Nadeszło 30 czerwca 1932.

Z pośród wielu charakterystycznych cech tłuszczów, tak zwane „miano”, czyli temperatura krzepnięcia wolnych kwasów tłuszczowych, zasługuje w technice na szczególną uwagę zarówno przy odróżnianiu badanego tłuszczu od innych, jak i przy jego ocenie: tłuszcze o wyższym punkcie krzepnięcia

kwasy (o większej procentowej zawartości kwasu palmitowego i stearowego) są droższe od tłuszczów, ujawniających niższe „miano”. Związek między „mianem” i ceną tłuszczu ujawnia się zwłaszcza na komorach celnych, gdzie, np. w Niemczech, istnieją trzy rodzaje stawek celnych na tłuszcze, które w zależ-

ności od punktu krzepnięcia dzielą się na: smalec (poniżej 30°), lój (od 30° do 45°) i matherjał przydatny do przeróbki na świece (powyżej 45°). Wyjątek jest dopuszczalny dla loju prasowanego, który, pomimo wysokiego punktu krzepnięcia, dochodzącego nawet do 50° , może być uważany za lój pod warunkiem zawierania najwyżej 5% wolnych kwasów tłuszczowych.

Tłuszcze, aczkolwiek nie są indywidualnymi chemicznymi, przy krzepnięciu zachowują się podobnie do tych ostatnich, to znaczy, w temperaturze krzepnięcia wydzielają ciepło utajone topnienia; przytem zaobserwowano trzy kategorie zjawiska, jak wskazuje rysunek 1:

a) temperatura obniża się do punktu A_1 , utrzymuje się przez pewien przeciąg czasu na jednym poziomie, a następnie, począwszy od punktu B_1 , spada dalej (krzywa I),

b) temperatura spada do A_2 , potem raptownie wznosi się do B_2 , od B_2 do C_2 jest niezmienna, a od C_2 zaczyna znów opadać (krzywa II),

c) temperatura, opadając, dochodzi do A_3 od tego miejsca zaczyna szybko podnosić się do B_3 , a następnie znów obniża się (krzywa III).

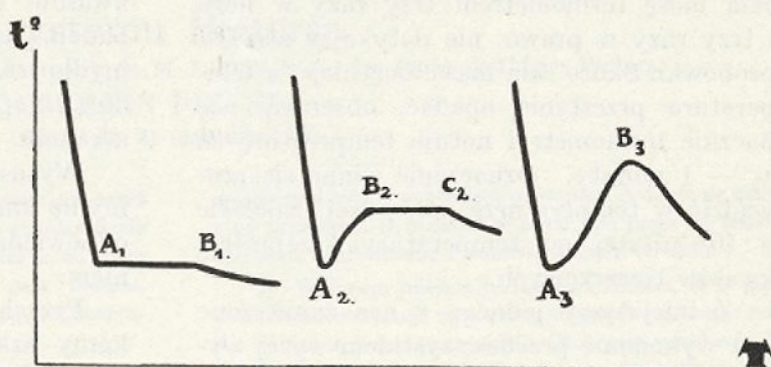
W pierwszym wypadku „miano” tłuszczu, czyli temperatura krzepnięcia, będzie odpowiadała punktowi A_1 , w drugim — B_2 , w ostatnim zaś — B_3 .

Pierwszym, który przy pomocy prostych środków zauważył, że tłuszcze również ujawniają punkt krzepnięcia, nadający się dobrze do obserwacji, był Rüdorf¹⁾.

„Miano” badanego tłuszczu zależy nie tylko od jego gatunku, lecz również od sposobu zmydlenia; dlatego czynność ta winna być dokonana możliwie starannie: tłuszcz musi być zmydlony kompletnie, wydzielone kwasy — wolne od gliceryny, kwasu mineralnego i wilgoci, a jednocześnie nienaruszone wskutek suszenia. Istnieją przepisy, regulujące wszystkie te czynności i zabezpieczające otrzymanie badanych kwasów w takim właśnie zupełnie czystym stanie.

Znany kilka metod oznaczania temperatury krzepnięcia tłuszczów. W niniejszym badaniu wybraliśmy trzy z nich, mianowicie cieszące się największą wziętością, są to metody: Finkener'a, Żukowa i Wolfbauer'a.

1) Metoda Finkener'a²⁾ rozpowszechniona jest w Niemczech; stosuje się ją przy oznaczaniu temperatury krzepnięcia tłuszczów, służących do wyrobu świec. Przy tej metodzie stosujemy aparat, składający się z kolbki szklanej z dopasowanym termometrem; kolbkę, po napełnieniu kwasami, zatyka się termometrem i wstawia do skrzyneczki drewnianej, zamykanej przykrywką. Gdy temperatura opadnie do 50° , rozpo-



Rysunek 1.

czyną się baczące obserwowanie termometru. Przy tej metodzie obserwacja temperatury krzepnięcia odbywa się w masie niesklócanej.

2) Metoda Żukowa³⁾ miała zastosowanie przeważnie w Rosji, obecnie jest w użyciu w Polsce, oraz w innych państwach (Niemcy i Austria). Stosowany aparat, będący kombinacją aparatu Finkener'a i Wolfbauer'a, składa się z naczynia o podwójnych ściankach i ma pojemność od 10 do 50 cm^3 (wielkość naczynia i ilość kwasów tłuszczowych nie wpływa na wynik oznaczenia). Pomiedzy ściankami naczynia jest próżnia. Po nalaniu badanych kwasów naczynie, zamknięte korkiem z termometrem, po dojściu temperatury do 5° powyżej spodziewanego punktu krzepnięcia, wstrząsa się silnie i regularnie tak długo, aż zawartość zacznie mętnieć i stanie się

²⁾ Finkener, Mitt. kgl. tech. Versuchsanstalt, Berlin 1889, 24 i 1890, 153, Chem. Ztg. 20, 132 (1896).

³⁾ A. A. Schukoff, Chem. Revue, Hamburg (1899), 11; Z. angew. Chem. 12, 563 (1899), Chem. Ztg. 25, 25 (1901).

¹⁾ Rüdorf, Dinglers polytech. J. 198, 531 (1870).

nieprzezroczysta, a temperatura przestanie się obniżać. Wtedy aparat pozostawia się w spokoju i obserwuje temperaturę.

3) Metoda Wolfbauer'a⁴⁾ jest w użyciu głównie w Austrii. Stosowany przy niej aparat składa się z wewnętrznej próbówki o długości 15 cm i o średnicy 3,5 cm, wstawionej do flaszki zewnętrznej o wysokości 13 cm i o szerokości 10 cm; próbówkę napelniamy badanymi kwasami tłuszczowymi prawie po sam brzeg, pozostawiając zaledwie 1,5 cm wolnej przestrzeni. W próbówce przy pomocy korka umocowuje się termometr tak, aby kulka rtęciowa znajdowała się w samym środku masy. Skoro na dnie próbówki ukaże się kilka kryształków, mieszamy możliwie całą masę termometrem trzy razy w lewo i trzy razy w prawo, nie dotykając ścianek próbówki. Skoro cała masa zmełnieje, a temperatura przestanie opadać, obserwuje się bacznie termometr i notuje temperaturę co $\frac{1}{2}$ — 1 minuty. Oznaczenie winno się prowadzić w temperaturze pokojowej, zaledwie o 10° niższej od temperatury krzepnięcia kwasów tłuszczowych.

Z inicjatywy jednego z nas zamierzone jest wykonanie przedewszystkiem wyżej wymienionymi metodami całego szeregu oznaczeń punktu krzepnięcia kwasów tłuszczowych: końskiego, kozłowego, wołowego, wieprzowego i baraniego oraz ich wszelakich mieszanin, następnie zbudowanie i zbadanie krzywych krzepnięcia, nakoniec zbadanie czynników, mogących mieć wpływ na przebieg tych krzywych.

Do przeprowadzenia powyższych badań sprowadzono znaczne ilości tłuszczów każdego z wymienionych rodzajów. Ponieważ nie było pewności, by każdy z tych rodzajów tłuszczów pochodził od jednego osobnika, przeto, celem otrzymania masy jednorodnej, różne porcje danego rodzaju tłuszczu zmieszano i wytopiono w jednym naczyniu naraz.

Każdy rodzaj tłuszczu, odpowiednio zabezpieczony przed jełczeniem, przechowywano w szczelnych beczkach, do których zlewno tłuszcz w stanie ciekłym i mieszano aż do zastygnięcia.

Przed przystąpieniem do właściwej pracy,

polegającej na badaniu wszechstronnem mieszanin, poczyniono kilkadziesiąt wstępnych oznaczeń „miana”, podczas których zaobserwowano dwa ciekawe zjawiska, w następstwie czego pierwotny plan pracy uległ pewnym zmianom.

Zauważono mianowicie, iż:

1) „miano” wszystkich badanych tłuszczów wzrasta w wypadku, gdy kwasy tłuszczowe były uprzednio wystawione na działanie powietrza,

2) „miano” jednej i tej samej próbki kwasów, niewystawionej na działanie powietrza, spada w miarę powtarzania oznaczeń.

Te okoliczności skłoniły nas do zaniechania magazynowania większych ilości wolnych kwasów tłuszczowych, przeznaczonych do badań, natomiast przerobiono tłuszcze na mydło sodowe, otrzymane przez działanie 30% NaOH z dodatkiem niewielkich ilości alkoholu.

Wysuszone, rozdrobnione i wymieszane mydło umieszczono w garnkach kamiennych, odpowiednio zabezpieczając przed wysychaniem.

Przechowując tłuszcze w tej postaci, unikamy szkodliwego działania powietrza na kwasy, a prócz tego mamy tę korzyść, iż każda porcja mydła, wzięta do badania, jest jednakowo zmydlona, co ma też duży wpływ na wysokość „miana”.

Porzucono również przy sporządzaniu mieszanin system „stopniowego rozcieńczenia” kwasów danego tłuszczu coraz to innymi ilościami kwasów tłuszczu innego ze względu na ujemny wpływ, jaki wywiera kilkakrotne krzepnięcie na wysokość „miana”, natomiast postanowiono używać do każdego nowego oznaczenia świeżej porcji kwasów, ani razu nieskrzepniętych.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie, czy na tej drodze będzie rzeczą możliwą z wielkości „miana” wnioskować o czystości, względnie o stopniu zanieczyszczenia danego tłuszczu innym. Badanie trwa.

RÉSUMÉ.

Le „titre” ou la température de la solidification des libres acides gras joue un grand rôle dans le discernement des graisses et leur appréciation. Si le „titre” est plus élevé la graisse est plus abondante en acides palmitique et stéarique, elle est plus chère et soumise à de plus hauts frais de douane. Conformément au „titre”, les douanes divisent les graisses en: saindoux (au-dessous de 30°), suif (de 30° —

⁴⁾ Mitt. k. k. technol. Gewerbe-Museum. (Wien) 1894, 57.

45^o) et matériel servant au remaniement en bougies (au dessus de 45^o).

Toutes les graisses à la température de congélation dégagent la chaleur cachée de fusion, qui peut être mesurée au moyen de thermomètres précis.

C'est Rüdorf, qui le premier fit observer ce fait en 1870.

Aujourd'hui nous connaissons plusieurs méthodes de détermination du „titre”, dont trois sont le plus souvent appliquées; ce sont celles de Finkener, de Żukow et de Wolfbauer.

Grâce à l'initiative de l'un de nous, on se propose de définir au moyen des méthodes citées plus haut, les points de solidification des acides gras des graisses suivantes: de cheval, de bouc, de boeuf, de porc et de mouton, ainsi que leurs mélanges, de construire et d'analyser les courbes de congélation, enfin d'examiner des facteurs, qui peuvent avoir de l'influence sur la forme de ces courbes.

On a observé pendant les déterminations premières du „titre”:

1) que le „titre” de toutes les graisses examinées croissait, quand des acides gras ont été exposés précédemment à l'action de l'air,

2) que les mêmes acides gras, n'étant pas exposés à l'action de l'air, diminuaient leur „titre” à mesure qu'on répétait les déterminations. Afin d'éviter ces fâcheuses influences, on a transformé chaque espèce de graisse en savon de sodium, et on a décidé d'employer pour chaque nouvelle détermination une nouvelle portion d'acides pas encore congelés.

Le but de ces recherches est de déterminer, s'il sera possible au moyen de la détermination du „titre”, la pureté d'un graisse le degré de son impureté causée par une autre graisse. Les recherches se continuent.

Varsovie, juin 1932. Laboratoire de technologie chimique des Médicaments de l'Université de Varsovie. Directeur: prof. ing. Adam Koss.

Kilka uwag do artykułu inżyniera Dubois o piecach systemu Pietersa.

Quelques remarques sur le mémoire de M J. Dubois sur les fours système Pieters.

JULJAN PIETERS.

Nadeszło 21 sierpnia 1932.

Każdy wynalazca wita z uznaniem wyrazy rozumnej krytyki, pomagające mu w jego usiłowaniach udoskonalenia i uzupełnienia danego wynalazku. Dlatego też z wielkim zainteresowaniem przestudjowałem artykuł pana Dubois, który się ukazał w numerze majowym „Przemysłu Chemicznego”.

Aczkolwiek konkluzje autora artykułu są dla mego systemu decydująco przychylnie, jednakże spostrzegam w nim szereg zasadniczych nieścisłości, wymagających sprostowania i wyjaśnienia.

Ograniczę się tylko do kilku przykładów.

1) Pan Dubois twierdzi, iż w piecu „zostało zainstalowane urządzenie syfonowe w celu zraszania gorącego koksu wodą”. Otóż urządzenie takie istnieje tam w rzeczywistości, lecz ma na celu wyłącznie chłodzenie konstrukcji żelaznych, na których spoczywa piec. Nie chodzi też bynajmniej o rekuperację ciepła lub gaszenie koksu. Jeszcze mniej miało się na celu produkowanie tlenku węgla, co wręcz przeszkadzałoby działaniu pieca.

2) W tej samej kolumnie trochę niżej mówi pan Dubois iż „wobec wadliwej konstrukcji żadne zamknięcie hydrauliczne nie funkcjonuje i dolne zasuwę są nieszczelne”. Zamknięcia hydrauliczne, o których mowa, działają przeciwnie bez zarzutu, lecz pan Dubois nie mógł ich nigdy widzieć w działaniu, z tej prostej chociażby przyczyny, że nie zachodziła nigdy potrzeba korzystania z takowych. Aparaty te były przewidziane w celu zabezpieczenia szczelnego zamknięcia pieca od dołu. Ale już wkrótce po uruchomieniu pieca okazało się, iż ładunek pieca sam przez się wobec znacznej zawartości mialu kokсового stanowił absolutnie szczelne zamknięcie. Aparaty hydrauliczne okazały się zbędne i więcej ich nie uruchomiano. Inna obserwacja samego p. Dubois zbija jego twierdzenie o nieszczelności dolnych zamknięć. Gdyby było tak, jak podaje pan Dubois, to para od syfonów zraszania, o których już była mowa, nie uchodziłaby dołem, lecz pod wpływem naturalnego ciągu oraz sztucz-

nej aspiracji byłaby wchłaniana przez piec. A dzieje się inaczej z tej przyczyny, iż materiał w piecu sam przez się stanowi doskonałe uszczelnienie i zamknięcie pieca od dołu.

3) W innym miejscu podaje pan Dubois, iż w piecu w Charleroi otrzymuje się z tonny surowych brykietów tylko 600 do 650 kg koksu (60 — 65%). Otóż mam przed sobą list dyrektora towarzystwa, eksploatującego ten właśnie piec w Charleroi, które rozprawy inżynierów Staniland i Lee w Ashby on the Zougen (Anglja) komunikuje (list z dn. 26 lutego r. b. — odpisem uwierzytelnionym mogę w każdej chwili służyć), iż w styczniu 1932 przepuszczono przez piec 880 t surowych brykietów i otrzymano:

678 t	brykietów 30 — 50 mm	czyli 77%	
93 „	kawałków 10 — 30 „	„	10,5
24 „	miału 0 — 2 „	„	2,7
	zaś gaz i gudron		9,8
			razem 100,0%

Widzimy więc, iż jak stwierdza sama dykcja zakładów w Charleroi, z surowych brykietów otrzymuje się 87,5 do 90,2% gotowego paliwa (2,7% mialu wraca do procesu), a nie 60 do 65%, jak podaje pan Dubois.

Skąd więc biorą się podane przez autora artykułu liczby? Widocznie pan Dubois okazał się źle poinformowanym. Podane wyżej 10,5% połamanych brykietów i 2,7% mialu są powodowane przez mechaniczne uszkodzenie brykietów surowych w transporterach, które kilkakrotnie podchwytyją brutalnie surowe i miękkie brykiety i przerzucają je z brykietjarni do wysokiej wieży magazynującej i t. d., aż do wnętrza pieca. Ważenie podanego do pieca materiału, powtórzone wielokrotnie, wykazało, iż waga uszkodzonych surowych brykietów wynosi przeciętnie 12%, co ściśle odpowiada wadze uszkodzonych brykietów po wyjściu z pieca. **Strat zatem w piecu niema żadnych.**

4) Dalej podaje pan Dubois, iż wielką wadą pieców

Pietersa jest niedostateczna wytrzymałość szamoty na wysokiej temperatury. Ale sam pan Dubois po laje najwyższą temperaturę, jaką obserwował w Charleroi na 1200°, gdy temperatura w kanałach spalania pieców gazowych i kokso- wych dochodzi normalnie do 1400° i cegły szamotowe doskonale wytrzymują takie temperatury. Dlaczego więc nie miałyby takie same cegły wytrzymać niższej temperatury w moim piecu? I rzeczywiście, moje cegły szamotowe wykazują świetną odporność na takie temperatury! O gruntownym remoncie i do tego trzykrotnym, jak podaje pan Dubois, nic mi nie wiadomo. Dopiero po czwartym zatrzymaniu pieca i raz tylko jeden trzeba było wymienić kilka sztuk cegieł w kanale spalania i to wyłącznie z powodu spalania się rurek karborundowych, umieszczonych w kanałach, wskutek nadmiernej podaży powietrza do palników. Raz tylko zaszła potrzeba naprawy, ale w podstawie pieca od fundamentu do komory spalania. W tym celu rozebrano piec, jednak wszystkie cegły zostały wbudowane zpowrotem, okazało się bowiem, iż są w najlepszym stanie. Cała ta operacja wraz ze zgazowaniem pieca i ponownym rozpaleniem jego, jak to podaje i pan Dubois, trwała zaledwie dwa miesiące.

Posiadam piec tej samej konstrukcji w Leodjum, który aczkolwiek pracuje już od sześciu lat i był w tym okresie więcej niż 20 razy gaszony, nie wymagał dotychczas ani jednego remontu. Żaden piec innej konstrukcji dotychczas nie wykazał podobnej wytrzymałości.

Nie chciałbym nadużywać okazanej mi gościnności na łamach „Przemysłu Chemicznego” i wobec tego ograniczę się tylko do wyszczególnionych wyżej punktów.

Ukoronowaniem naszych prac, zarówno teoretycznych jak i praktycznych, jest zastosowanie ich w życiu i złyby się stało, gdyby naprzykład niesłuszny zarzut pana Dubois, iż piec mój w Charleroi wykazuje tylko połowę projektowanej wydajności, miał pozostać bez odpowiedzi. Przy zamawianiu projektu tego pieca Towarzystwo wychodziło z założenia iż będzie on produkował paliwo z węgla chudego, co wymagało według moich obliczeń dodania na 1 t brykietów surowych 300 kg miału kokso- wego. Z przyczyn odemnie niezależnych zaczęto wyrabiać brykiety z węgla tłustego, co wymaga mieszania brykietów surowych z miałem kokso-

wym w stosunku 1 : 1. Oczywiście, w tych warunkach wydajność pieca spadła w stosunku 1,3 : 2 = 65% wydajności projektowanej, czyli z wyliczonych 50 t na 32. Liczby podane we wspomnianym liście do pp. Staniland i Lee, jak widzieliśmy wyżej, wykazują zdolność przerobu około 30 t na dobę surowych brykietów, czyli zgodność rezultatu praktycznego z teoretycznym obliczeniem, jednak tylko przy zastosowaniu materiału, do którego piec został dostosowany.

Jako dowód uznania, jakim darzą mój system sfery przemysłowej, niech służy fakt, iż ostatnio największe francuskie towarzystwo węglowe „Compagnie des Mines de Noeux” zamówiło u mnie instalację uszlachetniania miału, po wyczerpującym badaniu swego węgla na skalę przemysłową w moim piecu w Leodjum. Wyniki tych badań były tak dalece zachęcające, iż wskazane towarzystwo postanowiło wybudować przy swoich kopalniach cały szereg zakładów uszlachetniających o łącznej wydajności tysiąca tonn dziennie, przy czym pierwszym krokiem było udzielenie mi wskazanego wyżej zamówienia. Więcej nawet, towarzystwo to zastrzegło sobie monopolowe prawo korzystania z mego systemu w północnych departamentach Francji. Dalej z Włoch otrzymuję już zamówienie na trzeci z rzędu piec dla produkcji sztucznego antracytu z węgla brunatnego i t. d. i t. d....

Ze specjalną satysfakcją mogę na tem miejscu podkreślić, iż piece moje zdobywają teren w chwili niesłychanego przesilenia, które ciąży nad życiem ekonomicznym świata, gdy całe gałęzie przemysłu są unieruchomione, a przemysł węglowy został wprost zdziśiatkowany. Mówi to więcej od najwymowniejszego artykułu.

Pan Dubois został dopuszczony do instalacji mojej w Charleroi ze względów kurtuazyjnych dla osoby jego dziecka, wysoce przez nas cenionego pana profesora W. Iwanowskiego.

Z tego też względu byłoby bez porównania lepiej, gdyby pan Dubois przed oddaniem do druku swego artykułu przedstawił mi go, do przejrzania, dzięki czemu byłoby z pewnością ominięte niedokładności, które są zrozumiałe o ile się uwzględni, iż pan Dubois, pracując przy piecu zaledwie kilka tygodni, nie mógł rozporządzać dostatecznym materiałem.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

Institucja inżynierów chemików w W. Brytanji. The Institution of Chemical Engineers.

Ponieważ szkolnictwo w Anglii w przeważnej części nie jest, jak w większości krajów europejskich, państwowe, związki zawodowe objęły tam częściowo nadzór nad przygotowaniem do zawodu. Związki te posiadają w Anglii ogromny autorytet. Naprzykład, wymieniona w nagłówku instytucja, pozornie odpowiadająca związkowi inżynierów-chemików Rz. P., w rzeczywistości ma bez porównania szersze i ważniejsze cele, niż nasz związek. Uważam dlatego za wskazane podać tutaj pewne informacje, które łatwo stać się mogą wytycznymi dla programu kształcenia młodych inżynierów lub też organizowania pracujących. Zdaniem moim bowiem, tak jedno jak i drugie, wymaga reform,

a impuls do nich może i powinien wyjść z kół chemików pracujących w przemyśle.

Zawód inżyniera chemika jest w Anglii określony nast.: „Jest to fachowiec na polu projektowania, obliczania oraz konstrukcji i ruchu aparatów i fabryk, gdzie materiały ulegają przemianom swego stanu i składu”. Kształcenie inżyniera-chemika nie powinno iść w kierunku specjalizacji na pewnym polu, lecz dać mu tylko dobre ogólne wiadomości z chemii i fizyki, oraz solidne ogólne zasady wiedzy inżynierskiej. Wróć do tego później.

Związek inżynierów chemików w Anglii rozróżnia pięć kategorii członków: 1) zwyczajni (members), 2) korespondenci (associate members), 3) honorowi (honorary members), 4) kandydaci (graduates), 5) studjujący (students).

Tylko trzy pierwsze kategorie mają prawo przy swym nazwisku wskazać na przynależność do związku przy pomocy skrótów, np. M. I. Ch. E. albo A. M. I. Ch. E.

Dla każdej kategorii istnieją specjalne warunki przyjęcia. Członek zwyczajny musi ukończyć 32 lata i udowodnić zarządowi instytucji, że posiada dostateczne wykształcenie i że był przez odpowiedni czas czynny jako inżynier chemik na odpowiedzialnym i samodzielnym stanowisku, lub też odznaczył się wybitnie w swoim fachu. Członkowie korespondenci muszą: 1) mieć ukończone 25 lat, zdać egzamin przepisany przez zarząd związku i wykazać się umiejętnością kierowania i projektowania zakładów chemicznych, albo 2) mieć ukończone 30 lat, posiadać odpowiednie inżynierskie wykształcenie oraz, według uznania zarządu, wykazać się dostatecznie długą pracą zawodową jako kierownik lub projektodawca w przemyśle chemicznym, albo 3) przy posiadaniu odpowiedniego wykształcenia odznaczyć się pracami badawczymi na polu chemii, fizyki lub wiedzy inżynierskiej.

Członkowie honorowi są mianowani za specjalne zasługi.

Członkowie kandydaci muszą mieć ukończone lat 20, oraz 1) po otrzymaniu odpowiedniego wykształcenia pracować w swym zawodzie, 2) odpowiadać pod względem moralnym, 3) zdać egzamin przepisany przez zarząd.

Członkowie studjujący, nie mogą być młodsi niż 16 lat i starsi niż 25 lat, muszą wykazać się, że pracują jako studenci lub asystenci w jednej z uznanych przez związek uczelni i zamierzają poświęcić się zawodowi inżynierów-chemików. Dla przyjęcia do związku może zarząd wyznaczyć także egzamin.

Zarząd również wyznacza tematy do egzaminów na członków korespondentów i studjujących. Egzamin składa się z pracy domowej, oraz zadania pod klauzulą. Zadania składają się z dwu grup po pięć zadań, należy opracować po dwa zadania z każdej grupy, do wyboru.

Przytaczam parę przykładów zadań:

- I. Mamy podnosić na wysokość 68 stóp po 1000 galonów na godzinę nast. płynów: 1) stężonego zimnego kwasu azotowego, 2) stęż. kwasu solnego, 3) stężonego kwasu siarkowego, 4) kwasu siarkowego o c. wł. 1,2. Należy podać jakie aparaty i z jakiego materiału zostaną w każdym wypadku zastosowane i jakiej należy oczekiwać w każdym wypadku skuteczności instalacji.
- II. Wiele potrzeba koni mechanicznych, aby osadzić na godzinę 0,1 kg ołowiu z roztworu chlorku ołowiu przy gęstości prądu 2000 A na m^2 , odległości elektrod 10 cm. Należy użyć nast. stałe: ciepło tworzenia gr. cz. chlorku ołowiu 77,9 kal., opór wewnętrzny generatora 0,006 Ω , opór elektrod ołowianych 0,0007 Ω , opór właściwy roztworu $PbCl_2$ 2,4 Ω na cm^2 .
- III. Podać schemat instalacji dla otrzymania ciekłego dwutlenku węgla z 1 t koksu na dobę w celu fabrykacji lodu.
- IV. Zaprojektować instalację do zmielenia 2 t na godzinę: a) chromitu, na kawalki odpowiednie do wyrobu dwuchromianu sodu, b) żywicy, dla osiągnięcia rozdrobnienia 200 oczek na cm^2 , przyczem nie może być przekroczona temperatura 35 $^{\circ}$. Jaka siła będzie potrzebna w obu wypadkach?
- V. Zaprojektować i opisać urządzenie kotłowni dla laboratorium o wydajności 600 lb pary na godzinę pod ciśnieniem 50 lb na cm^2 . Podać wszystkie dane dla rysownika, aby rysunki konstrukcyjne mogły być wykonane i udzielone zamówienie.

Tych kilka przykładów wskazuje, jak odmienne są wyższe wymagania, od egzaminów, którym podlegają nasi kandydaci do zawodu inżynierów-chemików.

Instytucja inżynierów chemików, uważana w Anglii za najwyższy organ fachowy w tym zawodzie, wydała dlatego wskazówki dla uczelni zawodowych, co powinien objąć program kształcenia. Poniżej znajduje się odpowiednie zestawienie przedmiotów specjalnych, które zdaniem instytucji powinny być wykładane w wyższych technicznych uczelniach dla inżynierów chemików.

A. Chemiczne procesy fabryczne.

- 1) Przenoszenie i przechowanie materiałów.
 - a) metody pomiarów do gazów i płynów, ich prawa przepływu,
 - b) urządzenia i instalacje do przesuwania i przechowania ciał stałych, mazystych, płynów i gazów.
2. Wytwarzanie, rozdział i utrzymanie ciepła.
 - a) Opalanie
 - 1) Paliwo — Wartość kaloryczna i temperatura spalnienia. Właściwości. Skład chemiczny.
 - 2) Piec. Przegląd, obliczanie, projektowanie.
 - 3) Kontrola spalania. Mierzenie temperatur, ciągu, analiza spalin.
 - b) Wytwarzanie zimna.
 - c) Wymiana ciepła, chłodnice, przegrzewacze.
3. Operacje z materiałami.
 - a) Prawa fizyczne, fizyko-chemiczne i mechaniczne mierzalne przy projektowaniu, planowaniu i ruchu aparatów chemicznych.
 - b) Urządzenia zasadnicze dla fizycznych i chemicznych przemian materiałów.
 - 1) Rozdrabnianie.
 - 2) Mieszanie i kłócenie.
 - 3) Dzielenie bez zmiany fazy i stanu fizycznego;
 - a) elektryczne i magnetyczne, b) szlamowanie, c) wianie, d) flotacja, e) osadzanie, f) sączenie, g) wirowanie.
 - 4) Dzielenie ze zmianą fazy i stanu fizycznego;
 - a) rozpuszczanie i ekstrahowanie, b) odparowanie, c) dystalowanie i skroplenie, d) suszenie, e) krystalizacja, f) absorpcja i adsorbpcja.
 - 5) Reakcje: a) Prażenie i kalcynowanie, b) rozkład, c) elektroliza, d) kataliza, e) hydroliza, f) fermentacja.
 - c) Rozdział materiałów, energii i czasu przy projektowaniu zakładów przemysłowych.

B. Konstrukcja aparatów chemicznych.

- 1) Rodzaje i charakter najważniejszych materiałów używanych do budowy aparatury chemicznej.
- 2) Odporność materiałów na korozję oraz wpływy chemiczne i fizyczne.
- 3) Zasady obliczania i projektowania aparatury chemicznej.

C. Projektowanie i budowa fabryk.

- 1) Plan i budowa:
 - a) Budynki, fundament, materiały budowlane. Ogólne wytyczne dla projektu.
 - b) Drogi. Kolejki. Szosy.
- 2) Siła. Ciepło. Światło;
 - a) Wytwarzanie.
 - 1) Para. Zasady budowy i ruchu kotłowni i siłowni.
 - 2) Elektryczność. Generatory. Transformatory. Motory. Oświetlenie. Przewodniki. Bezpieczniki. Wyłączniki.
 - 3) Gazy palne. Gaz generatorowy, wodny, mieszany. Motory gazowe i olejowe. Wartości opalowe.
 - 4) Powietrze. Kompresory.
 - b) Rozdział.
 - 1) Para. Planowanie przewodów i rurociągów parowych. Odwadnianie. Zawory.
 - 2) Elektryczność. Instalowanie i utrzymanie przewodów dla siły i światła.
 - 3) Gazy. Ogólne zasady rozdziału.
 - 4) Sprężanie powietrza. Rozdział.
 - c) Zagadnienie wytwarzania i przesyłania siły z punktu widzenia ekonomicznego.
 - d) Specjalne przepisy bezpieczeństwa dla fabryk chemicznych.

D. Nauki ekonomiczne.

- 1) Ogólne poglądy na organizację i zarządzenie fabrykami.
 - a) Sprawozdania z ruchu fabrycznego i rozdział kosztów.
 - b) Specyfikacje. Projektowanie i ocenianie.
 - c) Zestawianie sprawozdań.
 - d) Zbieranie i segregowanie informacji technicznych.

Taki program studiów zakreśla angielska instytucja inżynierów chemików dla swych uczelni zawodowych. Pragnę jeszcze zaznaczyć, że wychodzi ona z założenia, iż kandydat do zawodu inżyniera-chemika, przedmioty podstawowe, jak chemię, fizykę, matematykę, technologię chemiczną i t. d., które u nas są włączone do studiów politechnicznych, posiadał już w innej wyższej uczelni teoretycznej.

Moje osobiste, przeszło dwudziestoletnie doświadczenie, osiągnięte w przeróżnych środowiskach, oraz rzut oka wstecz, pouczają mnie dzisiaj, że względnie bardzo mała część wiedzy teoretycznej, którą posiadałem w politechnice była mi potrzebna w praktyce. Natomiast dużo innych rzeczy musiałem douczać się kosztem zwykle dotkliwych doświadczeń.

Przypomina mi się stara burszowska piosenka o studiach politechnicznych:

„Man lernt manche schöne Theorie,
Braucht sie in seinem Leben nie”.

Przypuszczam, że podobne doświadczenie wynoszą i młodszy koledzy po paroletniej pracy zawodowej w przemyśle.

Reasumując krótko uważam, że trzeba zaprzestać wytwarzać w szkołach „specjalistów”, bo tych wytwarzają lata pracy i praktyki, natomiast, wobec niezmiernie szybko postępującej mechanizacji przemysłu chemicznego, trzeba największy nacisk położyć na nauki inżynierskie.

Gdyby mój niniejszy artykuł i przytoczony przykład, jak traktuje przygotowanie do zawodu inżyniera-chemika najbardziej praktyczny i realistyczny naród na świecie, wywołały dyskusję, uważałbym, że częściowo cel swój osiągnąłem.

Dr. Inż. Stanisław Micewicz

prezes oddziału śląskiego związku inżynierów chemików.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés a la rédaction

Mückenberger. *Handbuch der Chemischen Industrie der ausserdeutschen Länder.* Wydanie VII. Berlin—Wiedeń 1932. Nakł. Urban—Schwarzenberg. Str. VIII + 1078, 8°. Cena w opr. marek 60,—.

Jest to niejako uzupełnienie do Otto Wenzel's Adressbuch und Warenverzeichnis der Chemischen Industrie des Deutschen Reiches. Obejmując cały świat pozaniemiecki (z wyjątkiem Rosji) w mniej więcej tej samej objętości tomie musi dzieło to być z natury rzeczy mniej wyczerpujące. Dzieli się ono na dwie części: w pierwszej wymienione są przedsiębiorstwa chemiczne podług państw, druga jest to spis alfabetyczny wytworów i surowców chemicznych, przy których każdym podane są źródła zakupu w poszczególnych krajach istniejące.

Interesuje nas oczywiście opracowanie przemysłu polskiego. I tu nasuwają się wątpliwości: nie chce się wierzyć, że kwas salicylowy robi w Polsce tylko jeden Sekulowicz w Poznaniu, a kwas azotowy tylko Roman May w Poznaniu, kwasu solnego zaś wogóle się nie robi, że środki przeciw owadom szkodnikom robi właśnie tylko Zygmunt Mamlök w Sosnowcu. Nie smuci nas, że farb emaljskich nie robimy wcale bo „jest” takich fabryk w pozaniemieckim świecie tylko sześć po jednej we Francji i Anglii i cztery w Czechach. Gorzej już, że wyrobem smarów i olei smarowych trudni się u nas 10 firm z tych tylko 3 w Zagłębiu naftowym „Galicja, Polska Nafta i Limanowa”. Ach, to rzucanie kwestionariuszy do kosza! Rozesłał ich Wystawca 30000 sztuk; 18000 firm obejmuje wykaz. Muszą więc być braki. Mimo to książka dla każdego, który ma szukać źródeł zakupu, jest narzędziem nie do pogardzenia, zdaje się że drugiego takiego nie ma.

Dr Suchowiak.

Marcela Wścieklicia-Pollak. *Słownik polsko-francusko-niemiecko-rosyjski: Broń chemiczna.* Warszawa 1932. Nakł.: Wojskowego Instytutu Naukowo-Wydawniczego. Str. 222, 8°. Cena zł. 18,00.

Sama liczba 222 str. wielkiej osemki, słownika dla bądź co bądź bardzo specjalnej dziedziny, dziedziny nowej, gdzie wszystko jest płynne i dopiero narasta, musi budzić szacunek,

dla dokonanej pracy, tem większy, gdy uprzytomnimy sobie, że nie ma dotąd w żadnym języku podobnej pracy.

Właściwy słownik polsko-trójjęzyczny obejmuje stron 117 pomiędzy które zabłądziły dwie tablice dające przegląd własności jądów bojowych. Strony 118—206 zajmują trzy słowniczki pomocnicze, gdzie dla słów francuskich, niemieckich lub rosyjskich są podane odsyłacze do słownika głównego. Reszta książki wypełniają wykazy użytej literatury.

Jasnym jest, że taka praca dojrzewająca, że tak powiem w ogniu, musiała napotkać wielkie trudności, które musiały wycisnąć liczne ślady na niej. Lepiej jednak, że została wydana w tym stanie niżby miano czekać na doprowadzenie jej do doskonałości. W przeważnej części wypadków da ona szukającym jasną odpowiedź, zaś znawcy słownictwa będą mogli, korzystając z niej, tem łatwiej zgłosić swoje uzupełnienia. Mam bowiem wrażenie że nie we wszystkim wyszyskano tu bogate możliwości polszczyzny. Rzecz nieraz robi wrażenie, że zdecydowano w niej mocą rozkazu. Czy n. p. „zakorkowanie gazami trwałymi” jest pięknym, albo trafnym albo choćby praktycznym odpowiednikiem niemieckiej „Gassperre” o tem wolno wątpić. Dla tego też nie ma w słowniku wyrażen używanych, ale urzędowo nie przyjętych n. p. „jady bojowe”. Są i niedostatki w technice słownikarskiej. N. p. „Patronenhülse” tylko w związku z opisem sprzętu gazowego znaczy „dzwon pochłaniacza”, w innym związku ma znaczenie inne. „Działanie pozorne” = démonstration, Täuschungsunternehmen = diemonstracja? — owszem, w pewnym pregnantnym znaczeniu; dobrze byłoby jednak wyjaśnić ten splot logiczny n. p. pisząc „działanie pozorne (gazem)” boć obok jest „działanie parzące” — (gazu) i „działanie termo-chemiczne”.

Wszystko to jednak nie zdoła pomniejszyć dużego znaczenia, jakie słownik ten mieć musi dla każdego przy czytaniu pism obcych w tej dziedzinie i co najważniejsze dla zdobycia jednoznaczności określeń niezbędnej w działaniu gromadnym. Że zaś z powyżej naznaczonych trudności autorka zawsze prawie wyszła obronną ręką, to jej za szczególną zasługę poznać należy.

Dr. Suchowiak.

Sprawozdanie Stowarzyszenia dla rozwoju spawania i cięcia metali w Polsce. 1927 — 1931. Wydane z okazji Walnego Zgromadzenia Stowarzyszenia w dniu 22.IV 32 w Warszawie.

Poprzedzona statutem i opisem powstania i organizacji oraz portretami wybitnych członków Stowarzyszenia bro-

szurka zdaje sprawę z jego działalności w dziedzinie nauczania, wydawniczej i odczytowej na rzecz spawalnictwa, dalej ze stosunków z analogicznymi organizacjami zagranicą, z prac laboratoryjnych, i prac nad odnośnym ustawodawstwem polskim oraz z jego służby doradczej i informacyjnej. Na końcu znajdujemy program na przyszłość najbliższą.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour



† Prof. Dr. Jan Zaleski profesor chemii farmaceutycznej i toksykologicznej Uniwersytetu Warszawskiego, Członek Korespondent Polskiej Akademii Umiejętności, Członek Komitetu Kasy Mianowskiego zmarł dnia 22 sierpnia 1932 r.

Ś. p. Profesor Dr. Jan Zaleski urodził się w lutym 1869 r. w ziemi Augustowskiej w mieście Kalwarji, jako syn lekarza Adama Zaleskiego i matki Apolonji z Kucharzewskich. Ojciec odumał go jednak we wczesnym jego dzieciństwie, pozostawiając rodzinę, która przeniósła się do Warszawy, w trudnych warunkach materialnych. Jan Zaleski ukończył ówczesne IV gimnazjum w Warszawie w roku 1888, a w r. 1893 wydział matematyczno-przyrodniczy Uniwersytetu Warszawskiego ze srebrnym medalem. Studja jego słył wówczas głównie w kierunku matematyki i astronomji, w której zamierzał się specjalizować. Ze względów zarobkowych przyjął posadę matematyka w towarzystwie ubezpieczeń „Przeźorność”. Lecz już w roku 1894 losy jego skierowały się na zupełnie inne tory.

Profesor Jerzy Boguski, zapytany przez Marcelego Nenckiego o kandydata na posadę asystenta, wskazał na niego i skłonił go do przyjęcia tej propozycji i tak, po uzupełnieniu swych studjów chemicznych w Warszawie, Jan Zaleski znalazł się w r. 1894 w Petersburgu w Instytucie Medycyny Doświadczalnej wśród współpracowników wielkiego uczonego Marcelego Nenckiego, gdzie pozostał do roku 1904. Instytut był placówką czysto badawczą i nie miał

ciężarów pracy wychowawczej. Poważny szereg prac był plonem tego okresu.

W roku 1904 Jan Zaleski obejmuje jako profesor katedrę chemii ogólnej Akademii Rolniczej w Dublanach, W roku 1907 uzyskuje stopień doktora filozofji na wydziale matematyczno-przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie na podstawie przedłożonej pracy „o mezo-porfirynie”; na dyplomie widnieją nazwiska Marjana Smoluchowskiego, jako dziekana, i Bronisława Radziszewskiego, jako promotora. W tymże roku 1907 przenosi się zpowrotem do Petersburga obejmując posadę nadetatowego laboranta przy katedrze chemii w Instytucie Medycznym dla kobiet. W roku 1915 obejmuje jeszcze bez nominacji funkcje profesora przy tym instytucie. W roku 1917 na podstawie pracy o barwniku krwi, uzyskuje w Uniwersytecie Petersburskim naukowy stopień magistra (t. j. docenta) chemii, a z początkiem 1918 r. mianowany zostaje profesorem chemii ogólnej i organicznej w Instytucie Medycznym dla kobiet.

W końcu r. 1918 wraca do Warszawy, gdzie zostaje znów asystentem przy zakładzie farmakologii Uniwersytetu Warszawskiego. W roku 1919 wstępuje do służby wojskowej i zostaje kierownikiem pracowni chemicznej i działu chemicznego Wojskowej Rady Sanitarnej w Warszawie.

W lutym 1922 r. obejmuje Jan Zaleski katedrę chemii farmakologicznej i toksykologii Uniwersytetu Warszawskiego po ś. p. prof. Koźmiewskim. W tej to pracowni przy pracy zakończył życie dnia 22 sierpnia 1932 r.

Jak widzimy życie pełne trudów i wysiłków, oddane w zupełności nauce, życie człowieka ideału nie dbającego o zyski materialne.

Bibliotekę swą zapisał Zakładowi a częściowo czytelnicy studenckiej, nieruchomości polecił spieniężyć a wartość przekazać Kasie Mianowskiego.

Plon główny jego życia zamknął się w szeregu głębokich prac, które pamięć Jego utrwalają w nauce na zawsze:

- 1) Kilka uwag o oznaczeniu czasu i szerokości miejsca zapomocą lunety przejściowej. Prace fizyczno-matematyczne; tom 5 (1893) Warszawa.
- 2) Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Geweben. Arch. exp. Path. Pharmacol. tom 36.
- 3) Ueber den Ammoniakgehalt des Blutes, der Organe und die Harnstoffbildung bei den Säugetieren; tamże, tom 37. (wspólnie z Nenckim i Pawłową).
- 4) Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blut-farbstoffe; tom 30.
- 5) Działanie niektórych sztucznych preparatów cukru na procesy trawienia. Dziennik farmaceutyczny (1898) Petersburg (po rosyjsku).
- 6) Ueber das Verhalten des Benzoyls und Calcium-

superoxyds im Verdauungskanal des Menschen und des Hundes; Z. physiol. Chem. tom 27 (wspólnie z Nenckim).

7) Ueber die Harnstoffbestimmung im Harne; tamże, tom 28 (1899) (wspólnie z Sałaskinem).

8) Ueber den Einfluss der Leberextirpation auf den Stoffwechsel beim Hunde; tamże, tom 29 (wspólnie z Sałaskinem).

9) Untersuchungen über den Blutfarbstoff; tamże, tom 30 (wspólnie z Nenckim).

10) O Heminie i jej eterach. Gazeta Lekarska. Warszawa (1900).

11) Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Geweben. Z. f. physiol. Chem. tom 33 (wspólnie z Nenckim).

12) Ueber die Reduktionsprodukte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Konstitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. tom 34 (wspólnie z Nenckim).

13) Ueber die Verteilung des Ammoniaks im Blute und den Organen normaler und hungernder Hunde. Z. physiol. Chem. tom 35 (wspólnie z Horodyńskim i Sałaskinem).

14) Untersuchungen über das Mesoporphyrin; tamże, tom 37.

15) Ueber die Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan; tamże, tom 43.

16) Zbiór prac naukowych prof. Marcelego Nenckiego pod tyt. „Opera omnia Marcelli Nencki” (1904) (wspólnie z Sieberową).

17) Sur quelques réactions communes pour le pyrrol polimerisé et l'urobiline. Arch. des sciences biologiques (1911) Petersburg.

18) O redukcji pochodnych barwnika krwi zapomocą cynku i kwasu solnego. Akad. Umiejętności w Krakowie (1906) (wspólnie z Merunowiczem).

19) Badania nad heminami; tamże (1907) (wspólnie z Merunowiczem).

20) Zastosowanie metody spalań elementarnych Dennstedta do analiz pochodnych barwnika krwi; tamże (1907).

21) Ueber die quantitative Bestimmung des Acetaldehyds mittels Pyrol und die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung der Milchsäure. Z. physiol. Chem. tom 69 (wspólnie z Sobolewą).

22) Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Die Magnesiumverbindung des Mesoporphyrins. Ber. tom 46.

23) Badania fizyczno-chemiczne nad wodą ujęcia rzeki Newy. Prace komisji wodociągowej i kanalizacyjnej w Petersburgu (1913) po rosyjsku (wspólnie z Wulffem).

24) Badania chemiczne nad gruntem ujęcia rzeki Newy; tamże (po rosyjsku).

25) Chlorkapazität des Wassers. Arch. Hyg. (1914) (wspólnie z Elmanowiczem).

26) Chemja barwnika krwi. Zarys badań i współczesne stanowisko kwestji. Żurnal fizyko-chemiczeskawo Obczestwa. tom 48 (po rosyjsku).

27) O metodzie Folina oznaczania kwasu moczowego we krwi. Archiw Fizjologii, Petersburg (po rosyjsku, wspólnie z Sachnowską).

28) Działalność naukowa ś. p. Tadeusza Koźniewskiego. Roczniki Chemji, tom 2 (1922).

29) O esteryfikacji heminy. Roczniki Chemji, tom 4 (1924) (wspólnie z Lindenfeldem).

30) Kilka notatek z praktyki laboratoryjnej. Kosmos, tom 49 (1924).

31) Zasady układania artykułów chemicznych, które mają wejść do Farmakopei Polskiej. Wiadomości Farm. (1925).

32) Podręcznik do ćwiczeń analitycznych z chemji farmaceutycznej (1927) (wspólnie z Olszewskim).

33) Materiały do Farmakopei Polskiej i prace podkomisji chemicznej pod kierunkiem J. Zaleskiego. Warszawa (1929).

Związki chlorowcowe gazów szlachetnych. Położenie gazów szlachetnych w układzie okresowym i ich budowa pozwalała przypuszczać, że wartościowość ich nie musi koniecznie być równa zero lecz może również wynosić maksymalnie ośm (dla He = 2). Znane też są prace, których autorzy dla wytłumaczenia pewnych zjawisk fotochemicznych zakładają istnienie przejściowych związków helu. Dopiero jednak Antropoff Weil i Frauenhoff przed miesiącem potrafili zrealizować takie związki. Wyszli oni z założenia, że najłatwiej się tego spodziewać u najcięższych gazów szlachetnych. Zbudowali oni obieg gazowy poruszany pompą rtęciową lub dwu-n-butylotałanową w którym poddawali krypton działaniu wyładowań elektrycznych o wysokiej gęstości przy 5—1 mm ciśnienia a potem temperaturze skroplonego powietrza. Krypton w tej temperaturze wykazuje prężność 17 mm w danych warunkach nie mógł się więc kondensować. W rurze wyładowawczej doprowadzono do kryptonu chlor, który po wyjściu z niej wymrażano.

Przy załączeniu prądu wyładowań opada ciśnienie nie raz w 10 minutach do połowy w aparaturze zawierającej $Kr+Cl_2$ i $Kr+Br_2$ — natomiast nie opada przy samym Kr lub przy $Ar+Cl_2$. Taksamo nie notuje się spadku przy przepompowywaniu $Kr+Cl_2$ i wymrażaniu Cl_2 bez wyładowań. Nie jest to więc sorbcja przez chlor wymrożony. Pozostaje jedynie możliwość powstawania związku, który się również skrapla. I rzeczywiście we wszystkich doświadczeniach dających spadek ciśnienia i tylko przy nich, pojawia się obok stałego Cl_2 w temperaturze ciekłego powietrza czerwone, również stałe ciało o tyle lotniejsze od Cl_2 , że da się od niego oddzielić. Ilość jego jest na oko proporcjonalna do spadku ciśnienia. Ślepe próby wykazały, że sam Kr lub sam Cl_2 ani też $Ar+Cl_2$ nie dają tego zjawiska. Pojawianie się jego zachodzi tak dobrze przy użyciu pompy rtęciowej jak i butylotałanowej. Pary czerwonej substancji posiadają widmo pasmowe, przy ogrzaniu z Ca następuje silna reakcja, po której pozostaje widmo samego Kr. Jest to więc bezsprzecznie przepowiedziany przez Antropoff'a już w roku 1924 chlorek kryptonu. Jest on dość trwały; pary przechowywane w temperaturze zwykłej po kilku dniach dają znów czerwony kondensat po schłodzeniu. I brom powoduje spadek ciśnienia, z czego należy wnosić o tworzeniu się bromku kryptonu.