

СОДЕРЖАНИЕ:

- Инж. Т. Замойски — Производство серной кислоты в Польше
Инж. З. Бахледа — Колчедан — сырье серной кислоты
Др. инж. Гавличек — Исследования в неорганической промышленности
Проф. др. А. Краузе — Химия катализаторов
Инж. Е. Майевски — Серосодержащие продукты из гипса
Инж. Б. Худзю — Обжигание сернистых металлов
Инж. А. Свинарски — Оптимальная производительность серно-кислотных систем
Доц. др. К. Капитаńczyк — Регенерация гидрата окиси натрия и серной кислоты
Инж. Ж. Николетис — Возрождение камерной системы с одновременным получением азотной кислоты
Инж. А. Свинарски — О методах контроля серно-кислотного производства.
К. Пиетка — Техноэкономический анализ деятельности предприятий
Впечатления о съезде сернокислотчиков

За рубежом

С. С. С. Р.

Германия

Биографические заметки

Из новых книг

Сообщения

Статистика

CONTENTS

- Sulphuric Acid in Poland — by T. Zamoyski.
Pirite as a Raw Material for Sulphuric Acid Production — by Z. Bachleda.
The Research Work in the Inorganic Industry — by J. Hawliczek.
Chemistry of Catalysts — by A. Krause.
Utilisation of Gypsum in Poland — by E. Majewski.
Roasting of Suspended Metallic Sulphides — by B. Chudzio.
The Optimum Output in Sulphuric Acid Plants — by A. Swinarski.
Remarks on Regeneration of Sodium Hydroxide and Sulphuric Acid in the Manufacture of Artificial Fibre — by K. Kapitańczyk.
Revival of the Chamber System with the Simultaneous Nitric Acid Manufacture — by J. Nicoletis.
Laboratory Control in Sulphuric Acid Manufacture — by A. Swinarski.
Estimation of the Plant Activity — by Piętka.
Remarks from the Meeting of Directors of Sulphuric Acid Plants — by A. S.
From the World
U. S. R. R.
Germany
Books Reviews
Notes on Biography
Notices
Statistics

Polska produkcja kwasu siarkowego

Inż. T. Zamojski

Pierwszą na Ziemiach Polskich fabryką chemiczną w znaczeniu placówki przemysłowej, świadomie stosującej procesy chemiczne, była „Fabryka Płodów Chemicznych“ Kijewskiego i Hirschmanna, założona w Warszawie w roku 1822. Rok ten, epokowy dla polskiego przemysłu chemicznego, jest równocześnie początkiem produkcji kwasu siarkowego w naszym kraju. W fabryce Kijewskiego stosowano aż do roku 1905 niezmienną metodę spalania siarki, produkcja zaś wynosiła w tonach, (w przeliczeniu na kwas 50° Bé):

w roku	1852	814
„ „	1870	1000
„ „	1900	6500
„ „	1906	6200
„ „	1913	10500

W roku 1897, stanowiącym nowy etap w dziejach polskiego przemysłu chemicznego, została uruchomiona wielka i nowoczesnie zorganizowana fabryka kwasu siarkowego i superfosfatów w Łowiczu, założona przez Władysława Kiślańskiego, przy współudziale przemysłu belgijskiego. Fabryka ta produkowała kwas siarkowy z piryków, stosując wszystkie najnowsze w tej epoce urządzenia techniczne; została całkowicie zniszczona przez działania wojenne pierwszej wojny światowej.

Bezpośrednio przed tą wojną istniało na terenie byłego zaboru rosyjskiego 9 fabryk kwasu siarkowego, które produkowały łącznie około 80.000 t. kwasu rocznie w przeliczeniu na 50° Bé, metodą prażenia piryków. Przeważająca większość produkcji przerabiana była na miejscu przez związane z kwasiarniami fabryki superfosfatu. Zaledwie ok. 18.000 t. sprzedawano na zewnątrz, z tego 10.000 — 13.000 t. na rynku rosyjskim. Były zabór austriacki rozporządzał dwiema fabrykami kwasu siarkowego — w Trzebini i w Podgórzu — wytwarzającymi ok. 30.000 t. kwasu 50° Bé rocznie, również drogą prażenia pirytu. Na terenie Wielkopolski ist-

niały dwie fabryki kwasu siarkowego, pracujące przy pomocy tej samej metody przeróbki piryków, o łącznej produkcji 30.000 t. kwasu 50° Bé rocznie. W Gdańsku pracowała jedna fabryka, używająca piryków.

Największą wytwórczością kwasu siarkowego, ściśle z produkcją cynku związaną, mógł się wykazać Górny Śląsk. Niemieckie przepisy policyjne zmuszały do unieszkodliwiania SO₂, znajdującego się w gazach odlotowych z prażalni blendy cynkowej — przez przerób dwutlenku siarki na kwas. Natomiast niemiecka polityka gospodarcza, drogą stosowania specjalnych taryf kolejowych, nie pozwalała kierować kwasu na większe odległości; wysokie zaś taryfy celne Rosji i Austrii uniemożliwiały przewóz kwasu do części Polski, położonych poza kordonem granicznym. W tej sytuacji przemysł górnośląski starał się zarówno obniżyć wytwórczość kwasu, jak stworzyć dla niego zużycie na miejscu, przez budowę własnych fabryk superfosfatu. Wzmagająca się produkcja cynku powodowała jednak wzrost wytwórczości kwasu siarkowego, co ilustruje następujące zestawienie (w tonach w przeliczeniu na 50° Bé):

w roku	1904	105.000
„ „	1906	128.000
„ „	1909	154.000
„ „	1913	256.000

Przed wybuchem więc pierwszej wojny światowej, ziemie wchodzące później w skład Rzeczypospolitej produkowały rocznie przeszło 360.000 t. kwasu siarkowego w przeliczeniu na 50° Bé, co odpowiada 225.000 t. kwasu 100%.

Pierwsza wojna światowa usunęła prawie do szczytów z powierzchni ziemi fabryki kwasu siarkowego z terenów b. zaboru rosyjskiego. Okupacyjne władze niemieckie wywoziły około 400 wagonów ołowiu z komór kwasiarni. Fabryki b. zaborów pruskiego i austriackiego prawie nie odczuły konsekwencji wojny. Do chwili

włączenia Górnego Śląska do Polski, Kraj nasz był skazany na import kwasu siarkowego. Wznowiona bowiem częściowo produkcja kwasu z pirytów wynosiła zaledwie ok. 10% przedwojennej zdolności wytwórczej. Sytuacja zmieniła się radykalnie w roku 1922, kiedy przemysł górnośląski począł dostarczać kwas siarkowy na potrzeby całej Polski. Wobec niemożności konkurowania ceną z kwasem śląskim, wytwarzanym przy przerobie blendy cynkowej, fabryki pracujące na pirytach były stopniowo unieruchamiane, Polska zaś nie tylko zaniechała importu kwasu siarkowego, lecz stała się poważnym jego eksporterem, jak to wynika z poniższego zestawienia, podanego w tonach produktu:

Rok	Import	Eksport
1921	8.472	—
1922	6.562	29.020
1923	1.062	65.200
1924	591	37.490
1925	381	53.181
1926	409	23.581
1927	376	28.035
1928	861	29.189

Z zestawienia tego wynika, że począwszy od roku 1923 Polska stała się eksporterem kwasu siarkowego: wynika również, że eksport w latach 1926 — 1928 miał tendencję stabilizacji, pomimo wzrastającego importu. Produkcja kwasu począwszy od roku 1923 wynosiła (w tonach 50° Bé):

Rok	Z blendy cynkowej	Z innych surowców	Razem
1923	223.370	39.639	263.009
1924	174.987	26.422	201.409
1925	247.498	20.579	268.077
1926	210.347	21.500	231.847
1927	267.257	23.600	290.857
1928	306.691	24.200	330.891

Przeliczając na kwas 100%, produkcja w roku 1928 wyniosła 207.000 ton. W połowie roku 1928, a zwłaszcza roku 1929, zarysował się w Polsce wyraźny brak kwasu siarkowego, wynikający ze wzmożonego zapotrzebowania przemysłu chemicznego i prowadzonego stale eksportu kwasu siarkowego. Bilans kwasowy za

rok 1928 przedstawiał się jak następuje — w tonach 50° Bé:

produkcja	330.891
import	861
eksport	29.189
konsumcja	302.263
zapotrzebowanie	354.000
niedobór	51.437

Niedobór wyniósł przeto prawie 15% zapotrzebowania, które wzrastało nieustannie powodując niepokój co do przyszłości i rozwoju przemysłu chemicznego. Sytuacja ta na przełomie lat 1928/29 spowodowała nerwowy nastrój wśród konsumentów kwasu siarkowego i rozpaczliwe poszukiwania tego produktu na rynkach krajowych i zagranicznych. Wówczas też, przed 20 laty, w roku 1929 podjęta została przez autora niniejszego artykułu pierwsza próba metodycznego planowania w polskim przemyśle chemicznym, przez opracowanie planu produkcji kwasu siarkowego. Planowanie to prowadzone było w warunkach gospodarki kapitalistycznej, nie mogło więc odnieść pożądaných rezultatów. Nie mniej odpowiednia praca została ogłoszona drukiem, początkowo w tygodniku „Przemysł i Handel“ (zeszyt 29 z roku 1929), przedstawiona na II Zjeździe Chemiczków Polskich w Poznaniu, wreszcie opublikowana w formie odrębnego wydawnictwa (Warszawa, 1929). Praca ta cytowana była wielokrotnie w literaturze światowej.

Rozumowanie, oparte na przesłankach wynikających z zasad gospodarki planowej, przedstawiało się w skrócie jak następuje:

Produkcja kwasu siarkowego wyniosła w roku 1928 okragło 331.000 t. 50° Bé, w czym produkcja z blendy cynkowej — przeszło 306.000 t. Nie należało spodziewać się w najbliższej przyszłości wzmożenia produkcji kwasu z tego źródła również dlatego, że wyzyskanie zdolności produkcyjnej hut cynkowych leżało u kresu, projekty zaś inwestycyjne zmierzały raczej ku stosowaniu elektrolitycznych metod przerobu rud cynkowych. Maksymalną zdolność wytwórczą kwasu z blendy oceniono na 350.000 t. 50° Bé, istniejących wówczas fabryk przerabiających piryty — na 25.000 t., budowanych w tym czasie fabryk na piryty — na 100.000 t., łączna przeto planowana wytwórczość kwasu wyrażała się liczbą 475.000 t. 50° Bé. Jeżeli uwzględnić projektowane rozszerzenie istnie-

jących już fabryk pracujących na pirytach o 45.000 t., to maksymalna łączna zdolność wytwórcza nie przekraczała by 520.000 t. kwasu 50° Bé rocznie, tj. 325.000 ton kwasu 100%. Niżej podajemy w streszczeniu przykład użytej metody obliczenia zapotrzebowania, dotyczącego zużycia kwasu siarkowego do produkcji superfosfatów.

Głównym odbiorcą kwasu siarkowego na całym świecie jest przemysł superfosfatowy. Konsumpcja kwasu na ten cel oceniana bywa zazwyczaj na 2/3 całkowitego spożycia kwasu. Produkcja superfosfatów w Polsce wzrastała w tym okresie czasu nieustannie, mianowicie z 55.000 ton w roku 1921 do 345.000 ton w roku 1928. Przyjmując, że na wyprodukowanie jednostki superfosfatu należy przeciętnie zużyć 0,53 jednostki kwasu siarkowego (60° Bé), otrzymujemy zużycie na ten cel w roku 1928 — okrągło 228.000 ton kwasu 50° Bé. Dynamika produkcji superfosfatów wskazywała prawdopodobieństwo wyzyskania całkowitej sprawności produkcyjnej, wynoszącej wówczas 550.000 ton superfosfatu rocznie, co odpowiada zużyciu 366.000 ton kwasu 50° Bé. Jeśli dalej założyć, że powierzchnia ziemi pod plugiem stanowiła około 18 mil. ha. i że normy nawożenia wyniosą 38 kg. na 1 ha. — to produkcja superfosfatów powinna by wzrosnąć do 684.000 ton rocznie, co odpowiada zużyciu 453.000 ton kwasu 50° Bé.

Podobne rozumowanie przeprowadzone było w odniesieniu do siarczanu amonu (przy częściovym uwzględnieniu założenia stopniowego zastąpienia kwasu siarkowego gipsem); do produktów naftowych przy ich przerobie w rafineriach; do kwasu solnego; do sztucznych włókien (przy założeniu zaniechania produkcji metodą kolodionową na korzyść metody wiskozowej); w przemyśle metalowym; przy produkcji soli nieorganicznych (zwłaszcza ałunów i siarczanu glinu); przy fabrykacji półproduktów organicznych, barwników, materiałów wybuchowych i preparatów farmaceutycznych; przy produkcji kwasów organicznych (zwłaszcza kwasu octowego i mrówkowego), w przemyśle włókienniczym; przy oczyszczaniu węglowodorów i alkoholi aromatycznych otrzymywanych w koksownictwie i gazownictwie.

Szczegółowe obliczenia zapotrzebowania kwasu siarkowego w poszczególnych gałęziach produkcji, zarówno w roku 1928, jak planowane na

przyszłość, oraz dokładna analiza konsumpcji kwasu przez różnych jego konsumentów dały następujące rezultaty (w tys. ton 50° Bé):

Przeznaczenie kwasu	r. 1928	Planowane
Superfosfaty	228,0	366,0
Siarczan amonu.		
a) z destylacji węgla	32,5	43,5
b) syntetyczny	15,0	90,0
Nafta	20,0	30,0
Kwas solny	15,0	22,5
Sztuczne włókna	12,0	15,0
Przemysł metalowy	10,0	12,0
Sole nieorganiczne	5,0	7,5
Synteza organiczna	5,0	7,5
Kwasy organiczne	4,0	6,0
Przemysł włókienniczy	4,0	6,0
Węglowodory aromatyczne	2,5	3,5
Inne cele	1,0	1,5
R a z e m :	354,0	611,0

Obliczenie powyższe zostało przeprowadzone, jak podano wyżej, w założeniu pełnego wyzyskania zdolności produkcyjnej ówczesnych fabryk superfosfatów, tj. 550.000 t. rocznie; ponadto wprowadzona została dalsza poprawka, zakładająca zużycie superfosfatu w wysokości 38 kg na 1 ha, co daje w rezultacie produkcję superfosfatów wynoszącą 684.000 ton rocznie. Planowane zapotrzebowanie kwasu siarkowego wynosić miało więc ogółem 650.000 ton 50° Bé rocznie, co odpowiada 406.000 t. kwasu 100%. Ponieważ najwyższa możliwa produkcja istniejących, budowanych i projektowanych w roku 1929 fabryk wynosiła 520.000 ton, przeto powstawał deficyt 130.000 ton kwasu 50° Bé rocznie = 81.000 ton kwasu 100%, który powinien być być pokryty przez budowę nowych fabryk.

Faktyczna produkcja kwasu siarkowego w Polsce, aż do wybuchu drugiej wojny światowej nigdy nie osiągnęła tej wysokości. Tak znamienne dla ustroju kapitalistycznego kryzysy poderwały produkcję polską; w roku 1930 konsumpcja kwasu siarkowego nie osiągnęła planowanego w roku 1929 poziomu, zwłaszcza z przyczyn niewyzyskania zdolności produkcyjnej fabryk superfosfatu. Powstały wprawdzie nowe fabryki, mianowicie w Kielcach, zbudowana przez Państwową Wytwórnę Prochu, i w Toruniu, zbudowana przy współdziałaniu przemysłu belgijskiego. Maksymalna jednak przedwojenna

produkcja kwasu nie przekroczyła nigdy liczby z roku 1929, przedstawiając się jak następuje: (w tys. ton kwasu 50^o Bé):

w roku	1929	388
" "	1930	308
" "	1934	223
" "	1936	216
" "	1937	302
" "	1938	314

co odpowiada 196.000 ton kwasu 100^o w roku 1938.

Przeciętna produkcji za lata 1935/37 wynosiła 234.000 ton kwasu 50^o Bé, co odpowiada 146.000 ton kwasu 100^o.

Bezpośrednio przed wojną w granicach Polski istniało 15 fabryk kwasu siarkowego, których charakterystykę przytacza się niżej: (zdolność produkcyjna podana w tonach kwasu 100^o rocznie):

Firma	Miejscowość	Zdolność produkcyjna	Proces produkcyjny
Giesche	Brzeziny	87.500	komorowy
"	Szopienice		"
"	Trzebnia	52.500	kontaktowy
Śląskie Kopalnie i Cynkownie	Lipiny		komorowy i kontaktowy
Zakłady Hohenlohe	Wełnowiec	35.000	komorowy
Huta Donnersmark	Świętochłowice	35.000	komorowy
Polchem	Toruń		kontaktowy
Dr Roman May	Luboń	20.800	komorowy
Rędziny	Rudniki	10.000	komorowy
Państw. Wytw. Prochu	Kielce	18.000	kontaktowy
Kijewski, Scholtze i Sp.	Warszawa	10.000	komorowy
Boruta	Zgierz	10.000	kontaktowy
Chemische Ind.	Gdańsk		komorowy
Dr Larisch	Piotrowice		komorowy

Surowcem w fabrykach śląskich była blenda cynkowa, w pozostałych piryty i markazyty.

Ponadto Państwowa Huta Srebra i Ołowiu w Strzybnicy, posiadała urządzenia do produkcji komorowej z galeny 20.000 ton kwasu 100^o rocznie. Wskazać wreszcie trzeba, że niewielka fabryka „Dr Zeumer“ w Mikołowie miała aparaturę, pozwalającą na destylację ok. 120 ton rocznie kwasu siarkowego, celem otrzymania czystego kwasu akumulatorowego.

W ostatnich latach przedwojennych nastąpiło pewne ustabilizowanie równowagi, jeśli chodzi o surowiec do produkcji kwasu siarkowego.

Mianowicie, produkcja według źródła surowcowego przedstawiała się jak następuje:

Surowiec	Produkcja kwasu 50 ^o Bé	
	r. 1937	r. 1938
Rudy cynkowe	183.000 t.	202.000 t.
Piryty	119.000 t.	112.000 t.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt całkowitego przestawienia w ostatnim roku przedwojennym produkcji kwasu siarkowego z pirytów importowanych na krajowe. Jeszcze w roku 1937 przywieziono do kraju przeszło 50^o potrzebnych do produkcji kwasu siarkowego pirytów z zagranicy, głównie z Hiszpanii i z Afryki Półn. W roku 1938 fabryki kwasu siarkowego, pracujące na pirytach, całą swą produkcję oparły wyłącznie na surowcu krajowym, mianowicie na markazytach z zagłębia kieleckiego o wysokiej zawartości siarki.

Gips, jako surowiec do wyrobu kwasu siarkowego, nie był używany zupełnie, aczkolwiek istniały daleko posunięte studia, prowadzone głównie przez prof. Józefa Zawadzkiego, dotyczące użytkowania tego krajowego surowca.

W ostatnich latach przedwojennych kwas siarkowy nie był przedmiotem handlu zagranicznego, ani w imporcie, ani też w eksporcie. Całość wytwarzanego w Polsce kwasu siarkowego zużywano wewnątrz Kraju, nie było przede wszystkim nadwyżek eksportowych, nie istniała też potrzeba przywozu z zagranicy.

Jak podano wyżej, produkcja kwasu siarkowego w r. 1938 wyniosła 196.000 ton kwasu 100^o. Interesujące jest rzucenie tej liczby na tło światowej produkcji, która w tymże roku wyniosła w liczbach okrągłych 16.000.000 ton. Najważniejszymi producentami były następujące kraje: (w tys. ton kwasu 100^o):

Europa	7.500
w tym: Polska	196
Niemcy	2.050
Włochy	1.150
Francja	1.100
W. Brytania	955
Holandia	525
Ameryka Północna	3.872
w tym: Stany Zjednoczone	3.629
Oceania	503

Liczby powyższe nie obejmują produkcji ZSRR; ostatnie dostępne dane przedwojenne podają produkcję tego kraju w roku 1936 na 1.208.000 ton.

Druga wojna światowa zniszczyła — całkowicie lub częściowo — poważną ilość fabryk kwasu siarkowego w Polsce. Największe jednak szkody poniósł przemysł kwasu siarkowego — podobnie jak inne warsztaty produkcyjne — przez rabunkową gospodarkę władz niemieckich. Toteż po zakończeniu wojny należało użyć nadludzkich nieraz środków, aby doprowadzić do porządku, doinwestować i uruchomić fabryki kwasu siarkowego, których produkcja w roku 1946 wyniosła 124.000 ton, w roku 1947 — 155.400 ton kwasu 100%.

Jeżeli przeto zestawić w jednej tablicy produkcję kwasu siarkowego w Polsce na przestrzeni 100 lat, to otrzymamy następujący obraz (w przeliczeniu na kwas 100%):

rok 1852	510 ton
„ 1870	625 „
„ 1913	225.000 „
„ 1923	164.000 „
„ 1928	207.000 „
„ 1929	242.500 „
„ 1930	192.500 „
„ 1936	135.000 „
„ 1937	189.000 „
„ 1938	196.000 „
„ 1946	124.000 „
„ 1947	155.400 „
„ 1955 (planowane)	540.000 „

Z zestawienia powyższego wynika, że w okresie międzywojennym produkcja kwasu siarko-

wego ulegała wahaniom o amplitudzie dochodzącej do 40%, że najwyższa przedwojenna produkcja kwasu zanotowana była w roku 1929 i że planowana na ostatni rok planu sześcioletniego produkcja kwasu przekroczy niemal dwukrotnie najwyższą przedwojenną produkcję kwasu siarkowego.

Kwas siarkowy jest jednym z kluczowych produktów chemicznych, od którego zależy rozwój całego przemysłu chemicznego, oraz wielu pokrewnych gałęzi produkcji. Wskaźnik wytwórczości kwasu siarkowego jest jednym z najbardziej znamienitych nie tylko do oceny sytuacji w przemyśle chemicznym, lecz również stanowi cechę charakterystyczną rozwoju całego gospodarstwa narodowego. Zwrócenie w planie sześcioletnim szczególnej uwagi na kwas siarkowy wskazuje, że plan ten realizuje zapowiedziane od dawna hasło systematycznego rozwoju przemysłu chemicznego w naszym Kraju.

S u m m a r y :

A short history of sulfuric acid in Poland is described. The period from 1822 (when the first sulfuric acid plant was erected in Warsaw) till the last years is covered in an outline. Some details of production methods, principles of planning and statistical data concerning the last 100 years of production have been also given.

Sulfuric acid is employed in nearly all the branches of the chemical industry as well as in textile industry, petroleum-refining etc.

Piryt jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego

Inż. Z. Bachleda

Podstawowym surowcem do otrzymywania kwasu siarkowego jest piryt. Wprawdzie z blendy cynkowej wytwarzane są również poważne ilości kwasu siarkowego, lecz jest on tu tylko produktem ubocznym. Natomiast anhydryt, względnie gips, staną się dopiero w niedalekiej przyszłości surowcem na większą skalę.

W poważnych złożach występuje piryt na całej kuli ziemskiej, przy czym Europa obfituje również w znaczne jego ilości. Największe pokłady pirytu znajdują się na Półwyspie Pirenejskim, a więc w Hiszpanii i Portugalii, oraz w Z. S. R. R., gdzie występuje w 4-ch rejonach

kopalnianych — Kirowograd, Krasnouralsk, Zinzielewsk i Dziechciaro — Rewdinsk. Poza tym Szwecja, Norwegia, Jugosławia, Finlandia, Włochy, Francja i Grecja posiadają poważne jego zasoby. Polska natomiast pod względem pirytu jest krajem deficytowym. Posiadamy wprawdzie złożę pirytu w Kieleckim, lecz jest ono znikome, nawet w odniesieniu do stosunkowo niskiej u nas na głowę mieszkańca produkcji kwasu. Wydobycie w jednej z kopalń pokrywa zaledwie ułamek naszego ogólnego zużycia pirytu. Sytuację ratuje w pewnej mierze kwas otrzymywany w przemyśle cynko-

wym z prażenia blendy, oraz markazyt otrzymywany jako odpad przy wzbogacaniu urobku kopalń rudy cynkowej.

Nic więc dziwnego, że w związku z dalszym rozwojem przemysłu dokonuje się obecnie kapitalnego posunięcia w kierunku zużytkowania do produkcji kwasu siarkowego złóż anhydrytu i gipsu, w które kraj nasz obfituje.

Piryty, zależnie od pochodzenia, wykazują różne własności. Jest to ściśle związane z ich składem chemicznym. Piryt jest bowiem „rodzimy” siarczkiem żelaza i występuje w przyrodzie mniej lub więcej zanieczyszczony składnikami złoże. Idealny piryt, tj. chemicznie czysty siarczek, zawiera 53,46% S i 46,54% Fe. W pirytach krajowych zawartość tych zasadniczych pierwiastków maleje i waha się, praktycznie biorąc od 28 — 50% S i 30 — 44% Fe. Piryty te w zależności od składu urobku kopalnianego są bezpośrednio sprzedawane do przeróbki, względnie ulegają wzbogaceniu na drodze płukania lub flotacji.

Wpływa to również na stan ich rozdrobnienia. Mamy więc piryt kawałkowy, ziarnisty i flotacyjny. Poza tym, jak już wspomnieliśmy, piryt i markazyt otrzymuje się również przy wzbogacaniu innych rud, jak: blendy cynkowej, galeny, chalkopiryty itd., gdzie występuje on jako domieszka.

Najczęściej spotykanymi w pirytach zanieczyszczeniami, względnie domieszkami są: cynk, ołów, miedź, arsen, wapń, magnez, glin i krzemionka pod postacią siarczków, siarczanów, krzemianów, a w pewnych wypadkach węglanów. Czasem występuje w nich nawet srebro i złoto.

Cynk i ołów — jak długo nie oczyszcza się jeszcze z nich wypałów pirytowych — unie-

możliwiają używanie wypałów tych na większą skalę jako surowca do wytapiania żelaza. Miedź do zawartości 0,5% jest raczej szkodliwa, gdyż dopiero powyżej tej zawartości oplaca się wypały odmiedziowywać. Arsen jest wybitnie szkodliwy ze względu na zanieczyszczanie kwasu i trujący wpływ na masę kontaktową (Cottelle mokre). Wapń, magnez i bar wiążą siarkę w wypałkach na trudno rozkładające się siarczany. Glin jest bierny, stanowi jednak balast. Krzemionka jest szkodliwa z powodu tworzenia niskotopliwych krzemianów, powodujących zbrzydlanie się materiału.

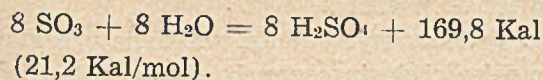
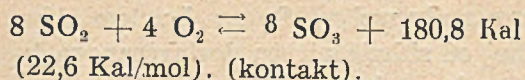
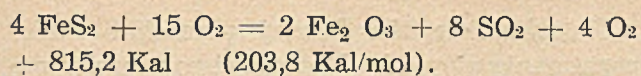
Wszystkie prażalnie piryty przerabiają bardzo chętnie piryt krajowy. Zawartość siarki w lepszych partiach dochodzi w nim do 47%. Posiada on stosunkowo niską ilość domieszek i praży się bardzo dobrze. Wypały, ze względu na czystość nabywane są przez huty żelazne. Ujemną stroną jest to, że nadchodzi on z kopalni w postaci pospółki, t. j. o różnej grubości ziarna — do brył włącznie, zatem wymaga mielenia.

Markazyty flotacyjne krajowe przerabiają się trudniej. Posiadają od 38 — 42% S i wysoką zawartość Zn 2 — 5% i Pb 0,5 — 3%. Wypały otrzymane z nich nie nadają się bezpośrednio do przeróbki w hutach żelaznych i obecnie idą na zwał.

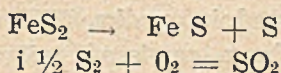
Z pirytów, jak również i z innych siarczków, otrzymuje się kwas siarkowy najlepiej i najtaniej poddając je procesowi prażenia wobec tlenku powietrza. Z otrzymanego na tej drodze dwutlenku siarki powstaje następnie poprzez trójtlenek w reakcji z wodą kwas.

Uproszczony schemat zachodzących przy tym reakcji przedstawia się następująco:

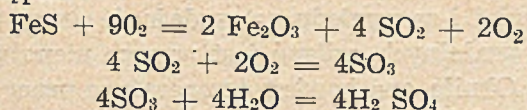
Wynalazczość i racjonalizacja pracy
jest dźwignią postępu i rozwoju
przemysłu Polski Ludowej



W istocie przebieg reakcji jest nieco inny. Mianowicie, drugi atom siarki w pirycie jest słabo związany i przy temperaturze około 500°C odłącza się destylując. W zetknięciu ze strumieniem powietrza siarka ta spala się na SO₂:

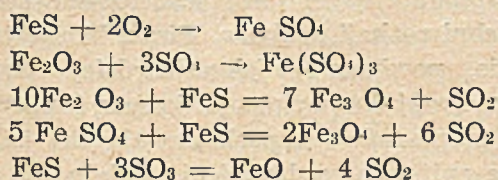


następnie:



Występowanie tych reakcji potwierdza się w ruchu. Mianowicie na górnych piętrach pieców, gdzie piryt rozpala się, widoczne jest gazowanie, które na linii zetknięcia ze strumieniem powietrza daje charakterystyczne przy spalaniu się siarki zabarwienie płomienia. Poza tym znane jest w okresach prażenia przy niedoborze tlenu osadzanie się siarki sublimowanej w zimnych częściach kanałów gazowych.

Prócz wyżej wykazanych, występują jeszcze reakcje pośrednie między wytwarzającymi się produktami a surowcem:



Tworzenie się siarczanów jest o tyle szkodliwe, iż część z nich rozkłada się w temperaturach wyższych od temperatury prażenia pirytu. Nie dość więc, że wiążą siarkę obniżając wydajność przerobu, lecz psują również wypalki.

Piryt, jakkolwiek przy reakcji spalania daje pokaźną ilość ciepła, jednak posiada dość wysoką temperaturę zapłonu, wynoszącą, zależnie od składu i ziarnistości, 400 — 500°C. Reakcja musi więc być zapoczątkowana, a następnie przebiega już samorzutnie, pokrywając straty ciepła, powodowane przez przewodnictwo, promieniowanie, oraz ciepło odprowadzane z gazami wylotowymi i wypalkami.

Proces prażenia pirytu musi być umiejętnie i fachowo prowadzony. Jest on bowiem skomplikowany ze względu na dużą ilość czynników,

mających wpływ na wynik ostateczny. Otrzymywane jako cel prażenia produkty, muszą zaś odpowiadać ściśle wymaganiom stawianym im w związku z dalszą przeróbką. Przy tym wszystkim proces prażenia musi być prowadzony wydajnie — tj. tak, aby z m² powierzchni prażalnej pieca uzyskiwać dostatecznie wysokie odprażenie siarki na jednostkę czasu. Proces musi być prowadzony ekonomicznie.

Produktem podstawowym prażenia pirytu jest dwutlenek siarki. Ponieważ w omawianym procesie służy on do wyrobu kwasu siarkowego, zatem należy rozpatrzyć, jakie powinien posiadać w tym wypadku własności.

Stężenie dwutlenku w gazie utrzymuje się zasadniczo od 5 — 7%. Jednak, zależnie od metody jaką ma być on przerabiany dalej, wymagane jest zróżnicowanie. Przy przeróbce systemem komorowym wymaga się stężenia raczej wyższego tj. 6 — 7% SO₂, gdy przy systemie kontaktowym korzystniejsze są raczej stężenia niższe, a więc 5 — 6% SO₂. Stężenia te przy prażeniu pirytu w normalnych warunkach gwarantują potrzebną dla dalszego procesu ilość tlenu w gazie. Powinna ona wynosić 10 — 11%.

Ze względu na wielkość aparatury kwasowej i związaną z tym dużą bezwładność utrudnione jest szybkie dostrajanie się do zmian warunków przebiegu procesu. Dlatego prażalnia powinna dostarczać fabryce kwasu, gazu możliwie jednakowego, tj. o niezmiennym stężeniu SO₂ i O₂. Jest jasne, że nawet przy bardzo dobrze prowadzonej piecowni muszą występować pewne wahania — jednak w „dobrym ruchu“ biorąc ogólnie nie powinny one przekraczać 0,5% SO₂.

Gazy prażalniane nie powinny posiadać wilgoci, gdyż ta, łącząc się z występującym w pewnych ilościach SO₃ daje kwas. Kwas ten kondensuje, powodując w następstwie rozsadzanie kanałów, komór kurzowych, atakuje urządzenia odpylaczy elektrostatycznych itd. Ponieważ w warunkach ruchowych pracuje się przeważnie na surowcu zawierającym jednak pewne ilości wilgoci, musi się jej wpływ paraliżować przez utrzymywanie temperatury gazu w takiej wysokości, aby do kondensacji kwasu nie dopuszczać.

Gazy wylotowe z prażalni muszą więc być dostatecznie gorące — a kanały i przewody gazowe odpowiednio izolowane. Trzeba w każdym razie o tym pamiętać, iż gazy, wychodzące z od-

pylaczy Cotrella, nie powinny mieć temperatury niższej od 350°C. Przy metodzie komorowej — gdzie stężanie kwasu odbywa się w wieżach Glovera w dużej mierze zawdzięczając ciepłu gazów — temperatura ich (przy wlocie do wież Glovera) powinna być wyższa i wynosić 400°C. Temperatura 500°C stanowi temperaturę graniczną bezpieczeństwa pracy odpylaczy Cotrella, wobec czego nie należy już jej podwyższać.

Gaz oddawany fabryce kwasu powinien być możliwie całkowicie pozbawiony zanieczyszczeń mechanicznych, tj. pyłów i zawiesin. Zanieczyszczenia te są bowiem powodem bardzo poważnych kłopotów i zmartwień. Powodują, że otrzymywany kwas nie odpowiada wymaganiom, ugruntowanym na zasadzie norm i że pojawiają się uzasadnione reklamacje ze strony odbiorców. Pyły wiążą wytworzony kwas i w związku z tym obniżają jego produkcję. Najgroźniejszym jest zaś to, że zaszlamowują one całą aparaturę kwasową, a więc wieże, przewody, chłodnice, kadzie itd., co pociąga konieczność częstych postojów dla czyszczenia i usuwania powodów nienormalnej ich pracy. Odbija się to fatalnie na produkcji kwasu — a również godzi i w samą prażalnię. Piece przy ciągłych zmianach ruchu tzw. potocznie „szarpaninie“ tracą dobry bieg i prażalnia również zaczyna źle pracować.

Teraz słów jeszcze parę o własnościach jakim odpowiadać powinien drugi produkt dostarczany przez prażalnię, a więc wypalki pirytowe.

Pierwszym i zasadniczym wymaganiem stawianym prażalni co do wypalek (za wyjątkiem idących do odmiedziowni) jest to, aby zawartość siarki była w nich możliwie najniższa.

Wymaganie to dyktują dwa poważne względy, a mianowicie: siarka pozostająca w wypalkach jest dla procesu stracona.

Jest to tzw. „siarka nieużyteczna“ — stanowiąca jedną z głównych pozycji strat. Drugi wzgląd — to przydatność wypalek do użytkowania ich jako surowca w hutnictwie żelaza. Siarka stanowi tu zanieczyszczenie bardzo niepożądane do czasu, aż huty zdołają dostatecznie rozbudować swe działy aglomerowni rud.

Wypalki nie powinny być zbrylone, gdyż z powodu trudniejszego dostępu tlenu grudki zazwyczaj posiadają środek źle wyprażony. Zawartość siarki, według stosowanych dawniej norm, nie powinna przekraczać w wypalkach 2% S ogólnej.

Na szkodliwe dla dalszej przeróbki zanieczyszczenia wypalek kierownictwo prażalni ma stosunkowo mały wpływ. Są one bowiem głównie zależne od składu pirytu dostarczanego jako surowiec do prażenia.

Rozpatrzyliśmy wymagania, stawiane prażalni co do jakości dostarczanych przez nią produktów. Obecnie przejdziemy do omówienia czynników wpływających na możliwość otrzymywania produktów o wymaganej jakości i jak należy z nich korzystać, aby proces był dobrze i z możliwie dobrą wydajnością prowadzony.

Jak już uprzednio podkreśliliśmy, gazy prażalne nie powinny zawierać wilgoci z powodu szkodliwego jej wpływu na aparaturę wstępną. Również i ze względu na wydajność pracy pieców prażalnych, wilgoć jest wysoce niepożądana. Obniża ona bowiem temperaturę pracy (w przeciwieństwie do celowego chłodzenia ramion i wału — beзуżytecznie) i zmniejsza w piecu powierzchnię prażalną. Część powierzchni tej pełni rolę suszarni i dopiero, gdy cała wilgoć zostanie odprażona, piryt podgrzewa się — dochodzi do temperatury zapłonu — i rozpoczyna się opóźniony proces jego spalania. Jak z tego widać, piryt brany do prażenia może zawierać tyle tylko wilgoci, ile odpędzić może piętro suszalne umieszczone na sklepieniu pieca. O ile zawartość wilgoci jest wyższa, to niezbędne jest wstępne suszenie pirytu.

Następnym czynnikiem jest rozwinięcie powierzchni reakcji spalania. Piryty, biorąc teoretycznie, powinien być jak najbardziej rozdrobniony. Praktyka wykazuje jednak, iż przy prażeniu w piecach o kapach prażalnych istnieje pewne optimum rozdrobnienia, zależne od temperatury prowadzenia pieca, składu surowca, jego własności fizycznych itd. Piryty za drobny staje się mało przepuszczalny dla przenikania tlenu i gazów — i wbrew założeniu o rozwinięciu powierzchni, szybkość reakcji ulega w nim cofnięciu. Poza tym przy gatunkach pirytu o niższych punktach topliwości — im większy stan rozdrobnienia, tym większa tendencja do spiekania się i tworzenia krusty. Czym drobniejszy piryty, tym więcej pyli i tym więcej przechodzi go do kanałów i komór odpylających, które musimy z mniejszym lub większym trudem czyścić. Jak z tego widzimy rozdrobnienie posiada dwie strony medalu i musi się tu dobierać optimum. Przy trudnościach stosuje się odpowiednie mieszanki pirytu o różnym pochodzeniu, a uzupełniające się co do własności,

Rozwinięcie powierzchni reakcji uzyskuje się jeszcze i na innej drodze. Wprowadzają je zęby umieszczone na ramionach wału, które surowiec przegarniają i nadają mu posuw w piecu. Przy pirytach trudno - prażących się, chcąc częściej odnawiać powierzchnię reakcji, stosuje się obok szybszego biegu ramion — zęby garnące piryty w przeciwnych kierunkach. Przy niezmienionej szybkości posuwu materiału przez piec, uzyskuje się przez to lepsze mieszanie. Poza tym, przegarnianie ułatwia proces prażenia jeszcze i z tego powodu, że przy pirytach ziarnistych z powierzchni ziarna ściera się powstający jako produkt spalania Fe_2O_3 i wchodzi w reakcję stale świeża powierzchnia Fe S.

Temperatura pracy pieca wywiera na proces prażenia zasadniczy wpływ. Czym temperatura jest wyższa, tym prażenie odbywa się szybciej i lepiej. Niestety, istnieje tu wyraźna granica, narzucona przez odporność części metalowych, stanowiących wewnętrzne uzbrojenie pieca — a więc wału, ramion i zębów, oraz topliwość surowca, jak również częściowo wytrzymałość na temperaturę kap prażalnych i obmurza. Ta temperatura graniczna wynosi około $900^{\circ}C$.

Temperaturę pracy pieca reguluje się ilością nadawy piryty i ciągiem. Ciąg powinien być tak regulowany, aby gazy stale posiadały wymagane przez fabrykę stężenie SO_2 . Przy dobrym biegu pieca temperatury układają się w ten sposób, że pas najwyższej temperatury znajduje się na jednej czwartej do jednej trzeciej wysokości pieca (II, III piętro prażalne). Następnie temperatura stopniowo spada, przy czym piętro ostatnie jest już prawie czarne. Wychodzące z niego wypalki nie powinny zawierać zasadniczo więcej niż 2% S ogólnej.

Wał i ramiona pieca powinny być dobrze chłodzone, ze względu na znaczny ich koszt, jak również ubytek produkcji w wypadku konieczności wymiany uszkodzonych części (postoje). Dlatego też muszą one być stale pod czułą obserwacją piecowych, których obowiązkiem jest baczyć, aby na zębach i ramionach nie tworzyły się narosty, aby usuwać z obmurzy i prażywa ewentualne spieki, grożące łamaniem ramion itd. Temperatura powietrza chłodzącego nie powinna u wylotu wynosić więcej jak $200-220^{\circ}C$ przy armaturze z żeliwa zwykłego i $250-280^{\circ}C$ przy staliwach chromowych. Powietrze to powinno być brane do pieców jako prażalne, gdy chcemy utrzymywać temperaturę wyższą, gdy zaś temperatura jest dostatecznie wysoka i nie

należy jej podciągać — zużytkowuje się je w suszarniach, do ogrzewania pomieszczeń itp. Temperatura jest więc obok ciągu podstawowym czynnikiem, warunkującym szybkość reakcji i stopień odprażenia siarki siarczkowej. Natomiast ze względu na niemożność stosowania temperatur wyższych, wpływ nasz na zawartość w wypalkach siarki siarczanowej jest dość ograniczony. Niektóre siarczany rozkładają się bowiem w temperaturach wyższych od $900^{\circ}C$. I tak np. temperatura rozkładu $CdSO_4$ wynosi $896^{\circ}C$, $PbSO_4$ — $965^{\circ}C$, $MgSO_4$ — $972^{\circ}C$, $CaSO_4$ — $1200^{\circ}C$ i $BaSO_4$ — $1510^{\circ}C$. Siarczany tworzą się przy prażeniu piryty w niskich temperaturach i przy małym ciągu t. j. wysokich stężeniach SO_2 . Chcąc więc w miarę możliwości unikać ich tworzenia się oraz związanych z tym strat siarki — trzeba szybko doprowadzić piryty do temperatury zapłonu i najwyższej temperatury spalania. Jest to możliwe przy wprowadzeniu na pierwszą półkę prażalną piryty suchego i podgrzanego z półki suszalnej, znajdującej się na sklepieniu pieca. Poza tym należy pracować na dobrym ciągu i gazach, zawierających nie więcej 7% SO_2 .

Ciąg w piecu odgrywa równie ważną rolę, jak temperatura. Dostarcza bowiem potrzebnego do spalania piryty i do dalszych reakcji tlenu. Poza tym powoduje wymianę gazów, ich mieszanie i wstępowanie coraz nowych partii tlenu do reakcji. Ciąg jest obok nadawy głównym regulatorem temperatury prażenia. Powinien on być żywy, gdyż wówczas występuje dobre mieszanie się gazów i szybka reakcja. Jednak za silny ciąg porywa wiele pyłu i unosi go poza obręb pieca. Żywość ciągu zależna jest zasadniczo od wysokości kap prażalnych, pracy wentylatorów i temperatury gazów. Z tego względu przy planowaniu pieców oblicza się optymalną wysokość kap prażalnych.

Ciąg reguluje się zasadniczo dla całej prażalni pracą wentylatorów, zaś dla poszczególnych pieców zasuwami na sztukcach wylotowych, poza tym ilością doprowadzanego z chłodzenia ramion powietrza, oraz ilością otwartych okienek (odpowietrzników) dla dopuszczenia powietrza zewnętrznego. Każdy piec, ze względu na indywidualne warunki pracy i właściwości, musi być odrębnie nastawiany. Aby piece mogły być dobrze regulowane, każdy z nich powinien mieć osobny napęd z możliwością zmieniania szybkości obrotów wału — a tym samym posuwu nadawy. System taki ma jeszcze tą ogromną zale-

tę, iż w razie jakiegoś uszkodzenia napędu, tylko jeden piec stoi, nie zaś cała prażalnia.

Ilość nadawy surowca zależna jest od jego składu chemicznego i właściwości fizycznych. Poza tym od konstrukcji pieca i regulatorów sprawności procesu — o których już mówiliśmy poprzednio.

Piryty zależnie od rodzaju i pochodzenia zachowują się różnie podczas procesu prażenia. Jedne prażą się łatwo inne trudno.

Od tego zależy ilość nadawy, jaką wprowadzić możemy do pieca przy zachowaniu wymaganej jakości produktów. Piryty łatwe w prażeniu posiadają przeważnie niską zawartość krzemionki i wysoki punkt topliwości. Przy prażeniu ziarno pęka, staje się porowate i umożliwia dobre przenikanie tlenu do wewnątrz. Proces prażenia przebiega więc szybko i całkowicie. Poza tym można tu wykorzystać w pełni czynnik pomocniczy, jakim jest temperatura. Przy pirytach trudno prażących się, występuje często zjawisko zeszkliwania się powierzchni ziarn. Szkliwo to izoluje ziarno i niedopuszcza do dalszego spalania. Poza tym ziarna zlepiają się w bryły, tworzą spieki i narosty. Są to objawy bardzo niebezpieczne, gdyż powodują wżery na wałach, pęknięcie ramion i powlekanie krustą

kap prażalnych. Pirytów takich nie należy prażyć samych. Dodaje się je w pewnych ilościach do mieszanki prażalnej.

Czas przebywania prażywa w piecu ma również wpływ na stopień odsiarczenia. Przy pirytach trudno prażących się stosuje się więc często zwiększanie grubości warstwy bez powiększania produkcji. Wysokość zębów i wytrzymałość ramion nie zezwalają jednak na stosowanie tego środka w znacznie szerszym zakresie.

Prażąc piryty o wysokiej zawartości siarki mamy większą łatwość operowania temperaturą i osiągania dużej produkcji kwasu nawet przy mniejszej nadawie.

Ostatnim, choć nie mniej ważnym czynnikiem, mającym wpływ na przebieg procesu, jest człowiek. Od jego dozoru i obowiązkowości zależy wszystko. W jego rękach spoczywa tempo przebiegu reakcji, jakość otrzymywanych produktów i sprawność urządzeń.

Dobór odpowiednich ludzi do obsługi pieców odgrywa więc zasadniczą i podstawową rolę.

S u m m a r y :

Properties of different kinds of pirites, used in Poland and some aspects of the process of roasting are described.

Prace badawcze w przemyśle nieorganicznym

Dr inż. J. Hawliczek

Problematyka przemysłu nieorganicznego.

Przemysł nieorganiczny należy do najstarszych gałęzi przemysłu chemicznego, gdyż początki jego w Europie sięgają połowy 18-wieku. Przy wachlarzu produktów znacznie mniejszym od organicznego mogłoby się wydawać, że w tej dziedzinie nie wiele już jest nowego do powiedzenia i, że przemysł nieorganiczny nie jest wdzięcznym polem dla pracy badawczej. Obserwując jednak działalność tego przemysłu w ciągu ostatnich dziesiątków lat stwierdzamy, że tak nie jest i że wykazuje on nadal silne tendencje rozwojowe, dając duże pole do działalności badawczej. Działalność ta ujawnia się w wypuszczaniu na rynki nowych produktów, w opracowywaniu nowych metod produkcji, nowych zastosowań dla wytworów przemysłu, w szukaniu nowych surowców itp.

Technika wysokich ciśnień, wysokich i niskich temperatur, stosowanie katalizatorów o

dużej aktywności, urządzenia do absorpcji gazów, do przemywania zawieszin ciał stałych w przeciwnym kierunku, do oddzielania ciał stałych od cieczy i wiele innych urządzeń zostało opracowanych na potrzeby przemysłu nieorganicznego. Znaczną część tych nowych sposobów pracy przejęły rozwijające się później gałęzie przemysłu. Stanowią one poważny wkład do postępu i rozwoju całego przemysłu chemicznego.

Jako przykład niesłabnącej żywotności przemysłu nieorganicznego może posłużyć elektroliza wodnego roztworu chlorku sodu i potasu przy zastosowaniu katody rtęciowej. Metoda ta została w ciągu ostatnich lat znacznie ulepszona, dając dziennie setki ton ługu sodowego i potasowego o wysokim stopniu czystości. Oprócz tego jednak, w zakresie ostatnich 10-ciu lat opracowano szereg nowych metod produkcyjnych, opartych na zastosowaniu powstającego przy tej elektrolizie amalgamatu sodowego,

względnie potasowego. Dzięki temu uzyskano wydatne obniżenie kosztów produkcji, a w wielu wypadkach również wyższą jakość szeregu produktów, zarówno nieorganicznych, jak i organicznych (siarczek sodu, woda utleniona, sól metaliczny, hydrosulfit, hydroksylamina, alkohol sodu, azobenzen z nitrobenzenu, azotoluen i wiele innych związków organicznych).

Polski przemysł nieorganiczny stoi przed zadaniami nieco odmiennymi, aniżeli analogiczny przemysł zachodniej Europy. Przyczyną tego jest stan, w jakim przejęło go odrodzone państwo polskie, oraz sytuacja gospodarcza naszego kraju. Stan ten wymaga specjalnego nastawienia i organizacji pracy badawczej. Musi ona (1) w codziennym wysiłku stać przy boku przemysłu i wspomagać go w dążeniu do uzyskania jak najlepszych wyników na aparaturze niekiedy przestarzałej, nieracjonalnej i nadmiernie zużytej. Musi (2) wskazywać przemysłowi drogi rozwoju, postępu i racjonalizacji oraz umożliwiać swymi pracami wkroczenie na te drogi. Musi wreszcie (3) włożyć duży wysiłek w pracę nad maksymalnym i racjonalnym zużycowaniem krajowych surowców — zagadnieniem szczególnie ważnym dla naszego bilansu handlowego.

Sytuacja w polskim przemyśle nieorganicznym.

Zjednoczone Zakłady Przemysłu Nieorganicznego obejmują swoim programem produkcyjnym wszystkie wytwarzane w Polsce związki nieorganiczne, za wyjątkiem azotowych. Dochodzi jeszcze do tego szereg produktów organicznych o specjalnym charakterze, jak środki ochrony roślin, przyspieszacze dla przemysłu gumowego oraz niektóre kwasy organiczne (cytrynowy, winowy) i ich sole. Osobne zagadnienie stanowią odczynniki chemiczne, które ze względu na specyficzny charakter produkcji wymagają osobnego omówienia.

Tak jak w innych krajach bardziej uprzemysłowionych, rozbudowa przemysłu chemicznego w Polsce zaczęła się od fabryk nieorganicznych. Skutkiem tego ta gałąź przemysłu należy do najstarszych, a większość zakładów sięga wiekiem do 19-go stulecia. Przedsiębiorstwa chemiczne w Polsce rozporządzały, z małymi wyjątkami (przemysł państwowy, sodowy), skromnymi środkami inwestycyjnymi. Odbiło się to zarówno na wielkości zakładów, jak i na ich wyposażeniu. Tylko w nielicznych wypadkach

przeprowadzano modernizację urządzeń, eksploatując przestarzałą aparaturę poza granicę wieku, praktykowaną w tej gałęzi przemysłu w innych krajach.

Zaniedbując urządzenia produkcyjne, nie dbali również ówczesni właściciele tych fabryk o wyposażenie w nowoczesne urządzenia kontrolne, pomiarowe, laboratoryjne i inne. Konsekwencją opisanego powyżej stanu była niska wydajność urządzeń i procesów technologicznych, trudności przeprowadzenia kontroli i duże zapotrzebowanie robocizny. Sytuację taką zastał w r. 1945, wyznaczony przez władze do objęcia fabryk nieorganicznych, zarząd Zjednoczenia. Wymagała ona albo pociągnięcie radykalnych pod postacią likwidacji kilku najbardziej przestarzałych zakładów i budowy nowoczesnej dużej fabryki, która przejęłaby znaczną część produktów nieorganicznych, albo żmudnej pracy nad usprawnieniem i modernizacją poszczególnych urządzeń.

Pierwsza koncepcja odpadła wobec niemożności uzyskania odpowiedniego kompleksu budynków na terenie Górnego Śląska, co umożliwiłoby przeniesienie załóg likwidowanych zakładów do nowej fabryki. Do całkowitej budowy dużej fabryki na nowym terenie Zjednoczenie nie posiadało w tym okresie środków finansowych i organizacyjnych.

Realizacja koncepcji drugiej, a więc usprawnienia i modernizacji istniejących urządzeń, wymaga w pierwszym rzędzie dużego wkładu pracy badawczej. Przystępując do wypełnienia swych zadań, Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego rozporządzało bardzo skromnymi środkami technicznymi. Zaledwie dwa zakłady posiadały niewielkie laboratoria badawcze, mogące z trudem obsłużyć potrzeby fabryk; w pozostałych zakładach istniały jedynie prymitywne i przestarzałe laboratoria analityczno-ruchowe, wyposażone więcej niż skromnie. W tych warunkach nasuwała się potrzeba stworzenia centralnego laboratorium badawczego, dla obsługi wszystkich zakładów w obrębie Zjednoczenia.

Na siedzibę pracowni badawczej obrano Gliwice, ze względu na celowość utrzymania stałego kontaktu ze Zjednoczeniem.

W tym samym okresie jednak powstała koncepcja utworzenia na Śląsku oddziału Instytutu Przemysłu Chemicznego dla obsługi zagłębia przemysłowego. W związku z tym Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego postanowiło zrezy-

gnować z budowy własnego laboratorium badawczego i współdziałać przy budowie Instytutu, aby następnie móc korzystać z jego pomocy. W tym celu Zjednoczenie przydzieliło Instytutowi w jesieni 1946 roku w Gliwicach, przy ul. Sowińskiego jeden budynek z kompleksu zabudowań, uzyskanych od przemysłu metalowego dla Fabryki Odczynników Chemicznych. W budynku tym zainstalowała się filia Instytutu Przemysłu Chemicznego w Warszawie. Filia ta posiada obecnie poważny ośrodek dokumentacji z biblioteką, pracownię analityczną, obsługującą przemysł oraz początki pracowni badawczej. Instytut gliwicki znajduje się narazie w stadium początkowej rozbudowy; należy mu życzyć, aby rozbudowa ta postępowała jak najszybciej i aby stworzone zostały odpowiednie warunki dla obsługi przemysłu, który tej pomocy pilnie potrzebuje.

Prace badawcze dla przemysłu nieorganicznego dadzą się podzielić w związku z opisanym powyżej stanem instalacji fabrycznych na następujące grupy:

A. **Obsługa bieżąca**, polegająca na współpracy instytutu względnie laboratorium badawczego z fabryką nad zagadnieniami związanymi z ruchem, względnie produkcją bieżącą. Są to zagadnienia przeważnie krótkoterminowe, związane z usprawnieniem procesów technologicznych, powiększeniem wydajności, pomiarem parametrów itp. Wymagają one częstych przyjazdów przedstawicieli instytutu do fabryki oraz wyposażenia pracowni badawczych instytutu w urządzenia (aparaty), pozwalające na reprodukcję warunków panujących w poszczególnych elementach aparatury produkcyjnej. Tematów z tej grupy posiada przemysł nieorganiczny dużą ilość. Wprawdzie załogi i kierownictwa zakładów produkcyjnych dokonują znacznych wysiłków, celem uzyskania lepszych wyników, lecz brak własnych fachowców od spraw badawczych oraz potrzebnych do wykonywania prac urządzeń i aparatów, utrudnia i opóźnia uzyskanie lepszych wyników.

Współpraca z instytutem na odcinku obsługi bieżącej znajduje się w stadium początkowym, z powodu niedostatecznego wyposażenia instytutu gliwickiego, ku któremu ciąży ze względu na swe położenie większość zakładów przemysłu nieorga-

nicznego. Szybka zmiana tego stanu i wydadne wzmocnienie instytutu pod względem etatów i urządzeń jest sprawą bardzo pilną z punktu widzenia przemysłu chemicznego Polski południowo - zachodniej, a w szczególności przemysłu nieorganicznego.

B. **Prace i problemy krótkofalowe:**

Do grupy tej należą te zagadnienia badawcze, które stanowiąc pewną zamkniętą całość, mogą być opracowywane w instytucie, względnie w laboratorium badawczym, bez potrzeby stałego kontaktowania się z zakładem produkcyjnym oraz, ze względu na skalę zagadnienia, mogą być opracowane w stosunkowo krótkim terminie kilkumiesięcznym. Zaliczam tu łatwiejsze opracowania nowych produkcji, nowych produkcyjnych metod, opracowania nowych tematów ograniczające się tylko do skali laboratoryjnej, badania nad tematami oderwanymi w związku z pracami biura studiów i in.

Szereg zagadnień tego typu zostało już opracowanych w laboratoriach fabrycznych przemysłu nieorganicznego oraz przez Instytut. Wymienię ważniejsze z nich. W laboratoriach fabrycznych wykonano następujące prace:

1. Otrzymywanie arsenianu wapnia przy pomocy anodowego utleniania arszeniku.
2. Metoda produkcji azotoxu.
3. Otrzymywanie węglań wapnia strącanego.
4. Poprawienie światłoodporności litoponów.
5. Badania nad zastosowaniem surowców krajowych do produkcji ziemi odbarwiającej.
6. Sposób produkcji S_2Cl_2 przez chlorowanie siarki metodą ciągłą.
7. Metoda analizy roztworów podchlorynu sodu i wapna chlorowanego.
8. Sposób otrzymywania pyłu miedzanego z roztworów soli miedziowych.
9. Redukcja bromianów w ługach chloranowych.
10. Poprawienie właściwości mechanicznych mieszanek tiokolowych.
11. Otrzymywanie chemicznie czystego HCl z produkowanego kwasu solnego technicznego.

12. Otrzymywanie chemicznie czystego siarczanu baru.
 13. Wykorzystanie odpadków związków kadmowych przy produkcji litoponu dla prze-robu na żółcień kadmową.
 14. Otrzymywanie chemicznie czystego siar-czanu sodowego dla celów analityczno-farmaceutycznych.
 15. Otrzymywanie nigrozyny wodnej przez sulfonowanie nigrozyny spirytusowej, przeprowadzenie produktu w sól sodową i krystalizacja.
 16. Otrzymywanie arsenianu wapnia: 1) przez zamianę arseniku sublimowanego na arsenin sodu roztworem NaOH i na-stępnie działaniem wapna chlorowanego, 2) działaniem na arsenik surowy wprost potrzebną ilością wapna palonego i wapna chlorowanego.
 17. Otrzymywanie chloralu z alkoholu posul-fitowego i kondensacja z chlorobenzemem.
 18. Otrzymywanie arsenianu wapnia przez bezpośrednie prażenie koncentratu z wap-nem palonym.
 19. Próby utleniania arseniku surowego do kwasu arsenowego.
 20. Próby otrzymywania siarki koloidalnej.
 21. Utlenianie arseninu sodu do arsenianu.
 22. Otrzymywanie azotanu ołowiu.
 23. Otrzymywanie arsenianu cynku.
 24. Otrzymywanie sublimatu poprzez rozpu-szczenie rtęci kwasem azotowym.
 25. Sprawdzenie skuteczności aparatury ab-sorpcyjnej do produkcji HCl.
 26. Próby otrzymywania węglanu potasu z węgla wywarowego o wyższym stopniu czystości niż produkcji obecnej.
 27. Opracowanie parametrów dla procesu u-tleniania arseniku do kwasu arsenowego.
 28. Otrzymywanie dwunitro-o-krezolu i jego soli sodowej.
 29. Otrzymywanie dwufenyloguanidyny (Vul-kator D).
 30. Badania nad korozją podczas otrzymywa-nia o-dwunitro-krezolanu sodu.
 31. Badania nad korozją wywoływaną przez emulgowaną karbolinę i karbolinę z 10% -owym dodatkiem dwunitro-o-krezolanu sodu.
 32. Badania nad korozją żelaza w chloroben-zenie.
 33. Próby otrzymywania żelazocyjanku wap-niowego z siarczanu żelazawego nisko pro-centowego.
 34. Usuwanie NaCl z surowca potasowego.
 35. Otrzymywanie monometyloaniliny.
 36. Otrzymywanie dwusiarczku dwumetylo-dwufenylothiuramu (Vulkator J) z mono-metyloaniliny technicznej (poniemiec-kiej).
 37. Otrzymywanie dwusiarczku thiuramu z o-toluidyny.
 38. Badania nad zależnością pomiędzy wielko-ścią cząstek arsenianu wapniowego, a spo-sobami wytrącania go. Badania nad sposo-bami polepszenia stopnia trwałości zawie-siny handlowego arsenianu wapnia.
- Instytut Przemysłu Chemicznego ukończył w tym okresie dla Zjednoczenia następujące pra-ce:
1. Badania nad podniesieniem wydajności złota z rud arsenowych.
 2. Otrzymywanie Na_2S o wysokiej czystości przez działanie H_2S na NaOH o wysokim stężeniu.
 3. Zwiększenie lepkości roztworów szkła wodnego.
 4. Sprawdzenie metody otrzymywania kadmu i pigmentów kadmowych z odpadków politoponowych.
 5. Otrzymywanie chlorku barowego z odpad-ków po produkcji BaS .
 6. Badania nad rozfrakcjonowaniem szpatu ciężkiego z Boguszowa.
 7. Przeróbka chloranu baru na siarczan, względnie węglan baru i stężony roztwór chloranu sodowego.
 8. Doświadczenia wstępne otrzymywania chlorku magnezu z magnezytu działaniem kwasu solnego.
 9. Zastosowanie kwasu Bondera dla ochrony metali przed rdzą.
 10. Metoda otrzymywania w skali laboratoryjnej alfa - naftyliotiomocznika.
 11. Metoda otrzymywania kwasu 2,4-dwuchlo-rofenoksyoctowego na skalę laboratoryj-ną.

Z wymienionych prac wykonanych w laboratoriach fabrycznych 22 dotyczą opracowania metod otrzymywania nowych produktów i półproduktów nie wytwarzanych poprzednio w Z. Z. P. N., 8 badań nad ulepszeniem produkcji bieżącej, 4 wykorzystania surowców, 3 badań nad korozyjnym działaniem niektórych produktów, 1 metody analitycznej. Rzuci się w oczy duża ilość prac nad nowymi produktami, w stosunku do niewielu prac nad ulepszeniem produkcji bieżącej itp. Przyczyną tego była konieczność skierowania posiadanych skromnych środków badawczych przede wszystkim do prac nad zapelnieniem luk w programie produkcyjnym Zjednoczenia. Na skutek tego musiały zostać odsunięte na dalszy plan pilne zagadnienia, związane z usuwaniem trudności produkcji bieżącej.

C. Problemy badawcze długofalowe w ramach planu sześcioletniego.

Opisana poprzednio sytuacja w przemyśle nieorganicznym zmusza do wstawienia do 6-letniego planu prac badawczych obszernego programu, obejmującego studia i prace nad ulepszeniem i modernizacją większości procesów produkcyjnych przemysłu nieorganicznego.

Program nasz obejmuje między innymi ulepszenia w następujących dziedzinach:

- Produkcja arseniku.
- Przeróbka rud chromowych.
- Produkcja alkali.
- Przeróbka rud barowych.
- Produkcja związków potasowych.
- Produkcja związków siarki.
- Produkcja związków chlorowych.
- Produkcja siarczanu glinu.

Każde z wymienionych zagadnień składa się z szeregu tematów, obejmujących poszczególne produkty, wchodzące w skład grupy względnie pojedyncze etapy pracy technologicznej. Szczegółowe opracowanie tych zagadnień pozwoli na zorientowanie się odnośnie granic możliwości usprawnienia pracy obecnych urządzeń, względnie konieczności ich modernizacji.

Badania muszą być przeprowadzone w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i fabrycznej. Wskazany jest opracowanie ważniejszych fragmentów metod technologicznych, przy użyciu aparatury półtechnicznej, będącej odpowiednikiem aparatury produkcyjnej; pozwoli to na

ustalenie parametrów procesu, zbliżonych do ruchowych.

Drugą część 6-letniego programu prac badawczych obejmują opracowania nowych metod produkcji. Program Z. Z. P. N. przewiduje studia nad metodami produkcji następujących związków:

1. Tlenki metali kolorowych.
2. Węglan trójsodowy (sesquicarbonat).
3. Fosfor biały i czerwony i kwas fosforowy.
4. Sód metaliczny i jego związki.
5. Chloryn sodu.
6. Czterochlorek krzemu.
7. Woda utleniona.
8. Kwas siarkowy z gipsu.
9. Związki magnezu.
10. Przyspieszacze (Vulkatory).
11. Środki do zwalczania szkodników roślinnych i zwierzęcych i inne.

Wnioski końcowe

Streszczając powyższe należy stwierdzić, że przemysł nieorganiczny posiada duże zapotrzebowanie na prace badawcze; tylko niewielką część tego zapotrzebowania jest on w możności pokryć przy pomocy własnych środków. Szczególnie pilne jest zagadnienie „współpracy bieżącej” organizacji badawczych z fabrykami. Współpraca ta winna być jak najbardziej intensywna, wolna od biurokratycznej formalistyki, a biorące w niej udział grupy badawcze winny być dostatecznie wyposażone w materiał ludzki i techniczny.

Drugim, nie mniej pilnym zagadnieniem jest opracowanie tematów związanych z planem 6-letnim. Pilność tych zadań jest spowodowana koniecznością uzyskania potrzebnej dokumentacji w terminach, dyktowanych planem.

Obie grupy zagadnień wymagają pomocy Instytutu chemicznego ze względu na swój czysto technologiczny charakter. Współpraca z wyższymi uczelniami będzie dotyczyć głównie problemów o przewadze czynnika teoretycznego, a więc możliwości zastosowania w przemyśle nowych zdobyczy nauki itp.

S u m m a r y:

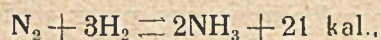
The problems concerning the research on inorganic industry and the results already achieved are discussed. The conclusion is drawn out as to the aid to the Inorganic Industry from the Central Institute of Industrial Chemistry.

Chemia katalizatorów¹⁾

Prof. dr A. Krause

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

W roku 1899 W. Ostwald²⁾ podał definicję katalizy w sposób następujący: kataliza jest wyrazem przyspieszenia powolnego procesu chemicznego w obecności obcej substancji. W roku 1901 Ostwald²⁾ określił katalizator jako każdą substancję, która, jakkolwiek nie należy do produktów końcowych reakcji chemicznej, wpływa na jej szybkość. Definicja Ostwalda była zazwyczaj interpretowana w ten sposób, że katalizator przyspiesza reakcję chemiczną, sam zaś nie bierze w niej udziału i zasadniczo nie ulega zmianie. W nowszej literaturze dotyczącej katalizy należy przede wszystkim wyróżnić ujęcie podane przez Mittascha²⁾, który w roku 1933 wprowadził pewne inowacje do dawnej definicji Ostwalda. Katalizator zaznacza się jako substancja, która, jakkolwiek zdaje się nie brać bezpośredniego udziału w reakcji, takową wywołuje czy też przyspiesza lub nadaje jej pewien kierunek. W roku 1935 Mittasch podał definicję bardziej ogólną: katalizator to pewna substancja, która wpływa na reakcję chemiczną w odniesieniu do jej szybkości i kierunku. A jednak mimo najbardziej ogólnie ujętej definicji — a może właśnie dlatego — katalizator wzgl. kataliza pozostaje w pojęciu wielu chemików i fizyków czymś tajemniczym. Po prostu jest obecny i mimo, że stoi jakby na uboczu, działa i decyduje o kierunku reakcji. Taki pogląd w nowoczesnej nauce jest w wysokim stopniu niepokojący i niezadowolający, wywołując nieprzyjemne uczucie czegoś nieuchwytnego i nieokreślonego, co w naukach eksperymentalnych odczuwa się jako poważną lukę. Chemik ujmuje wyniki swych doświadczeń pisząc równania chemiczne. Reakcje zachodzące w obecności katalizatora wyraża się również za pomocą równań chemicznych jak np.:



lecz ta forma równania nie zadowala i każdy przyznaje milcząco, że napisał równanie reakcji, która sama przez się nie zachodzi. Owszem, zachodzi, gdy (przy zachowaniu pewnych warunków) obecny jest odpowiedni katalizator. Powstaje zatem pytanie, dlaczego nie uwzględnia się w równaniu katalizatora, skoro obecność jego w powyższej reakcji jest nieodzowna. Chemicy będą zadowoleni dopiero wtedy, gdy będą pisać równania z udziałem katalizatora, gdyż wów-

czas uwzględni się jego właściwy udział, a przede wszystkim to, że jest on w reakcji potrzebny. W związku z tym może powstać pewne zastrzeżenie w odniesieniu do dawnej definicji katalizatora, który wprawdzie działa, lecz właściwie nie powinien brać udziału w reakcji, bo po pierwsze nie może podlegać zmianom, a po drugie powinien on być czynnikiem bezinteresownym pod względem energetycznym. Co do punktu pierwszego, należy zaznaczyć, że zmiany, jakim podlegać może katalizator, mogą być niekiedy bardzo subtelne, uchylające się naszym obserwacjom. Zwłaszcza w warunkach, gdy tylko minimalna część powierzchni katalizatora jest objęta degeneracją i regeneracją, jesteśmy bezradnymi obserwatorami, specjalnie wtedy, gdy wspomniane zmiany zachodzą w szybkim tempie. Różnica między katalizatorami - przenośnikami a katalizatorami właściwymi (kontaktami) jest raczej ilościowa. Istotnie zostało stwierdzone, że zmiany zachodzące np. na platynie w ciągu jej działania katalitycznego mogą być poważne, zwłaszcza po upływie dłuższego czasu. Wykazały to badania jej powierzchni za pomocą mikroskopu elektronowego³⁾. Czy tego rodzaju zmiany należy uważać jako mechaniczne w sensie uszkodzenia sieci przestrzennej metalu, czy też jako chemiczne, pozostaje sprawą nie łatwo dającą się rozstrzygnąć. Zmiany o których mowa, mogą być, jak już wspomniano, bardzo subtelne np. sprzyjające tworzeniu się rodników metalu i niekoniecznie chemiczne w ścisłym znaczeniu tego słowa. Mogą to być zmiany, w których zaznacza się jedynie pewna tendencja zapoczątkowanej reakcji chemicznej. Zresztą między mieszaniną mechaniczną dwóch partnerów a gotowym ich związkiem chemicznym istnieje cała skala przejściowych (pośrednich) stadiów o charakterze bardziej fizycznym czy też bardziej chemicznym, tzn. układów o różnej trwałości. Trudno nieraz powiedzieć, gdzie w tej skali znajduje się granica kończącego się układu fizycznego a zapoczątkowanego układu chemicznego. Katalizator jest przede wszystkim „mediatorem“, który w „ścisku“ i „dezorientacji“ partnerów chemicznych wprowadza pewien porządek, a następnie ułatwia im reakcje chemiczne. W działaniu katalizatora powinna się zatem zaznaczyć pewna orientacja czy też orga-

nizacja w stosunku do substratu lub też pewne „powinowactwo“ między katalizatorem a cząsteczkami mającymi ulec reakcji. Katalizator nie może być w stosunku do danego układu, w którym działa, bezinteresowny lub zupełnie obcy. Z tego więc wynika, że w obecności katalizatora jednostki trudno reagujące przekształcają się w jednostki zdolne do reakcji. Takimi jednostkami łatwo reagującymi są wolne rodniki czyli pseudoatomy ⁴⁾. Katalizator działa z tej racji, że albo sam posiada już w pewnym stopniu strukturę rodnikową, albo też ułatwia tworzenie się potrzebnych rodników. Jeżeli takowe w trakcie reakcji katalitycznej stale się regenerują, wówczas mamy nieprzerwany łańcuch reakcji katalitycznej ⁵⁾. Dzieje się to na powierzchni katalizatora, gdzie w ramach pewnych nietrwałych zespolów czyli nietrwałych kompleksów złożonych z zainteresowanych zespolów atomowych pewne cząsteczki wyłączają się z powyższych kompleksów, inne zaś ich miejsce zajmują w stale powtarzającym się rytmie wahadlowym, który koniec końcem polega na rezonansie elektronowym, co do którego byłoby pożądane ujęcie z punktu widzenia teorii kwantów ⁶⁾. W ten sposób udało się zobrażać szereg procesów katalitycznych za pomocą prostych równań rodnikowych. Co się tyczy wolnych rodników, to okres ich trwania jest zapewne krótki, niekiedy może nawet nie osiągać zupełnego stanu swobody. Należy do tego zagadnienia podchodzić z pewnym umiarem. Jeżeli tworzenie się wolnych rodników czyli pseudoatomów uważa się za postulat zbyt daleko posunięty, wystarczy sobie wyobrazić, że katalizator zapoczątkowuje tworzenie się takich rodników, czyli wystarczy, że katalizator powoduje pewną deformację, czy też orientację cząsteczek mających wejść w reakcję. Podobne jest pojęcie związku chemicznego, które bynajmniej nie jest jednolite, zwłaszcza w odniesieniu do jego trwałości. Zanim wytworzy się zupełnie trwały związek chemiczny, może on być zapoczątkowany w sposób fizyczny na skutek adsorpcji dwóch partnerów, zanim po wielu subtelnych zmianach dojdzie ostatecznie do wytworzenia się trwałej i dobrze zorganizowanej indywidualności chemicznej. W podobny sposób rodniki mogą się zaprezentować w różnych stopniach swobody aż do wolnych rodników włącznie. W związku z tym katalizator może podlegać bardziej lub mniej wyraźnym przejściowym zmianom, niekiedy bardzo sub-

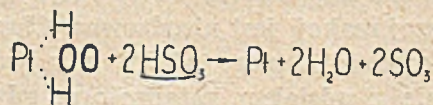
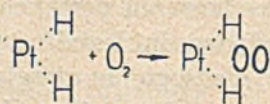
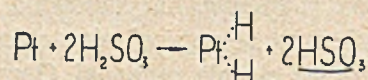
telnym. Jeżeli dla uruchomienia reakcji katalitycznej wystarczy zaledwie pewna deformacja zainteresowanych cząsteczek czyli pewna tylko tendencja rodnikotwórcza, wówczas trudno będzie na katalizatorze spostrzec zmiany, które dałyby się chemikowi uchwycić eksperymentalnie. Wtedy też udział energetyczny katalizatora w ogólnym bilansie energetycznym reakcji katalitycznej może być tak nieznaczny, że trudno go wykazać pomiarowo. Rola katalizatora sprowadza się często do wytworzenia pola elektrostatycznego.

Powyższe wytyczne posłużyły za podstawę ujęcia z punktu widzenia chemicznego reakcji katalitycznych wyrażonych w równaniach z udziałem katalizatora. Jako przykłady opracowano:

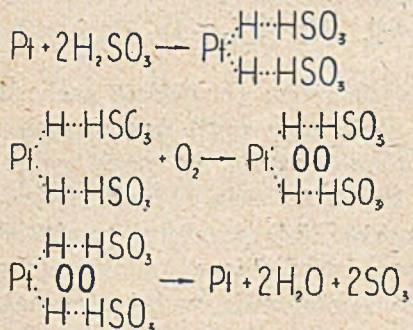
- 1) proces kontaktowy otrzymywania SO_3 z platyną jako katalizatorem,
- 2) zapłonienie wodoru na powierzchni czerni platynowej,
- 3) rozkład katalityczny wody utlenionej przez platynę rozdrobnioną,
- 4) syntezę amoniaku w obecności katalizatora mieszanego składającego się z żelaza oraz żelazinu lub glinianu potasu i sodu.
- 5) utlenianie amoniaku na powierzchni platyny,
- 6) otrzymywanie metanolu z CO i H_2 w obecności katalizatora mieszanego tlenku cynku i chromu,
- 7) metodę Fischera - Tropscha.

1) Proces kontaktowy otrzymywania SO_3 .

Ponieważ w procesie tym według Wielanda ⁷⁾ potrzebne są ślady wody, przeto powstają ślady kwasu siarkawego. Jego atomy wodoru mogą być zaangażowane przez platynę, która z wodorem tworzy układy stopotwórcze, w czym zaznacza się więc pewne „łakomstwo“ wodorowe platyny. Powstają zatem wolne rodniki HSO_3 , które łatwo utleniają się tlenem cząsteczkowym uprzednio zaktywowanym przez wodór atomowy na platynie ⁵⁾.

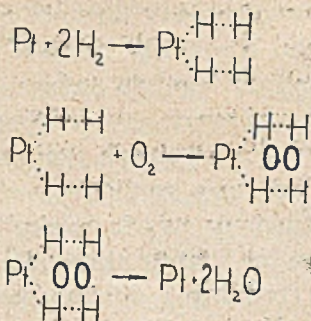


Powyższe równania można również wyprowadzić, nie nalegając koniecznie na tworzenie się wolnych rodników. Wystarczy zaznaczyć jedynie tendencję tworzenia się takowych, czyli deformację cząsteczek H_2SO_3 pod wpływem powinowactwa wodorowego platyny. Skutkiem tego cząsteczki H_2SO_3 uderzają o powierzchnię platyny, zwłaszcza w tzw. miejscach aktywnych, w których z powodu pewnych uszkodzeń znajdują się swobodniejsze atomy względnie jony, a może nawet swoiste rodniki Pt nie uwięzione zespołowo, jak to bywa w zorganizowanej sieci przestrzennej. Nie jest to jednak zwykłe uderzanie fizyczne, gdyż równocześnie cząsteczka H_2SO_3 staje się „zachwiana“⁸⁾, a zapoczątkowuje się pewien akt chemiczny, który może się skończyć na wolnych rodnikach lub conajmniej posunąć się w tym kierunku. Zapewne w tych warunkach atomy wodoru podlegają ciągłym drganiom pomiędzy powierzchnią platyny a resztą zniekształconej cząsteczki H_2SO_3 , w trakcie czego się deformują i mogą przybrać charakter jakby wolnych atomów, choć przejściowo i w przeciągu bardzo krótkiego czasu. Ta chwila jednak starczy dla wprowadzenia w stan aktywne cząsteczki tlenu zamieniając ją np. w H_2O_2 , w związku z czym z łatwością powstaje SO_3 . Powstałe cząsteczki SO_3 i H_2O uwalniają się spod opieki katalizatora jako nie mające z nim nic wspólnego, robiąc miejsce dla nowych cząsteczek H_2SO_3 .



2) Zapłonienie wodoru na powierzchni czerni platynowej.

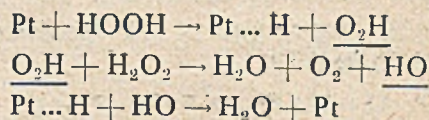
„Głód“ wodorowy platyny powoduje zniekształcenie cząsteczki wodoru zamieniając takową w stan pseudoatomowy, wskutek czego cząsteczka tlenu wciągnięta w orbitę tegoż wodoru ulega aktywowaniu:



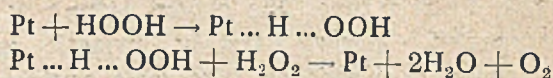
Wysoki efekt kaloryczny z racji tworzenia się cząsteczek wody starczy, by wywołać zapłonienie przepływającego nad powierzchnią platyny wodoru - gazu.

3) Rozkład katalityczny wody utlenionej przez platynę.

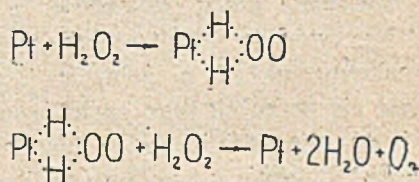
W jednej z poprzednich publikacji reakcję tą przedstawiono za pomocą równań rodnikowych⁵⁾.



Również przystępnie można ująć powyższe zagadnienie wyrażając w równaniach jedynie tendencję rodnikotwórczą.



Równania można też w nieco innej wersji przedstawić:



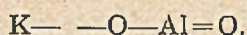
4) Synteza amoniaku w obecności katalizatorów mieszanych⁹⁾.

Synteza amoniaku wymaga katalizatorów mieszanych składających się z żelaza metalicznego porowatego i odpowiednich aktywatorów w postaci różnych tlenków metali, jak np. glinianu lub żelazynu potasu czy też sodu. Jeśli chodzi o te ostatnie, to są one dlatego czynne, że tworzą między sobą związki nie definitywnie jeszcze wykształcone. Ich sieć przestrzenna nie powinna być w całości zorganizowana, lecz ob-

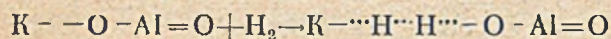
darzona pewnymi defektami sieciowymi podobnie jak niżej wspomniany chromin cynku w syntezie metanolu. Nie każdy związek podwójnych tlenków metali do tego się nadaje, lecz jedynie taki, który zachowuje swą zdeorganizowaną strukturę w temperaturze syntezy amoniaku. W przeciwnym razie zamieniłby się w trwały związek pozbawiony owych defektów i zarazem swych zdolności katalizatorskich. Strukturę nieczynnego (trwałego) glinianu potasu należy sobie wyobrazić w najprostszy sposób według wzoru:



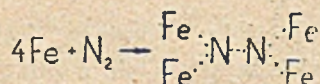
natomiast nietrwały a katalitycznie czynny glinian potasu posiada strukturę rodnikową według schematu:



Do takiego związku mogą się z łatwością włączyć cząsteczki wodoru, wskutek czego wodór cząsteczkowy zostaje zaktywowany. Można też sobie wyobrazić, że cząsteczki wodoru w tych warunkach podlegają deformacji lub też się rozluźniają, uzyskując w ten sposób większe zdolności do reakcji:

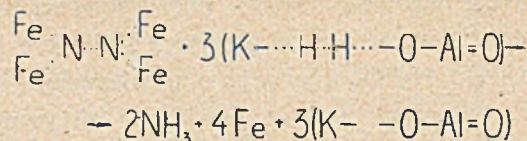


Prócz aktywowania cząsteczek wodoru w syntezie amoniaku potrzebne jest aktywowanie cząsteczek azotu. To zadanie spełnia żelazo metaliczne. Żelazo może tworzyć azotki jak np. Fe_2N , Fe_3N i inne. Nie chodzi jednak w tym przypadku o gotowy i trwały związek azoto-żelazowy; taki związek jako mało czynny jest w tym przypadku niepożądany. Chodzi raczej o tendencję angażowania się azotu w tym kierunku pod wpływem żelaza. W odpowiedniej temperaturze cząsteczka azotu „kokieta” z wieloma atomami Fe, tworząc jakby rezonansowy pseudocząsteczkowy układ z żelazem. Cząsteczka azotu staje się wskutek tego zachwiana w swej trwałości, lecz nie definitywnie i trwale związana przez metal, gdyż w tym przypadku nie byłaby już tak bardzo podatna na reakcję z wodorem. Można to ująć w sposób następujący:



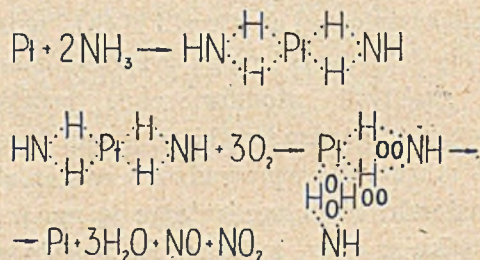
Jeśli poza tym warunki przestrzenne są sprzyjające, zdeformowana (zniekształcona) cząsteczka azotu staje się zdolna do reakcji ze zdeformowanymi cząsteczkami wodoru obecnymi w powyższym zespole potasowo-glinowo-

wodorowym odbierając mu wodór, a to przede wszystkim z tego powodu, że niewątpliwie zaznacza się pewne powinowactwo chemiczne azotu do potasu i glinu lub co najmniej tendencja w tym kierunku.

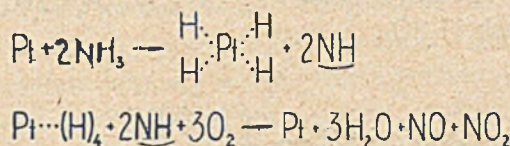


5) Utlenianie amoniaku na powierzchni platyny¹⁹⁾.

Platyna z powodu powinowactwa wodorowego deformuje (zniekształca) cząsteczki NH_3 , co wywołuje silne drgania atomów wodorowych między platyną a atomami azotu. Chwilami więc atomy wodoru mogą uzyskać niemal pełną swobodę, upodabniając się do wolnych atomów zdolnych do aktywowania tlenu cząsteczkowego. Równania można pisać w sposób następujący:



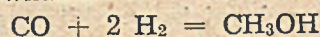
Równania dadzą się też ująć z udziałem wolnych rodników:



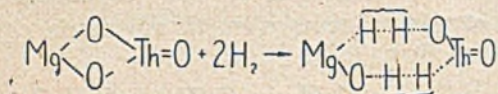
W układzie mogą oczywiście zachodzić jeszcze inne reakcje w myśl powyższych założeń, wskutek czego pojawić się mogą wolne rodniki jak NH_2 lub NOH oraz związki takie, jak hydroksylamina i N_2O utrudniające niekiedy przebieg procesu utleniania amoniaku lub przyczyniające się do obniżenia wydajności reakcji.

6) Otrzymywanie metanolu z CO i H_2 w obecności katalizatora mieszanego tlenku cynku i chromu.

Reakcja przebiega w temperaturze od 370—450° pod ciśnieniem około 200 atmosfer w myśl ogólnego równania

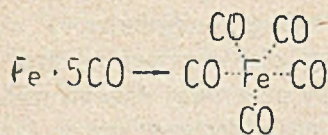


nio pewnej destrukcji (aktywacji), traktując je uprzednio odpowiednim kwasem. Bentonit i montmorylonit są związkami kompleksowymi (kwasy glinokrzemowe względnie glinokrzemiany), których działanie aktywujące w stosunku do cząsteczki wodoru należy podobnie przedstawić jak w przypadku rodnikowego toranu magnezu.

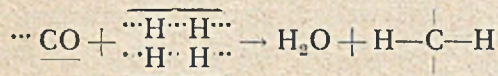


Mieszanka MgO + ThO₂ nie posiada oczywiście podobnych zdolności.

Aktywowanie CO można ująć według schematu:



Wszystkie zdeformowane (zorientowane) cząsteczki CO działają następnie utleniająco na powyższy zespół magnezowo - torowy, odbierając mu zaktywowane atomy wodoru. Można to napisać przy pomocy uproszczonego równania, w którym uwzględniono jedną tylko zaktywowaną cząsteczkę CO (podkreśloną) oraz odpowiednią liczbę atomów wodoru znakowanych znakiem \sim w powyższych wzorach:



W związku z tą reakcją regeneruje się rodnikowy toran magnezu, a powstały H—C—H jest potrzebnym elementem tworzącego się węglowodoru, obejmującego przypuszczalnie taką liczbę owych elementów, ile cząsteczek CO zaangażowanych przez metaliczny składnik katalizatora weszło równocześnie w reakcję.

S u m m a r y:

A catalyst influences the rate and the direction of the reaction. It acts as a facilitating agent for the transformation of the molecules into the forms reacting readily, as free radicals or pseudoatoms. It should be supposed that Huettig's quasimolecules or H. S. Taylor's faint compounds possess such a radical structure. In general, it can be said, that the molecules under the influence of a catalyst undergo certain changes as regards to the structure and orientation. Some-

times pseudomolecular resonance systems are formed as in the synthesis of ammonia.

Changes of the catalysts during the reaction are often very subtle and very difficult to notice experimentally.

The following processes have been examined:

- 1) The contact process of SO₂ synthesis.
- 2) The combustion of hydrogen on the surface of platinum black.
- 3) The catalytic decomposition of H₂O₂ by platinum black.
- 4) The synthesis of NH₃.
- 5) The combustion of NH₃.
- 6) The synthesis of CH₃OH.
- 7) The method of Fischer and Tropsch.

Equations are given for all those catalytic reactions where also the catalyst is included.

The catalytic action of platinum in hydrogen combustion depends upon a transformation of the hydrogen molecule into a pseudoatomic state. As a result the oxygen molecule drawn into the activity sphere of pseudoatomic hydrogen becomes active. In the synthesis of CH₃OH zinc chromite is acting as a catalyst, provided it has certain lattice defects or a radical structure. The same role is played by the „desorganized“ magnesium thorate, bentonite or montmorillonite in the method of Fischer and Tropsch.

LITERATURA

- 1) Por. poprzednie komunikaty. A. Krause i A. Hermannówna, „Reakcja benzydynowa platyny“, Przegląd Chemiczny (w druku); A. Krause, „Własności katalityczne węgla“, Przemysł Chemiczny (w druku).
- 2) Por. A. Mittasch, Katalyse u. Determinismus, Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie, Berlin (1938).
- 3) Por. S. Z. Roginskij, I. I. Tretjakow i A. B. Szechter, Żurn, fizyčesk. chim 23, 50 (1949).
- 4) W sprawie rodników por. np. F. Haber i R. Willstätter, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2844 (1931); W. A. Waters, The chemistry of free radicals, Oxford (1946).
- 5) A. Krause, Przegląd Chemiczny VI, Nr 5—6, str. 129 (1948).
- 6) A. Krause, Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Praca Kom. Mat. - Przyn. A, V, 3, str. 163 (1948); A. Krause, Wiad. Chem. II, 17 (5), str. 97 (1948).
- 7) H. Wieland patrz F. Ephraim, Anorg. Chemie, Dresden i Lipsk (1922).
- 8) H. S. Taylor („Faint chemical compound“), G. F. Hüttig („Quasimoleküle“) por. I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Lipsk (1938).
- 9) Por. B. Neumann, Lehrb. d. chem. Technol. u. Metallurg., wyd. 3, tom I, str. 410, Berlin (1939).
- 10) Por. prace J. Zawadzkiego i współpracowników. Roczniki Chem. 22, 220 (1948).
- 11) The Fischer - Tropsch Plant of Ruhrchemie A. G. — Sterkade - Holten. Combined Intelligence Objectives Sub - Committee. London. H. M. Stationary Office (1945); Standard Oil Developm. Co. U.S.A (Alexis Voorhies), patent franc. 918720 (1947); M. W. Kellogg Co. U.S.A., patent franc. 924909 (1947).
- 12) Por. H. J. Emeléus i I. S. Anderson, Ergebn. u. Probleme d. modernen anorg. Chem. Berlin (1940), str. 376.

Produkty siarkowe z gipsu

Inż. E. Majewski

zagadnienie otrzymywania kwasu siarkowego i siarki oraz cementu z gipsów bezwodnych, czyli anhydrytów, nie jest problemem nowym, jednakże zastosowanie do powyższego celu gipsów uwodnionych w nowobudującej się fabryce, nosi charakter przedsięwzięcia pionierskiego, a równocześnie taniego pod względem kosztów własnych wytwórczości. Zastosowanie gipsów zamiast anhydrytów powoduje konieczność zmian w aparaturze, oraz parametrów procesu technologicznego, w wyniku czego należy uważać rozkład termiczny gipsów uwodnionych za zupełnie nowy proces technologiczny.

Otrzymywanie kwasu siarkowego z anhydrytów metodą I. G. Farbenindustrie w Wolfen było już wielokrotnie opisywane w literaturze światowej (B. I. O. S. trip Nr 1901). Podkreślić tutaj należy tylko podstawowe cechy charakteryzujące ten proces:

- a) użycie anhydrytu, glinki wysoko alumiowej, piasku, wypałów pirytowych jako surowców mieszanych w młynie produkującym mąkę surową o składzie poddyktowanym składem chemicznym Portland-Cementu. Ponieważ po zmieleniu nie następowało już wyrównanie składu mąki, użyte surowce posiadały stałość składu chemicznego, która pozwalała na otrzymanie mąki surowej o stałym składzie przez dostatecznie długie okresy czasu.
- b) użycie koksiku do wsadu celem zredukowania części siarczanu wapnia do siarczku, przy czym powstający siarczek, reagując z resztą siarczanu w reakcji sprzężonej, powodował obniżenie temperatury wymaganej do całkowitego wypędzenia siarki w postaci SO_2 . Jest sprawą podstawowego znaczenia utrzymanie możliwie osiągalnej stałości stosunku zawartości $\text{C}:\text{CaSO}_4$ we wsadzie. Jeśli we wsadzie węgla w stosunku do CaSO_4 byłoby za dużo, to zbyt wiele CaSO_4 zredukowałoby się do CaS i CaS pozostałby w klinkrze; jeśli węgla byłoby za mało, utworzyłoby się w stadium wstępnej redukcji za mało CaS i część CaSO_4 pozostałaby nie rozłożona w klinkrze. Zarówno CaS jak i nadmiar CaSO_4 są niedopuszczalne w klinkrze. W warunkach fabryki Wolfen wysoka czy-

stość anhydrytu (99,7% CaSO_4) oraz stałość składu koksiku gwarantowały dobre wyprażenie siarki.

- c) piece anhydrytowe w Wolfen były piecami obrotowymi o bardzo małej wydajności wyprażonego klinkru, w porównaniu z piecami prażącymi klinkier z wapniaka. Piece te, przy wymiarach 70 m długości, 3,2 m średnicy zewnętrznej, 20 cm grubości wyłożenia, produkowały zaledwie 120—125 ton klinkru, podczas gdy piec dla wapniaka o analogicznych wymiarach posiada zdolność produkcyjną ponad 300 ton. Istotnie, wsad przebywał w piecu w Wolfen 6—7 godzin, co umożliwiało użycie piasku jako surowca krzemionkowego, podczas gdy w normalnych piecach dla wapniaka użycie piasku jest niedopuszczalne, ponieważ reaguje on zbyt powoli.
- d) podstawowym osiągnięciem Wolfen, które zadecydowało o uzyskiwaniu dobrego prawidłowego cementu, było zastosowanie dmuchawy wtórnego powietrza obracającej się wraz z silnikiem na płaszczu pieca obrotowego. Chociaż próby techniczne rozkładu anhydrytu datują się już od pierwszej wojny światowej, jednak pierwsza duża instalacja w Lewerkusen nie produkowała jeszcze cementu prawidłowego. Mianowicie, zachodziła okoliczność, że gazy siarkowe uchodzące z pieca wymagały atmosfery utleniającej w piecu, aby tworzące się ślady COS , H_2S i par siarki mogły się spalić ilościowo do SO_2 . Tymczasem atmosfera utleniająca uniemożliwiała całkowite wyprażenie siarki z zamiaru, ponieważ w tych warunkach część CaS , utworzonego we wstępnej reakcji redukcji, a potrzebnego dla reakcji sprzężonej utleniała się z powrotem do CaSO_4 . Dopiero zastosowanie w Wolfen dmuchawy wtórnego powietrza umożliwiło prażenie klinkru w atmosferze niemal neutralnej, i utlenienie szkodliwych domieszek wtórnym powietrzem przy końcu pieca, gdzie temperatura gazów była jeszcze dostatecznie wysoka (800°C).

Problem produkcji siarki elementarnej z anhydrytów powstał w Niemczech dopiero przy końcu drugiej wojny światowej jako połączenie

już znanego procesu otrzymywania siarki elementarnej z normalnych gazów prażalnych i próby otrzymania cementu portlandzkiego oraz gazów prażalnych na piecu rusztowym Lurgi w Niedersachsenwerfen (D. R. P. 740.285). Piec rusztowy Lurgi, będący jedynie konstrukcyjnym ulepszeniem aparatu Dwight-Lloyda, używanego w hutnictwie do spiekania rozdrobionych rud, był już przedtem używany do produkcji cementu portlandzkiego z wapniaka (np. cementownia Opole Miasto).

Produkcja siarki elementarnej rozwinęła się technicznie w Trail w Kanadzie, gdzie warunki ekonomicznie nie zezwalały na daleki transport kwasu siarkowego, a rolnicza okolica zmuszała do przerobienia wielkich ilości gazu siarkowego ulatniającego się przy prażeniu blendy cynkowej.

Po wybudowaniu kilku zakładów produkujących 100%-wy SO_2 z gazów prażalnych metodą ekstrakcji zapomocą amin aromatycznych, w roku 1941 przystąpili Niemcy do budowy fabryki siarki elementarnej w Szopienicach na okupowanym terytorium Polski w czasie drugiej wojny światowej w oparciu o gaz prażalny, otrzymywany z zawieszinowych pieców dla blendy cynkowej. Fabryka ta, po przejęciu jej przez władze polskie w lutym 1945 r., jest w dalszym ciągu w ruchu po wprowadzeniu szeregu ulepszeń przez polski personel. Natomiast wybudowana w roku 1944 fabryka w Niedersachsenwerfen nie została uruchomiona. Okazało się mianowicie, iż na ruszcie, wobec współlistnienia gazów prażalnych, węgla i pary wodnej, tworzyły się w gazie prażalnym konkretne ilości COS i H_2S , których występowanie uniemożliwia absorpcję w aminach, powodując ich zniszczenie; temperatura gazów zaś była za niska, aby umożliwić spalanie domieszek. Nauczeni wielką stratą w Szopienicach w roku 1944, gdzie ślady COS i H_2S doprowadziły do straty kilkunastu ton amin i do wielotygodniowej przerwy, Niemcy w porę wstrzymali ruch. Po tym nastąpiło zbombardowanie fabryki, tak iż fabryka praktycznie wcale nie była w ruchu.

Już od dawna wiadomo było geologom polskim, iż w województwie kieleckim występują wielkie złoża gipsów mioceńskich. Jednakże brak zainteresowania przedwojennych władz polskich tym problemem oraz zupełny brak środków komunikacyjnych (najbliższa stacja kolei normalno-torowej w odległości 50 km) uniemożliwiały przystąpienie do eksploatacji. W toku Kongresu Inżynierów i Techników Polskich w grudniu

1946 r. rzucona została myśl wykorzystania tychże gipsów do produkcji kwasu siarkowego. Zimą 1946 — 1947 autor niniejszego artykułu zainteresował powyższą sprawą Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego, zwracając uwagę na rewelacyjnie niskie spodziewane koszty produkcji kwasu siarkowego z odkrywkowych gipsów. Po szeregu konferencji władze przemysłowe Kraju zdecydowały, iż wobec całkowitego opanowania procesu rozkładu anhydrytów w Wolfen, można przystąpić do budowy fabryki opartej o gipsy. W lutym 1948 r. wobec trudności w rozwiązaniu zaopatrzenia Kraju w siarkę elementarną, na interpelacje Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego rzucił autor myśl produkcji siarki elementarnej z gipsów kieleckich, a po przeprowadzeniu dowodu realnych kosztów własnych takiego zakładu projekt ten został zaakceptowany przez władze. Fabryka ta oprzeć się miała o proces w piecach obrotowych cementowych, podobnie jak w Wolfen, a dalszy ciąg procesu miał być wzorowany na fabryce w Szopienicach.

Latem 1948 r. przystąpiono do sprawdzenia podstaw surowcowych dla fabryki. Państwowy Instytut Geologiczny oceniał zasoby gipsów w tymże rejonie na 20.000.000 ton pewnych, a 200.000.000 ton przypuszczalnych. Dotychczasowe wyniki badań wykazały, iż zasoby są bardzo poważne. Do chwili obecnej wykonano 40 wierceń badawczych, głębokości 10 — 60 m, przeważnie powyżej 30 m i stwierdzono zasoby wielokrotnie wyższe od cytowanych 20.000.000 ton. Ponieważ obszar występowania gipsów rozpościera się na przestrzeni około 40 km^2 , a wiercenia nie są jeszcze zakończone, nie można jeszcze przewidzieć czy przypuszczalna górna granica wysokości zasobów (200.000.000 ton) będzie osiągnięta już dziś, jednakże można stwierdzić, iż mamy tu do czynienia z potężnym bogactwem surowcowym, być może najważniejszym po węglu, rudach cynkowych i soli kuchennej w naszym kraju. Niezwykle ważnym czynnikiem jest tutaj wielka dostępność złoża, a stąd łatwość eksploatacji. Na wielkich, ciągnących się kilometrami kwadratowymi przestrzeniach, gips występuje całkowicie na powierzchnię ziemi, a grubość pokładu przeciętnie waha się w granicach 10 — 35 m. W miejscach, gdzie gips chowa się pod powierzchnią, ściany jego są częstokroć tak grube, że wysoce rentownym staje się nawet zdarcie kilkunastu metrowego nadkładu wobec możliwości eksploatacji ściany 20—30 m.

Tabela 1

Oznaczenie próby i głębokość		SiO ₂ nierozp. w HCl	H ₂ O %	Al ₂ O ₃ + + Fe ₂ O ₃	CaO %	SO ₃ %	MgO %	CO ₂ %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
B. Otwór 1	1 m	1,15	18,28	0,22	39,70	42,10	ślady	3,64	
	2 m	3,72	19,91	0,45	31,20	44,60	—	—	
	3 m	1,60	20,20	0,25	32,06	45,70	—	—	
	4 m	0,20	20,52	0,30	32,48	46,12	ślady	—	
	5 m	1,85	20,02	0,40	31,86	45,77	”	—	
	6 m	0,63	20,58	0,18	32,50	46,00	—	—	
	7 m	0,48	20,35	0,30	33,25	44,60	—	0,92	
	8 m	1,90	20,00	0,32	32,00	45,75	ślady	—	
B. Otwór 4	22 m	1,70	20,27	0,20	32,00	45,30	”	—	
	23 m	2,10	20,23	0,25	31,90	45,45	”	—	
	24 m	1,35	15,90	0,25	37,40	35,50	”	9,40	
	25 m	4,50	19,87	0,30	30,90	44,00	”	—	
	48 m	1,35	20,40	0,35	32,00	45,75	”	—	
	49 m	1,48	20,1	0,25	32,05	45,75	”	—	
	50 m	5,30	14,89	0,40	36,60	32,00	”	10,90	
	51 m	2,37	20,42	0,25	31,80	45,00	”	—	
	52 m	3,13	19,22	0,25	31,75	44,80	”	—	
54 m	2,65	19,36	0,22	32,90	43,40	”	1,40		
B. Otwór 7	0,5 m	1,22	20,26	0,40	32,20	46,00	”	—	
	1,5 m	1,22	19,90	0,42	32,27	46,10	”	—	
	2,5 m	3,70	19,74	0,45	31,25	44,80	”	—	
	3,5 m	4,12	19,50	0,42	31,22	44,70	”	—	
	4,5 m	4,15	19,89	0,43	31,08	44,40	”	—	
	5,5 m	6,20	19,15	0,45	30,35	43,30	”	—	
	6,5 m	11,00	18,07	0,55	28,53	41,50	”	—	
	7,5 m	7,95	18,73	0,47	29,63	42,90	”	—	
	27 m	3,13	19,90	0,30	31,50	45,10	”	—	
	28 m	4,30	19,20	0,30	31,30	44,75	”	—	
	29 m	1,25	20,15	0,32	32,20	46,05	”	—	
B. Otwór 3	8 m	16,34	—	3,51	27,31	36,74	0,72	3,19	
	24 m	1,85	—	2,74	34,43	44,00	0,43	3,39	
Ł. Otwór 3	1 m	1,30	20,3	0,5	32,3	45,5	ślady	0,11	
	2 m	0,60	20,2	0,35	32,75	45,25	”	0,12	
	3 m	0,70	20,3	0,25	33,4	45,1	”	0,15	
	4 m	2,10	20,4	0,55	32,2	44,2	”	0,18	
	5 m	1,8	20,6	0,37	32,2	44,25	”	0,13	
Ł. Otwór 8	3 m	5,40	19,5	0,52	30,5	42,1	0,12	0,55	
	4 m	4,0	19,6	0,45	30,9	43,0	0,18	0,54	
	5 m	4,55	19,8	0,52	31,0	42,85	0,14	0,16	
	6 m	2,8	19,7	0,25	32,75	44,2	ślady	0,41	
	7 m	3,15	19,5	0,25	32,05	44,05	”	0,29	
	8 m	4,8	19,8	0,3	30,35	43,4	”	0,34	
	9 m	7,25	17,43	0,75	30,60	37,95	”	0,19	
	10 m	9,75	16,0	1,05	29,0	34,28	”	6,07	
	11 m	6,6	17,5	1,00	31,5	37,80	”	2,55	
	12 m	7,55	16,8	0,9	30,55	37,2	”	2,15	
	Ł. Otwór 9	3 m	1,9	18,0	0,43	33,2	41,27	”	1,14
		4 m	0,8	19,8	0,25	33,2	45,7	”	0,16
5 m		0,6	20,4	0,17	33,0	45,9	—	—	
6 m		1,2	20,1	0,3	32,8	44,4	ślady	0,28	
7 m		1,3	20,0	0,3	33,3	45,5	”	0,09	
8 m		5,00	9,4	0,7	41,85	21,2	0,8	10,95	
9 m		2,3	19,8	0,3	33,15	44,4	ślady	0,23	
10 m		2,9	19,4	0,34	32,8	43,3	”	1,0	

Porównując warunki górniczej eksploatacji gipsu i wapniaka używanego w zwykłym cementownictwie, stwierdzić należy, iż otrzymany gips nie powinien być absolutnie droższy w koszcie własnym od wapniaka. Jeśli chodzi o mineralogiczne postacie występującego gipsu to panuje tu duża różnorodność odmian. Znajdujemy gipsy: tafelkowe, przeważnie na wierzchu, drobnokrystaliczne, skaliste szare ciemne miodowe, margliste, grubo - krystaliczne selenity, zwietrzałe, wyplukane. Pod względem składu chemicznego gipsy te zostały bardzo starannie zbadane. Sto kilkadziesiąt analiz z których niektóre przytaczamy w tabeli 1 wykazuje dużą rozbieżność składu.

Występują tu więc obok gipsów o wysokiej czystości 97 — 98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, czasem nawet powyżej 99%, gipsy zanieczyszczone węglanem wapnia i glino-krzemianami. Poza tym, jak wy-

kazały rezultaty wierceń, częstokroć spotyka się przelawienia marglisto-ilaste, o zmiennej grubości, od kilku cm do kilku metrów. Przelawienia te są poważną komplikacją dla procesu technologicznego w fabryce, o czym mowa będzie później, trzeba je będzie więc w trakcie eksploatacji górniczej w miarę możliwości usuwać. Jest rzeczą jasną, że grube wkładki pozwolą się z łatwością usunąć, natomiast rozpoznanie i oddzielenie cienkich wkładek napotka niewątpliwie na wielkie trudności. Jest rzeczą charakterystyczną, iż poziomy wód gruntowych w samych gipsach przeważnie nie występują, źródła biorą normalnie początek z pod gipsów pod którymi znajduje się trudno przepuszczalna warstwa ilów marglistych, względnie margli kredowych.

Źródła te, których analizy przytoczone są w tabeli 2, mają wyjątkowo wysoką twardość.

Tabela 2

Próba wody*)	SiO_2	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	SO_2	Cl	Twardość całkowita
Źródło I	12,8	850	38	5,6	1100	12	90,32° niem.
Źródło II	16	850	39	6	740	14	90,46° niem.

*) Wyniki analizy obliczono w miligramach oznaczonej substancji na litr wody.

W związku z powyższym, zaopatrzenie fabryki w wodę przy założeniu, iż fabryka wybudowana będzie w bezpośrednim sąsiedztwie złóż, napotkało na bardzo poważne trudności. Przepływająca w odległości ok. 10 km rzeka nizinna posiada wodę wprawdzie miękką, lecz mętną i latem o temperaturze do 25°C. Wobec konieczności jej filtrowania oraz odległego transportu okazało się najekonomiczniejszym wykorzystanie nielicznych okolicznych źródeł i strumieni, które wypływając z obszaru wapieni posiadają wodę o odpowiedniej twardości. Aczkolwiek ilości wody, których mogą dostarczyć łącznie nie przekraczają 30 litrów na sek., to jednak przy zastosowaniu obiegu zamkniętego wody przez wieże chłodnicze ilość ta byłaby wystarczająca i tylko część tej wody należałoby filtrować, a temperatura wody regenerowanej z wież chłodniczych również nie przekraczałaby 25°C. Mimo to zastosowanie wody chłodniczej o temp. 25°C zmusiłoby do pewnych zmian w konstrukcji fabryki siarki elementarnej i mogłoby się odbić na wydajności oleum w fabryce kwasu siarkowego, o czym zresztą mowa będzie później. Perspekty-

wy zastosowania wody artezyjskiej w tym terenie również nie są korzystne, ponieważ znajdujące się w podłożu pod gipsami margle kredowe nie są wodonośne i wodę należałoby pompować z dużych głębokości.

Jako pozostałe surowce do wytworzenia wsadu pieca cementowego projektowano pierwotnie:

- gliny trzeciorzędowe, występujące nad gipsami w miejscach, gdzie gipsy zapadają się głębiej, wysokokrzemionkowe, wysokożelaziste, a stosunkowo niskoaluminowe, używane w okolicy do wyrobu cegieł. Przy wyborze tego surowca decydowały względy natury ekonomicznej, ponieważ są one bardzo tanie.

Analizy glin cegielnianych (Tabela 3)

Analizy te wykonano z próbek wysuszonych na powietrzu.

- Do wzbogacenia wsadu piecowego w tlenek glinu, konieczny w ilości gwarantującej prawidłowy skład cementu oraz czę-

Tabela 3

Oznaczenie próbki i głębokość	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	CO ₂ %
Teren I gł. 2 m	56,48	13,38	6,22	5,60	1,88	3,06
5 „	59,50	13,44	5,45	6,68	1,94	4,02
6 „	57,28	14,56	6,05	5,90	1,94	3,64
8 „	51,52	14,16	5,45	8,52	2,24	6,36
Teren II gł. 1 „	62,48	14,78	6,82	1,86	1,58	0,40
2 „	52,80	15,28	6,37	7,66	1,89	4,60
3 „	57,54	13,96	5,45	6,70	2,02	4,88

ściowo w tlenek żelaza, zamierzano użyć materiału z hałdy jednej z kopalń żelaza w niedalekim sąsiedztwie o składzie: SiO₂ — 43,53%, Fe₂O₃ — 10,58%, Al₂O₃ — 28,49%, str. prażenia 14,06%.

c) Do przeprowadzenia wstępnej redukcji w piecu obrotowym zamierzano użyć koksi-ku o ziarnie 0 — 10 mm o składzie zawierającym najmniejszą możliwą zawartość części lotnych.

Tabela 4

Analiza bezpośrednia i elementarna koksi-ku

L. p.	% wilgoci	% popiołu	% cz. l.	Ciepło spalania kal.	% C (Węgiel)	% H (wodór)	% S (siarki lotnej)	% N (azotu)	% O (tlenu)
472a/128	1,84	12,23	3,55	6750	82,16	0,71	0,46	1,01	1,59

Tabela 5

Analiza popiołu koksi-ku

L. p.	% SiO ₂ (krzemionki)	% Al ₂ O ₃ (tlenku glinu)	% Fe ₂ O ₃ (tlenku żelaza)	% CaO (tlenku wapnia)	% MgO (tlenku magnezu)	% SO ₄ (siarczanów)	% P ₂ O ₅ (pięciotlenku fosforu)	% alkali
561a/128	36,01	18,76	18,93	9,20	3,98	10,16	0,218	0,58

Wyniki analiz odnoszą się do próby „w stanie wysuszonym na powietrzu“.

Okazało się jednak, że trzeba będzie użyć koksi-ku o ziarnie 5 — 10 mm, aby dalej obniżyć zawartość części lotnych, szkodliwych dla katalizatora; poza tym zawartość kilku procent węglanu wapnia w tanich glinach cegielnianych wpływałaby na obniżenie zawartości SO₂ a podwyższenie zawartości CO₂ w gazach prażalnych co zmuszałoby do pewnego powiększenia wymiarów aparatury kwasowni. Wzrost kosztów amortyzacji okazał się o tyle poważny, iż różnica ta zezwala na dowiezienie z odległości nawet kilkudziesięciu kilometrów glin bezwęglanowych również odkrywkowych. Poszukiwania w tym kierunku są w toku.

Przy projektowaniu fabryki zasadniczym problemem okazało się zagadnienie kinetyki tworzenia się klinkru z gipsu w porównaniu z kine-

tyką anhydrytu. W rezultacie eksperymentów, które potwierdziły rezultaty prób, wykonanych przed wojną przez prof. dr Zawadzkiego, okazało się, iż gipsy reagują znacznie szybciej od anhydrytów i że wobec tego użycie do wsadu krystalicznego wolno reagującego piasku jest niemożliwe, a krzemionkę należy dodawać do wsadu w postaci wysoko-krzemionkowych glinokrzemianów. W wyniku powyższego wymiary pieców do prażenia klinkru z gipsu będą znacznie mniejsze od anhydrytowych, nie wiele się różniące od normalnych pieców dla wapniaka.

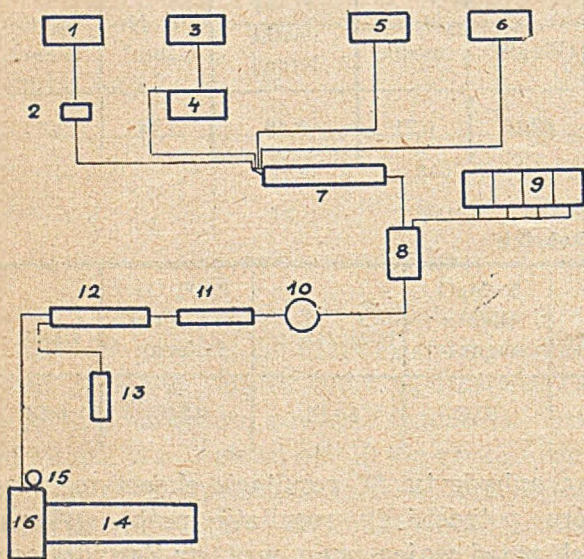
Drugim, zasadniczym problemem przy projektowaniu fabryki jest opanowanie zmienności składu chemicznego gipsów. W rachubę do chwili obecnej wchodziły dwie koncepcje:

a) sortowania gipsów w kamieniołomie, odrzucania gipsów niżej procentowych, uży-

cia tylko gipsów o stałej zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a więc czystych, co umożliwiłoby zastosowanie metody suchej produkcji cementu, jak w Wolfen.

- b) Użycie bez sortowania do produkcji całych ścian gipsowych, łącznie z cieńszymi przekładkami ilów przy zastosowaniu drogi mokrej w cementowej części instalacji. Metoda mokra umożliwia dokładne wymieszanie wielkich partii szlamu surowego w zasobnikach sprężonym powietrzem, lub pompą głębinową i skorygowanie ujednolinionego szlamu do wymaganego optymalnego wkładu przez dodatek czystych zmielonych na szlam składników z zasobników wyrównawczych.

Schemat aparatury do produkcji klinkru z gipsu metoda mokra.

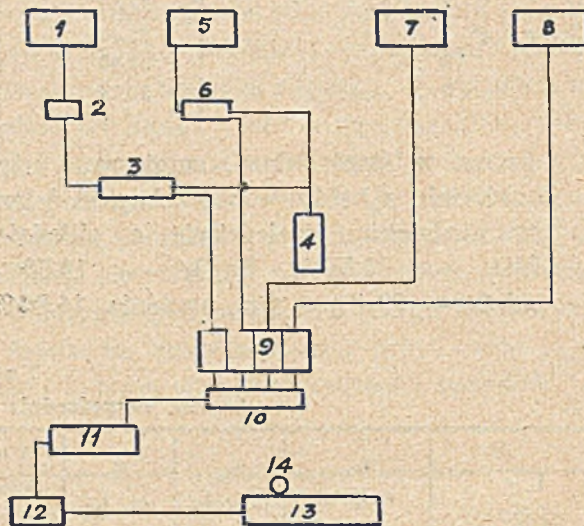


1. skład gipsu,
2. łamacz gipsu,
3. skład gliny,
4. szlamownik gliny,
5. skład koksiku,
6. skład wypalków pirytowych,
7. młyn szlamu surowego,
8. zbiornik szlamu surowego,
9. zasobniki szlamu korekcyjnego,
10. filtr,
11. wstępne suszenie na aparacie Lepola,
12. odwadnianie gipsu,
13. gazogenerator,
14. piec cementowy,
15. dmuchawa wtórnego powietrza,
16. komora spaleniowa gazu piecowego.

Okazało się jednak, że sortowanie gipsów, mimo iż jest operacją wysoce kosztowną, nie doprowadziłoby do wyników. Przy wielkiej różnorodności mineralogicznych postaci występują- względem cieplnym — bilansują zwiększone zu-

tego gipsu, sortowanie na oko jest całkowicie zawodne, a poszczególne gatunki gipsów tak są ze sobą pomieszane, iż oddzielenie gatunków

Schemat aparatury do produkcji klinkru z gipsu metoda sucha.

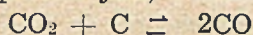


1. skład gipsu,
2. łamacz gipsu,
3. odwadnianie gipsu,
4. gazogenerator,
5. skład gliny,
6. suszarnia gliny,
7. skład koksiku,
8. skład wypalków pirytowych,
9. bunkry surowców,
10. ważenie,
11. młyn mąki surowej,
12. zbiornik mąki surowej,
13. piec cementowy,
14. dmuchawa wtórnego powietrza.

bardziej zanieczyszczonych węglanami i glino-krzemianami jest niemożliwe. Ta właściwość przesądza o konieczności zastosowania metody mokrej. Metoda mokra wymaga dodatkowej operacji odfiltrowania ze szlamu, zawierającego ok. 40% wody, części jej, aż do uzyskania na filtrze ciasta o zawartości ok. 20% wody, i zwiększonego zużycia paliwa na odparowanie pozostałej wody. Jednakże, ewentualne zastosowanie wstępnego suszenia na aparacie Lepola, wynikająca stąd możliwość daleko posuniętego obniżenia temperatury gazów odlotowych suszarni (150°C) w porównaniu do temperatury gazów odlotowych przy odwadnianiu gipsów na sucho (300 — 350°C) możliwość całkowitego wykorzystania ciepła zawartego w odwodnionym wsadzie przez wprowadzenie gorącego (500°C) wsadu wprost do właściwego pieca pod

życie ciepła. Natomiast możliwość uzyskania stałego standardowego optymalnego składu mieszanki surowej, utrzymanie stałości stosunku $C:CaSO_4$ i poszczególnych tlenków (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,) daje całkowitą pewność otrzymania stale prawidłowego klinkru.

Odwadnianie łamanego gipsu przy metodzie suchej powinno być ukończone w temperaturze ok. $500^{\circ}C$. Odwadnianie mielonego gipsu przy metodzie mokrej w temperaturze $500^{\circ}C$ gazem generatorowym, powinno również przejść bez zaburzeń, ponieważ w tych granicach temperatur reakcja między zmielonym gipsem, a zmielonym koksikiem jeszcze się nie zaczyna, a przebiegająca się nieznacznie w prawo reakcja między gazami spalinowymi, a koksikiem:



jest tak powolna, że można ją zupełnie pominąć. Natomiast przy metodzie mokrej, na skutek odwadniania całego wsadu w temperaturze do $500^{\circ}C$, glinokrzemiany tracą całą wodę konstytucyjną i do właściwego pieca przejdzie wsad całkowicie odwodniony, co jest wysoce korzystne dla procesu, gdyż brak wody przeciwdziała powstawaniu H_2S , COS , zabójczych przy otrzymywaniu siarki metodą ekstrakcji aminami.

Podstawy ekonomiczne fabryki.

Przy założeniu jednoczesnej produkcji cementu i gazów prażalnych okazuje się, iż produkcja cementu z gipsów jest tylko nieznacznie droższa od produkcji normalnego cementu portlandzkiego. Analizując poszczególne pozycje kosztów własnych cementu z gipsów, stwierdzamy:

- 1) Koszt własny 1 tony surowca gipsowego będzie w przybliżeniu ten sam co przy wapniaku ze względu na analogiczne warunki górniczej odbudowy.
- 2) Koszt mielenia i łamania miękkiego gipsu będzie nawet niższy niż przy wapniaku.
- 3) Koszt własny prażenia klinkru z gipsu będzie wyższy od kosztu prażenia klinkru normalnego z powodu zwiększonego zużycia ciepła. Odwodnienie gipsu, usunięcie wody ze szlamu w metodzie mokrej, zwiększają zużycie ciepła o ok. 1000 Kcal/kg klinkru, czyli o ok. 200 kg mialu węglowego na tonę klinkru. Poza tym dodatek koksiku do wsadu w ilości ponad 5% spowoduje również dalszy wzrost zużycia opału o ok. 900 Kcal/kg klinkru. Koszta

amortyzacji i eksploatacji pieca będą nieomal że nie zmienione, nieco wyższe będzie zużycie energii w motorach, powodujących obracanie się pieca ze względu na zwiększony ciężar wsadu w porównaniu z wagą otrzymanego klinkru.

- 4) Koszta transportu, składowania i mielenia klinkru, składowania i ekspedycji cementu, będą te same co przy normalnym cemencie.

Jest więc jasne, iż zwiększenie kosztów własnych produkcji cementu będzie bardzo nieznaczne, w granicach 5 — 7,00 zł podstawowych na 1 tonę, tym zwiększeniem kosztów własnych cementu należy obciążyć koszt własny siarki w gazach prażalnych, przypadającej na 1 tonę kwasu siarkowego, ponieważ przy produkcji 1 tony cementu otrzymuje się ilość siarki w gazach, potrzebną do wyprodukowania 1 tony kwasu siarkowego 100%-go. Nie ma dotychczas takiego procesu, któryby zezwalał na osiągnięcie siarki w postaci gazu prażalnego przy takiej cenie jednostkowej. Zarówno piryty, jak blenda cynkowa jak i stosowana w U. S. A. siarka z Luizjany wytwarzają siarkę w postaci SO_2 o wielokrotnie wyższym koszcie własnym. Ponieważ przy procesie gipsowym dalsza przeróbka gazu prażalnego odbywa się według normalnych zasad produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową jasnym jest, iż kwasownia, otrzymując gaz siarkowy o wyjątkowo niskim koszcie własnym, wyprodukuje też kwas najtańszy. Abstrahując już od wszelkich kosztów związanych z importem pirytów, jest oczywiste, iż wobec bogactwa odkrywkowych złóż gipsowych w kieleckim, centralnego ich położenia wobec całego kraju, oraz niskiego kosztu produkcji kwasu siarkowego z gipsów, teren ten automatycznie narzuca się jako przyszły główny producent kwasu siarkowego w Polsce.

Jeśli chodzi o fabrykę siarki, to użycie gazu prażalnego z pieca gipsowego z góry stwarza korzystne przesłanki dla rentowności oddziału. Jednakowoż niska cena siarki w gazie nie przesądza jeszcze sprawy; konieczne jest jeszcze współistnienie taniej, zimnej letem wody ($250 m^3$ wody/1 tonę S) i niewielka odległość od zagłębia węglowego (1 tona koksu na 1 tonę siarki). Zagadnienie wody chłodniczej jest wogóle centralnym zagadnieniem całego tego nowego zespołu przemysłowego. Jak zobaczymy później, przy opisie technologicznym poszczególnych oddziałów, dostawa zimnej w lecie

(8—13°C) wody jest niezbędnym warunkiem prawidłowego ruchu fabryki siarki i uzyskania żądanej wydajności oleum w miesiącach letnich. Minimalna dostawa wody zimnej w miesiącach gorących dla fabryki musiałaby wynieść ok. 370.000 m³ miesięcznie, t. zn. ok. 8 m³/min. Jest rzeczą wątpliwą uzyskanie takich ilości wody artezyjskiej w terenie pierwotnie wybranym pod budowę fabryki, a położonym w rejonie występowania gipsów.

Obliczenia wykazują, iż dowóz gipsu surowego kosztować będzie taniej, niż sprowadzanie tak poważnych ilości wody rurociągami. Poważną rolę gra tutaj także główny kierunek strumienia produktów gotowych, gdyż fabryka kwasu siarkowego z gipsów jest szczególną fabryką, w której waga produktów końcowych jest tylko nieznacznie niższa od wagi surowców, natomiast w każdej taryfie przewozowej produkty gotowe silniej są obciążone kosztami przewozu niż surowce. Ponieważ główny strumień produktów fabryki skierowany będzie na północ-zachód, wydaje się bardzo prawdopodobnym oddalenie fabryki od złóż gipsowych o kilka lub kilkanaście kilometrów w kierunku północnym, gdzie występują obfite źródła wodne. Inną koncepcją jest przesunięcie fabryki nad Wisłę, gdzie przybrzeżne żwiry i piaski zawierają wielką ilość wody gruntowej zimnej, a różnica w kosztach transportu wodnego produktów gotowych i dowozu węgla ze Śląska barkami, pokryje zwiększony koszt dowozu surowca. Decyzja odnośnie ostatecznego ulokowania fabryki zapadnie w najbliższej przyszłości.

Dane technologiczne dla oddziału produkcji cementu metodą moką.

Gips z kamieniołomu, zanieczyszczony nieznaczną ilością ilów, magazynowany będzie w składzie przyfabrycznym, mechanicznie obsługującym. Wielkość składu ustalona zostanie w zależności od odległości fabryki od kamieniołomu. Gips po wstępnym złamaniu w kamieniołomie zostanie w fabrycznych łamaczach dalej rozdrobiony aby odciążyć pracę pierwszej komory młynów. Gлина wydobyta z normalnych złóż odkrywkowych, możliwie najbliższych fabryki, zostanie w szlamownikach zeszlamowana wodą, celem usunięcia ziaren piasku. Zawiesina cząstek gliny w wodzie nie zostanie odwodniona, lecz ciecz skieruje się wprost do głównych młynów szlamu surowego. Dla wzbogacenia gliny w tlenek glinu będzie się dodawać częściowo

produkt z hałdy kopalni żelaza. Koksik skieruje się bez suszenia wprost ze składu do młynów szlamu. Dodatek wypałów pirytowych nie będzie prawdopodobnie potrzebny w poważniejszych ilościach, ponieważ surowce zawierają dostateczne ilości żelaza, może on być tylko stosowany jako ostateczne wyrównanie zawartości Fe₂O₃ do wymaganego optimum. Młyny surowcowe, połączone obiegiem zamkniętym z klasyfikatorami, drobić będą cały wsad do wielkości ziarna scharakteryzowanej pozostałością na sicie 4900, wynoszącą 8—10%. Młyny posiadać będą dostateczną rezerwę produkcyjną, stosowaną powszechnie w cementownictwie. Pył strącany przy oczyszczaniu gazu piecowego w odpylni, łączyć się będzie ze szlamem, wpływającym z młynów i wprowadzać do wielkich zasobników, w których nastąpi dokładne przemieszanie całej masy sprężonym powietrzem lub pompą głębinową, powodujące uśrednienie składu chemicznego. W tym stadium pobranie próby szlamu surowego do analizy i czas potrzebny do wykonania analizy spowoduje konieczność budowy odpowiednich wymiarów zasobników. Konieczne będą szybkie techniczne metody analizy. Po wykonaniu analizy skoryguje się w zasobnikach skład chemiczny szlamu przez dodatek wymaganych składników, magazynowanych w postaci szlamu w zbiornikach wyrównujących i nastąpi powtórne dokładne przemieszanie. W ten sposób otrzyma się wielkie partie ujednorodnionego szlamu z surowców o zmiennym składzie, zezwalające na ciągłą pracę pieców w optymalnych warunkach składu chemicznego. Szlam ten o składzie chemicznym, narzuconym wymaganiami składu Portland-Cementu, o zawartości ok. 5,7% koksu i ok. 40% wody, odwodzi się na filtrach próżniowych do zawartości 20 — 22% wody i otrzymane ciasto zmagazynuje. Następnie kieruje się ten wilgotny surowiec na suszarnię wstępną typu pieca taśmowego, przez którą przechodzą gazy spalino-we z właściwej suszarni obrotowej.

Intymny kontakt gazów z wilgotnym surowcem powoduje ekonomiczne obniżenie temperatury gazów kominowych (150°C) i znaczny stopień wysuszenia surowca. Właściwe odwodnienie gipsu będzie miało miejsce w suszarni-piecu obrotowym w temp. do 500°C. W tym zakresie temperatur przy dostatecznie powolnym posuwie materiału odwodnienie gipsów jest całkowite. Suszarnia opalana będzie gazem generatorowym z generatora zawieszinowego, gdyż zbyt

wysoka temperatura spalin nie jest pożądana. Gorący odwodniony produkt z pieca - suszarni przeprowadzony będzie bezpośrednio do właściwego pieca, przy czym w wyniku nadania gorącego wsadu temperatura gazów uchodzących z pieca wyniesie ok. 800°C. Tak więc reakcję utlenienia H_2S , CO_2 i par siarki można będzie wykonać już poza właściwym piecem w komorze spaleniowej, wykorzystując jednocześnie zbyt wysoką dla odpylni temperaturę gazów dla celów grzejnych otrzymywania pary. W piecu panować będzie temperatura niemal że neutralna.

U wlotu zachodzić będzie reakcja redukcji $CaSO_4$ do CaS , a następnie reakcja sprzężona między siarczkiem, a siarczanem wapnia, powodująca wypędzenie siarki w postaci SO_2 , którego stężenie wahać się będzie w gazie prażalnym w granicach 7,5 — 8%, oraz utworzenie wolnego tlenku wapnia. Tlenek wapnia reagując dalej z krzemionką, tlenkiem glinu i żelaza utworzy składniki cementu o wzorach $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ i $3CaO \cdot Al_2O_3$. W sferze ogniowej piece wyłożone będą cegłą magnezytową najwyższego gatunku ze względu na dążenie do jak najrzadszych postojów, spowodowanych koniecznością zmiany wyłożenia. Skład chemiczny klinkru będzie odpowiadał normalnemu klinkrowi portlandzkiemu 65—67% CaO , 20—22% SiO_2 , 8—9% Al_2O_3 , 2,3 — 2,8% Fe_2O_3 , do 1% MgO , 1 — 1,5% SO_3 . Klinkier wyprażony w odpowiedniej temperaturze zostanie ochłodzony w chłodnikach powietrznych do temp. 250°C i skierowany na skład.

Dalsza przeróbka na cement przez zmielenie z gipsem odbędzie się normalnie w młynach kulowych i cylpepsowych z separacją powietrzną.

Dane technologiczne dla działu produkcji cementu metodą suchą.

Metoda sucha różni się tym od metody mokrej, iż przy jej zastosowaniu koniecznym jest użycie surowców o stałym składzie. Należałoby więc zastosować sortowanie gipsów, co niezmiernie podrożyłoby kosztu własne. W metodzie tej gips, złamany w łamaczach, skierowany byłby do suszarni opalanej gazem generatorowym, do odwodnienia. Gлина surowa byłaby również wysuszona w temp. 120 — 150°C w oddzielnej suszarni; tę samą operację należałoby wykonać z koksikiem i wypoalkami pirytowymi.

Odwodnione surowce zostałyby zmagazynowane w zasobnikach, określone ich ilości automatycznie zważone, skierowane do młynów mąki surowej. Otrzymana mąka nie mogłaby już być korygowana pod względem składu i byłaby bezpośrednio kierowana do pieców. W piecach tych następowaloby stopniowe podgrzanie namiaru i ochłodzenie gazów prażalnych w przeciwnym kierunku do temp. 520 — 600°C, poczym dalej proces przebiegałby w ten sam sposób, co przy metodzie mokrej. Jedynie umieszczenie wentylatora wtórnego powietrza byłoby na płaszczu pieca, jak to było we Wolfen, aby doprowadzić wtórne powietrze do gazów o takiej temperaturze, która zezwalałaby na spalanie domieszek.

Metoda sucha, aczkolwiek całkowicie wypróbowana dla anhydrytów o stałym składzie, w zastosowaniu do gipsów o zmiennym składzie, wydaje się niepewną i nierentowną. Nie jest jeszcze ostatecznie przesądzone, którą drogą pójdzie produkcja; wydaje się jednak iż metoda mokra posiada poważne zalety, a przejście w aparaturze z metody suchej na mokrą nie nosi charakteru zmiany technologicznej, a raczej konstrukcyjno - obliczeniowej.

Dane technologiczne odnośnie oczyszczania gazu piecowego dla fabryki kwasu siarkowego i siarki elementarnej.

Gaz piecowy o składzie 7,5 — 8% SO_2 , 0,8 — 1,6% O_2 , 16 — 20% CO_2 , reszta — N_2 , w temp. 520 — 600°C wprowadzony zostanie do systemu odpylającego, w którym po odpylni grawitacyjnej nastąpi oczyszczenie gazu w aparacie Cotrella. Zastosowane będą nowoczesne aparaty o poziomym biegu gazów, które poza trzema komorami, zawierającymi siatki i elektrody, posiadają również dwie wstępne i dwie końcowe komory puste, których zastosowanie wybitnie podnosi użyteczny skutek odpylenia. Naturalną rzeczą jest zastosowanie również automatycznego strącania pyłów z siatek i pneumatycznych młoteczków dla ułatwienia spuszczenia pyłu. Będzie ważnym niedopuszczenie do obniżenia się temperatury gazów w odpylni poniżej punktu rosy, który ze względu na niską zawartość wody we wsadzie będzie wysoki, zbliżony do punktu wrzenia kwasu 98%-go; w przeciwnym bowiem wypadku powstanie niebezpieczeństwo korozji aparatury i powstawania arsenowodoru.

W nowoczesnych płuczkach, ochładzających i oczyszczających gaz o znikomej zawartości SO_3 , w wyniku prażenia surowców w bardzo wysokiej temperaturze, stosuje się wyłącznie wodę czystą w przeciwnym kierunku do biegu gazu. Woda czysta, nadana do zbiornika ostatniej wieży dochładzającej, przepędzana będzie pompami z twardego ołowiu przez układ wieża — rozdzielacz — chłodnice wodne — zbiornik — pompy — wieża. Z czasem woda się zakwasza chlorem, którego ślad zawarty jest w surowcach, dwutlenkiem siarki i trójtlenkiem siarki. Nadmiar tej zakwaszonej wody przeleje się do zbiornika środkowej wieży, gdzie również istnieje będzie opisany wyżej obieg cieczy. Nadmiar ze środkowej wieży przedostanie się do zbiornika wstępnej wieży, która nie jest, jak dwie wieże pozostałe, wyłożona pierścieniami Raschiga, lecz pusta. Pozatym w obiegu pierwszej wieży znajduje się para odstożników szlamu, ponieważ w wieży tej strąca się z gazu który w odpylni nigdy nie zostanie oczyszczony całkowicie, jeszcze pewna ilość pyłu. Woda chłodnicza skierowana na chłodnice przeponowe wieży ostatniej, rozdzieli się następnie na chłodnice wieży środkowej i wstępnej. W wyniku takiego rozwiązania, straty SO_2 w płuczce będą znikome, ponieważ SO_2 pochłonięte w ostatniej wieży pracującej w niskiej temperaturze wyzwoli się z powrotem w wieży wstępnej, pracującej w temperaturze podwyższonej. Umieszczenie mokrych aparatów Cotrella uzależnione będzie wyłącznie od temperatury wody chłodniczej. Ponieważ dla osiągnięcia prawidłowego strącenia mgieł As_2O_3 i H_2SO_4 i resztek pyłów, tworzących ośrodki kondensacji mgieł, konieczna jest temperatura co najwyżej 60°C , ponieważ jednakże ilości pary wodnej przyniesione z gazem z płuczki do wież suszących nie zezwalają na użycie gazów o temperaturze wyższej niż $30 - 35^\circ\text{C}$, ponieważ dalej, poniżej 30°C mokre Cotrelle zaczynają pracować nieprawidłowo, należy umieścić te aparaty w takim miejscu, gdzie temperatura gazów wynosi $30 - 35^\circ\text{C}$. Przy użyciu wody chłodniczej studziennej lub źródlanej, Cotrelle umieszcza się między ostatnią a środkową wieżą płuczki, przy użyciu wody rzecznej lub regenerowanej z wież chłodniczych — między wieżami płuczającymi a suszącymi. Ponieważ problem zaopatrzenia wodnego fabryki nie jest jeszcze definitywnie rozstrzygnięty, podane zostają obydwa warianty budowy płuczki, wydaje się jednak bardziej

prawdopodobnym, iż ze względu na projektowaną wydajność oleum 20% przeważa koncepcja użycia wody źródlanej zimnej, co spowoduje konieczność przesunięcia fabryki w kierunku źródeł wodnych. Wreszcie dodać trzeba, iż usunięcie mgły kwasu siarkowego jest równie ważne w procesie syntezy kwasu siarkowego jak i w procesie sulfidyny, gdzie wzrost zawartości jonu SO_4 w wodzie współkrążącej z aminami powoduje wytrącanie się szkodliwych osadów z amin i ich straty.

Gaz otrzymany z płuczki będzie optycznie czysty i o temp. nieprzekraczającej tej wartości, przy której ilość pary wodnej, przyniesionej z gazem i powietrzem rozcieńczającym gaz, nie przekroczy ilości wody potrzebnej przy absorpcji do związania SO_3 na kwas 98% i oleum 20 — 25%. Po wyjściu z płuczki, a przed wstąpieniem do wież suszących gaz piecowy, niemal beztlenowy, zostanie rozcieńczony powietrzem i to w takim stosunku, aby otrzymać w rezultacie gaz, w którym stosunek $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ jest większy od 1,8.

Dane technologiczne odnośnie procesu syntezy kwasu siarkowego.

Aparatura syntezy kwasu siarkowego to normalna, wielokrotnie opisywana w literaturze nowoczesna aparatura do produkcji kwasu kontaktowego, składająca się z wież suszących, zraszanych kwasem siarkowym, o mocy 96%, z filtra, wypełnionego watą szklaną dla chwytania powstającej w wieżach suszących mgły kwasu siarkowego, z turbokompresora, węzła katalitycznego, chłodnika powietrznego SO_3 oraz wieży absorbcyjnej dla oleum i wieży absorbcyjnej dla kwasu 98,5%. Co do węzła kontaktowego to w chwili obecnej nie można jeszcze stwierdzić czy przeważa koncepcja budowy aparatu kontaktowego z wewnętrzną czy też z pośrednią wymianą ciepła. Wydaje się, iż aparaty z pośrednią wymianą ciepła w trzech lub czterech stadiach wykazują przewagę nad aparatami z wewnętrzną wymianą ciepła. Aparaty z wbudowanymi podwójnymi rurkami Fielda, wykazują wprawdzie w przekroju pionowym krzywą temperatur odpowiadającą w zasadzie przebiegowi krzywej temperatur optymalnych, jednakże w przekroju poziomym częstokroć występują w masie miejsca przechłodzone, które zmuszają do podniesienia temperatury początkowej katalizy i prowadzą do niższego stopnia przetworzenia.

Jest rzeczą godną uwagi, iż szczególny skład gazu prażalnego, — w którym zawartości SO_2 i O_2 nie są związane normalną zależnością, spotykaną w gazie otrzymanym z prażenia pirytów, są natomiast zależne od współistnienia obojętnego chemicznie CO_2 , — spowoduje konieczność oddzielnych studiów nad wyprowadzeniem warunków optymalnego reżimu temperatur, i ilości masy katalitycznej, koniecznej do osiągnięcia żadanego stopnia przetworzenia (przynajmniej 97%). Aparaty nie będą pracowały w warunkach optymalnego stężenia SO_2 , ponieważ wysoka zawartość dwutlenku węgla w gazie spowodowałaby, przy istniejącej zależności między stężeniem SO_2 i CO_2 , konieczność nieekonomicznego rozcieńczenia gazów piecowych powietrzem. Ta okoliczność wskazuje na konieczność użycia katalizatorów wanadowych o szczególnie wysokim współczynniku aktywności katalitycznej, dostosowanych do tego szczególnego rodzaju gazu.

Dane technologiczne dla fabryki siarki elementarnej.

Fabryka siarki otrzymująca czysty, bez śladów COS i H_2S oraz mgieł H_2SO_4 gaz z płuczki, będzie wykonana według wzoru istniejącej już fabryki, z tym jedynie zastrzeżeniem, iż pewne szczegóły konstrukcyjne będą poprawione. Mianowicie, projektuje się powiększenie wymienników ciepłych, pogrubienie węzownic ciepłych w wernikach, skasowanie kosztownej odlewni siarki, zastosowanie filtrowania ciekłej siarki.

Gaz z pieców cementowych po oczyszczeniu w płuczce nie będzie rozcieńczony, ponieważ tlen nie jest potrzebny dla absorpcji SO_2 w aminach, a przeciwnie nawet szkodzi. CO_2 zawarty w gazie nie oddziałuje na aminy. Absorpcja odbywać się będzie na zasadzie przeciwprądu w mieszaninie amin (ksylidyny, toluidyny i homologi pirydyny pat. 29332 i 33238) w 3 wieżach wypełnionych pierścieniami Raschiga. Razem z aminami współkrąży w obiegu, tzw. woda systemowa, zawierająca kwaśne i obojętne siarczyny sodu, powstałe w wyniku nadawania roztworu sodu na wieże. Pod wpływem SO_2 zawartego w gazie tworzą się siarczyny amin, rozpuszczalne w wodzie i z dwóch faz powstaje homogeniczny roztwór o zawartości 150 gr SO_2 na liter roztworu, przy stosunku wagowym amin do wody współkrążącej równym $\frac{1}{2}$. Gaz pieco-

wy pozbawiony SO_2 przechodzi do 4-tej wieży, gdzie rozcieńczony kwas siarkowy (50 gr./liter) wymywa pary amin z gazu. Kwas zmienia się periodycznie i odsyła do oddziału regeneracji amin, gaz opuszcza aparaturę przez kominek. Zhomogenizowana ciecz przepompowuje się do wernika ze stali V4A, ogrzewanego parą o nadciśnieniu 4,5 atm. gdzie ciecz wrze w temperaturze 101 — 103°C wydzielając niemal 100% SO_2 i rozkładając się przy tym z powrotem na dwie fazy. Ciepło namacalne gazów i cieczy po przejściu przez wernik służy do podgrzania wstępującego roztworu homogenicznego. Ochłodzony częściowo 100% SO_2 chłodzi się dalej we wieży chłodniczej, wypełnionej Raschigami swoim własnym kondensatem, ochłodzonym przeponowo w chłodnicach ociekowych wodnych. Kondensat ten ma skład: 100 gr./liter SO_2 i 90 gr./liter amin. Gaz ochłodzony do 20°C odprowadzają wentylatory oddziału redukcji. Nadmiar tegoż kondensatu kieruje się łącznie z cieczą homogeniczną do wernika. Częściowo ochłodzona dwufazowa ciecz z wernika, po przejściu przez wymienniki ciepłe skierowana zostaje do chłodnic spiralnych (błyskawicznych), gdzie chłodzi się do temperatury 23°C, poczym zawrócona zostaje do absorpcji na wieże. Wieże te również posiadają chłodnice ociekowe umożliwiające utrzymanie temperatury absorpcji i desorpcji SO_2 w aminach tworzy się jako produkt reakcji ubocznej siarczan aminy, który w drodze wymiany z kwaśnym i obojętnym siarczynem sodu, zawartym w wodzie współkrążącej, przechodzi do fazy wodnej obniżając zawartość siarczynów, a podwyższając zawartość siarczanu sodu. Z tego powodu dodatkiem roztworu sodu podnosi się periodycznie zawartość siarczynów w fazie wodnej, a odciąga z obiegu część wody systemowej. Tę część wody łączy się z kwasem absorbującym pary amin w 4-tej wieży, wygotowuje w powstającej kwaśnej reakcji w mieszadle wyolowiowanym cały SO_2 , który zawraca do absorpcji. Następnie ciecz neutralizuje się sodą, przyczem większość amin na skutek ograniczonej rozpuszczalności w obojętnym odczynie, wydziela się jako faza odrębna, którą zawraca się do obiegu. Pozostałe jeszcze w cieczy aminy (6 gr./liter) wydestylowuje się z mieszadła po zalkalizowaniu cieczy. Ciecz odprowadza się do kanału. Znaczne ilości wydestylowanej wody zużywa się do roztwarzania sody.

Otrzymany w absorbcji 100% SO_2 służy do otrzymania siarki elementarnej w oddziale redukcji. Koks, orzech II, którego popiół musi mieć specjalnie dobrane warunki nieszlakowania w warunkach pracy generatora siarkowego, suszy się w normalnej bębnowej suszarni, poczym nadaje na generator siarkowy. Gaz zawierający niemal 100% SO_2 rozdziela się na dwie części, z których pierwszą, ok. $\frac{2}{3}$ kieruje się pod ruszta generatora siarkowego tworząc ok. 43% dmuchu przy 57% dodatku powietrza, druga zaś omija generator i łączy się z gazem otrzymanym z generatora przed katalizatorem. W generatorze siarkowym SO_2 redukuje się rozżarzonym koksem do siarki elementarnej, której część reagując w wolnej przestrzeni nad koksem z tlenkiem węgla tworzy COS , ubocznie zaś z reszty wilgoci koksu, wilgotności powietrza i pary wodnej przyniesionej z 100% SO_2 tworzy się kilka % H_2S . Związki siarki — II — wartościowej reagują z drugą częścią SO_2 na katalizatorze Wesselinga (będącym odmianą tlenku żelazowego) w reakcji sprzężonej tworząc parę siarki, dwutlenek węgla i parę wodną. Po ochłodzeniu pary siarki w chłodnicach powietrznych, w płomieniówkach kotłów paro-

wych, produkujących parę niskoprężną i po strąceniu mgły siarki w elektrofiltrze, siarka spływa do zbiorników ogrzewanych parą niskoprężną. Gaz beztlenowy, zawierający obok azotu i dwutlenku węgla jeszcze znaczną ilość związków siarki, na skutek niecałkowitego przetworzenia w reakcji sprzężonej, zawraca się poza piecem cementowym do spalania związków siarki i powtórnej absorbcji w aminach. Siarkę będzie się oczyszczać filtrowaniem przez płyty ceramiczne pod ciśnieniem i odlewać w skrzynie drewniane rozbierane. Przy ekspedycji bloki siarki pokruszy się młotkami pneumatycznymi, poczym siarka zsuwać się będzie po pochylni do wagonów. Siarka otrzymana tą metodą posiadać będzie zawartość 99,92% S bez wilgoci i substancji bitumicznych.

S u m m a r y :

The article deals with the problem of a raw material supply and the technical background for a new plant designed to producing sulphuric acid, sulphur and Portland cement. Gypsum is proposed to be a base raw material for the production. The importance of influence of the quickly reacting gypsum and other materials on the oven walls is pointed out. The question of the location of the plant is also taken into consideration.

Prażenie siarczków metali w piecach zawieszinowych

Inż. B. Chudzio

Przemysł kwasu siarkowego w Polsce pracuje na najrozmaitszych piecach prażalnych, począwszy od muzealnych pieców ręcznych typu Renania i Delpace'a, poprzez piecyki Spirleta, małe i średnie piece typu Herkules, Lurgi i Wedge o ilościach pólek od pięciu do jedenastu — aż do najnowocześniejszych pieców taśmowych Dwight-Lloyda oraz pieców zawieszinowych. Z wyjątkiem dwu ostatnich, wszystkie piece nasze należą do kategorii małych lub najwyżej średnich, a produkcja ich waha się od 3 — 15 t wypałów na 24 godzin. Piece te są najczęściej wąskim przejściem dla aparatur kwasu siarkowego, których zdolność przetwórcza jest większa, lecz musi się ograniczać do ilości gazów produkowanych przez prażalnie. Uderza przy tym fakt, że budowa nowych pieców w szeregu fabryk kwasu nie szuka nowych form i nowych rozwiązań, lecz tkwi zaskorupiałe w prototypach, używanych na danej fabryce bez śladów nawet ulepszeń i postępu.

Artykuł poniższy ma więc na celu zwrócenie uwagi inwestorów i konstruktorów pieców prażalnych na typ pieca, którego produkcja jest przynajmniej dwa razy większa od największej, uzyskiwanej na typach dotychczas używanych. Przebudowa niektórych pieców na piece zawieszinowe nie nastęrcza żadnych trudności, a koszt nie jest większy niż koszt budowy nowego pieca typu Wedge lub Lurgi. Główne zasady prażenia obowiązują na wszystkich typach pieców tak, że prowadzenie pieców zawieszinowych nie wiele różni się od prowadzenia mechanicznych pieców półkowych. Stężenie SO_2 , wydajność, wyprażenie czyli pozostałość siarki w wypałkach jest zawsze lepsze w piecach zawieszinowych. Od ilości siarki w wypałkach zależy zawsze w dalszej przeróbce uzysk metalu; im bardziej jest on wartościowy, tym większe stawia się wymogi jakości wyprażenia. Im lepsza jakość wypałów, większa szybkość prażenia,

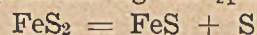
tym większa jest produkcja i tym proces jest rentowniejszy.

Prażenie siarczków metali dla wszystkich typów pieca zależy od tych samych parametrów:

1. od rodzaju siarczków i rodzaju ich zanieczyszczeń,
2. od stopnia rozdrobnienia,
3. od intensywności przegartywania warstw,
4. od temperatury prażenia,
5. od ilości dostarczonego powietrza,
6. od szybkości usuwania gazów prażalnych.

I. Rodzaj siarczków, używanych do prażenia, ma duży wpływ na jakość i ilość produkcji. Są siarczki prażące się łatwo, ulegające w czasie prażenia dekrepitacji, czyli spękaniu, ułatwiającemu dojście powietrza do głębszych warstw. Do takich siarczków należą wszystkie siarczki żelaza i miedzi. Wielosiarczki żelaza prażą się też łatwo; do nich należą najczęściej

używany piryt i pirotyn. Ulegają one dysocjacji w czasie prażenia wg następującego wzoru:



Wskutek tej dysocjacji zwiększa się porowatość materiału, a tym samym łatwość wyprażenia. Poniżej zestawione cyfry ilustrują prężność dysocjacji FeS_2 .

T °C	575	610	645	665	672	680
P w mm Hg	0,75	13,5	106,5	251	343	518

W przeciwieństwie do łatwo prażącego się pirytu wiele zanieczyszczeń w postaci siarczków ołowiu, cynku, arsenu, antymonu i bizmutu traci siarkę stosunkowo trudniej, przechodząc często w siarczany lub co dla prażywa jest korzystnym, uchodzą z gazami prażalnymi. Zestawienie poniższe podaje prężność par siarczków i tlenków metali.

PbS	T °C	850	940	980	995			
	P w mm Hg	2	6	12,9	17			
PbO	T °C	750	850	950	1050	1150	1300	1425
	P w mm Hg	0,02	0,38	1,8	7,5	28,5	150	450
Sb ₂ S ₃	T °C	760	834	853	867	914	952	
	P w mm Hg	9	22	26	57	107	127	
Sb ₂ O ₃	T °C	450	500	550	600	7000	800	
	P w mm Hg	0,01	0,02	0,06	0,06	13,2	31,7	
As ₂ O ₃	T °C	160	240	300	352	430	500	
	P w mm Hg	0,047	5,96	89,1	196	496	760	

Tu należy wspomnieć, że w piecach zawieszonych specjalnych trudności nawet z bardzo opornymi minerałami nie ma z powodu wysokiej temperatury i bardzo krótkiego czasu reakcji. Przy prażeniu pirytów zanieczyszczonych, wypalki są procentowo czystsze od rudy, a zanieczyszczenia znajdują się przeważnie w pyłach, gromadzących się w aparaturze oczyszczającej gazy. Blendy należą do najtrudniej prażących się siarczków. Charakterystyczną rzeczą dla blendy jest to, że powstały ZnO ma niższy ciężar właściwy, natomiast większą objętość właściwą. To jest przyczyną, że ZnO powstały na powierzchni okrywa wewnętrzne ziarno niespalonego ZnS. Dla dobrego wyprażenia blendy konieczne jest odpowiednie rozdrobnienie minerału, zwłaszcza, że blendy nie ulega dekrepitacji.

II. Stopień rozdrobnienia minerału czyli stosunek powierzchni do objętości ziarn, zwłaszcza dla minerałów trudno prażących się, ma

zasadnicze znaczenie, gdyż zależnie od rozdrobnienia minerał zapala się w różnych temperaturach.

Ilustruje to następująca tabelka.

Temperatura zapłonu siarczków			
	Stopień granulacji		
	0,1	0,2	pow. 0,2
Piryt	325°	405°	472°
Chalkozyn	430°	525°	680°
Galena	534°	605°	680°
Blendy	647°	730°	810°

Od stopnia zmielenia zależy więc punkt zapłonu, a im wcześniej zapala się minerał, tym dłużej przebywa w temperaturze prażenia w stanie rozgrzanym i tym łatwiej ulega całkowitemu wyprażeniu. Od wielkości ziarna zależy m. in. także sulfatyzacja. W materiałach drobnoziarnistych jest zawsze więcej siarczanów niż w materiałach o grubszym ziarnie.

Tworzenie się ferrytów również zależne jest w części od wielkości ziarna prażonych materiałów. Niezależnie od tego tworzenie się ferrytów związane jest z charakterem rudy. Jeśli rudy cynkowe są zanieczyszczone minerałami żelaznymi, tworzącymi z rudami cynkowymi związki chemiczne lub zrosty mineralogiczne, tworzenie ferrytów jest większe. Jeśli żelazo występuje w postaci wolnego pirytu, tworzenie ferrytów jest mniejsze. Tworzenie ferrytów tłumaczy się tym, że siarczki żelaza spalają się łatwiej, niż siarczki cynku, tworząc FeO , który zapala z kolei ZnS . Jeżeli drobiny są odpowiednio małe, a czas zetknięcia się jest odpowiednio duży i temperatura odpowiednio wysoka (800°), wtedy ferryty mają doskonałe warunki powstawania.

W praktyce na piecach zawieszinowych stwierdzono, że ferryty się nie tworzą, ponieważ siarczki obu metali spalają się nagle przy dużym nadmiarze SO_2 , a temperatura w piecach z reguły jest wyższa od 900° .

Ferryty powodują straty cynku, ponieważ nie rozpuszczają się w słabszych kwasach, ani nie ulegają redukcji w piecach muflowych. Powodują przeto straty na uzysku metali. Unikanie tworzenia się ich jest zasadniczą troską przy prowadzeniu pieców przerabiających rudy cynkowe. Temperatura rozkładu ferrytów leży powyżej 1200°C .

III. Przegartywanie warstw prażonki w piecach zawieszinowych jest czynnością wykańczającą i często, w niektórych typach pieców, czynność ta jest opuszczona. Rolę przegartywania, czyli odnawiania powierzchni prażenia, zastępuje w piecach zawieszinowych jak najdłuższe utrzymywanie się materiału prażonego w zawieszeniu. Intensywność przegartywania w piecach zwykłych mechanicznych pozostaje w prostym stosunku do ilości otrzymanego pyłu, powoduje większe zniszczenie pługów i ramion, oraz duże zużycie energii. Przegartywanie ma doskonały wpływ na uniknięcie spieków, powstających przez miejscowe przegrzanie bez dostępu powietrza, dlatego wyższość pieców zawieszinowych polega na wyłączeniu tej kłopotliwej czynności lub zredukowaniu jej do minimum.

IV. Temperatura prażenia jest zasadniczą cechą procesu prażalniczego. Wysoka temperatura gwarantuje dużą szybkość reakcji, rozkład tworzących się siarczanów i wyprażenie. Temperatura w piecach mechanicznych dochodzi do

850°C , w piecach zawieszinowych, zwłaszcza przy prażeniu pirytu, do 1100° . Przy prażeniu blendy cynkowej temperatura waha się od 850 do 1050°C .

V i VI. Dostarczenie powietrza i szybkość usuwania gazów prażalnych są ze sobą powiązane. Powietrze w piecach mechanicznych dopuszcza się przez otwory, odprowadzające wypalki, lub przez specjalne otwory umieszczone na poszczególnych półkach pieców. Przy piecach zawieszinowych dodaje się powietrze w trzech miejscach bez specjalnego dopuszczenia powietrza na półki. Pierwsze powietrze dodaje się do pompy lub injektora, wynosi ono w stosunku do całości dostarczonego powietrza 20%. Drugie (wtórne) dodaje się przy wlocie injektorów do pieca. Ma ono za zadanie możliwie największe rozprzestrzenienie strumienia blendy. Trzecie powietrze dopuszcza się do ramion, z ramion wychodzi ono podgrzane i bierze udział w reakcji dokończania wyprażenia blendy, leżącej już na półkach.

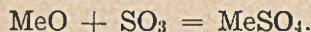
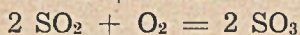
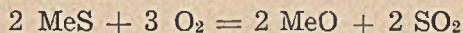
Szybkość usuwania gazów jest związana z wydajnością pieca, ze stopniem oraz charakterem wyprażenia, które dla różnych celów są różne. Pod charakterem prażenia rozumiemy sposób z góry założony, dzięki któremu otrzymujemy wypalki o pożądanym dla dalszej przeróbki charakterze. Blendę cynkową poddajemy dwóm sposobom prażenia: prażeniu całkowitemu, w którym wydalamy siarkę możliwie w jak największej ilości, bez względu na to pod jaką postacią ona się znajduje. Takie wypalki używamy następnie do przerobu w hutach cynkowych. Drugim sposobem prażenia jest sposób sulfatowy, gdzie chodzi o przemienienie jak największej ilości siarki w siarkę siarczanową, tak, aby wypalki, które idą do ługowni, miały w sobie jak najwięcej części rozpuszczalnych w wodzie.

Siarka w wypalkach jest szkodliwa, ponieważ siarczki tworzą łatwo topliwe związki, zarówno z komponentami redukcji jak i z materiałem muflowym, czy też wielkopieczowym. Siarka siarczanów zaś, w atmosferze redukcyjnej panującej w muflu, ulega redukcji, dając spowrotem siarczki o wspomnianych szkodliwych właściwościach.

VII. Sam mechanizm prażenia ujęto w ogólne w dwie teorie.

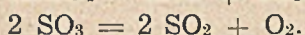
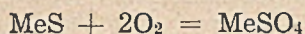
1. teorię prażenia utleniającego i
2. teorię prażenia sulfatyzującego.

Pierwsza teoria wychodzi z następującego założenia:



W tej teorii siarczek ulega bezwzględnie spalaniu na tlenek metalu i SO_2 . Natomiast w sprzyjających warunkach, przy niskiej temperaturze i dużej koncentracji SO_2 , oraz potrzebnej ilości powietrza, powstają siarczany.

Dругa teoria wychodzi z założenia, że



Siarczek metalu z tlenem powietrza tworzy w pierwszym rzędzie siarczan. Pod wpływem wysokiej temperatury siarczan rozkłada się na tlenek metalu i SO_3 , który z kolei znowu ulega dysocjacji na SO_2 .

Siarczany, zawarte zawsze w wypalkach, wg tej teorii powstają albo jako pozostałość po wstępnym stopniu prażenia, albo też mogą powstać drogą reakcji wtórnej przy działaniu SO_3 na tlenki metali, przy przesunięciu się reakcji z prawa na lewo.

Matematycznie szybkość procesu prażenia wyraża się następującym równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = K.S. (a - x) \quad (1)$$

x = stopień wyprażenia w czasie t

a = wartość x przy 100% wyprażenia

K = stała szybkość reakcji

S = ogólna powierzchnia reagujących ziarn siarczków.

Równanie powyższe można przedstawić następująco:

$$\frac{dx}{(a-x)} = K.S.dt \quad (2)$$

po scałkowaniu

$$K.S.t = \ln(a-x) + \text{Const.} \quad (3)$$

Wychodząc z krańcowego założenia, że $t = 0$ także i $x = 0$

Wtedy $0 = -\ln a + \text{Const.}$

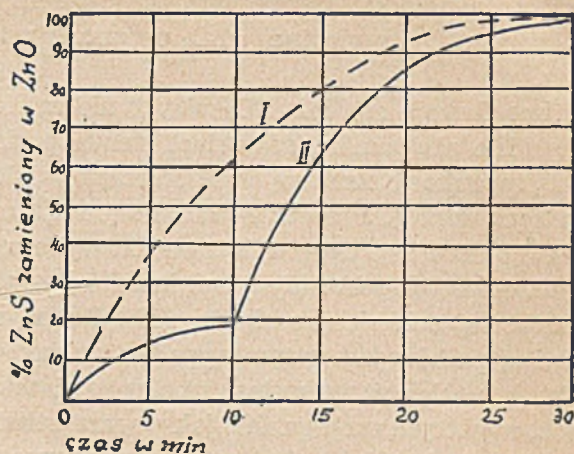
czyli $\ln a = \text{Const.}$

Podstawiając tę wartość równaniem (3) otrzymujemy

$$K.S.t = \ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\text{czyli } t = \frac{1}{K.S.} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

Widać z tego, że stopień wyprażenia jest funkcją logarytmiczną czasu, jak to przedstawia rycina 1.



Krzywa I jest krzywą czystego 100% ZnS, krzywa II przedstawia odchylenia, wywołane zanieczyszczeniami FeS_2 , Cu_2S , PbS i. i., które to związki zawsze spalają się przed ZnS. — Czas przebywania blendy w piecu waha się od 30 — 45 minut.

Krzywa I jest krzywą czystego 100% ZnS, krzywa II przedstawia odchylenia, wywołane zanieczyszczeniami FeS_2 , Cu_2S , PbS i. i., które to związki zawsze spalają się przed ZnS.

Czas przebywania blendy w piecu waha się od 30 — 45 minut.

W prawej części równania (4) przy znanym stopniu wyprażenia wszystkie składniki oprócz S są znane. Jeśli ujmemy je łącznie i nazwiemy literą A , to równanie to przyjmuje taki wygląd:

$$t = \frac{A}{S}$$

Jeśli S stale się zwiększa, t musi maleć. Równanie to wyraża w najprostszy sposób przewagę zawieszinowego prażenia nad każdym innym sposobem, ponieważ przez mielenie rud przed prażeniem S jest specjalnie wysokie.

VIII. Ponieważ rozdrobnienie metali, wysoka temperatura, duże stężenie SO_2 , intensywność ruchu cząsteczek, duża ilość powietrza charakteryzuje dobry przebieg wyprażenia, a krótki czas warunkuje dobrą wydajność produkcyjną pieca, skonstruowany został piec, który tym wszystkim warunkom czynił zadość. Był to pierwszy piec zawieszinowy systemu „Nichols-Freeman”. Piec ten składał się z komory na dole zwężonej, przechodzącej w lej, u którego końca znajdował się otwór odprowadzający gazy spalinowe. Minerale, początkowo blendy, a następnie piryt, wstrzykiwano mniej więcej w środku komory za pomocą injektora powietrz-

nego, w stanie doskonale zmielonym, tworzącym z powietrzem coś w rodzaju emulsji. Tak wstrzykiwane rudy dawały bardzo wysoką temperaturę prażenia i bardzo wysoki, bo do 12% dochodzący (przy pirytach) SO_2 w gazach prażenia.

Mimo dużego stężenia SO_2 piryty nie zawierają wiele siarczanów, natomiast blenda posiadała stosunkowo znaczną ilość siarczanów, dochodzącą do 2%. Procent S wahał się w granicach 0,2 do 0,3%. Gazy odlotowe dla wykorzystania ciepła przechodziły przez instalację wodnorurkową, ochładzając się do 450°. Ruch gazów i wypalków jest w tym wypadku zgodny.

Istnieje także inny system pieców zawieszonych, w którym ruch gazów, jak we wszystkich innych typach pieców, jest przeciwny do ruchu wypalków. Stworzony został w Kanadzie w Trail w 1931 r. i przeniesiony na około 50 zakładów Ameryki i Europy, który my także stosujemy już przy pewnych zmianach. Komorę spalinową wytworzono ze starych pieców Wedge'a, zostawiając pierwszą półkę górną jako suszarnię, a dwie półki dolne jako wykańczające prażenie. Blendę, wysuszoną na półce górnej gazami spalinowymi miele się w młynach kulowych tak, żeby na sicie o 10.000 otworków na cm^2 pozostałość wynosiła 3%. Wstrzykuje ją się albo injektorem powietrznym albo za pomocą odpowiednich pomp na wysokości 3/4 pieca do komory, powstałej przez rozbiórkę 2, 3 i 4 półki dawnego pieca Wedge'a. W komorze panuje temperatura od 850 do 1100°. Mineral ulega momentalnemu zapłonowi i spada na dolne półki. W kierunku przeciwnym do spadającej blendy idzie dodatkowe powietrze, które utrzymuje blendę jak najdłużej w zawieszynie. Powietrze wpuszcza się do komory pieca przez ramiona. Blenda, spadając na górną półkę posiada jeszcze od 5 do 7% S. Na dolnej półce wyprażenie jej waha się od 0,2 do 1%. Piryty ma wyprażenie lepsze, tak, że wystarcza mu jedna półka na doprażenie.

Drobne zmielenie ma jednak te wady, że przy przegarnianiu warstwy za pomocą plugów koncentrat mocno pyli, a równocześnie nie dopuszcza tlenu do wnętrza warstwy, ulegając miejscowemu przegrzaniu, które powoduje spiekanie się materiału. Dla drobno zmielonych koncentratów piryty temperatura początku reakcji leży już pomiędzy 250 — 300°. Temperatura ta, nawet dla blendy zmielonej, leży w granicach powyżej 500 — 550°C.

W naszych Zakładach posiadamy 3 piece, z których pierwszy o pojemności pieca 160 m^3 , pracuje wg klasycznej metody „Trail“. Wydaje on około 32 t, czyli około 200 kg na m^3 w ciągu 24 godzin. Dwa piece inne o pojemności 219 m^3 i 274 m^3 , pracują z wydajnością od 250 do 450 kg na m^3 na 24 godzin. Z doświadczeń naszych wynika, że zwiększenie objętości pieca powyżej pewnej granicy nie jest celowe.

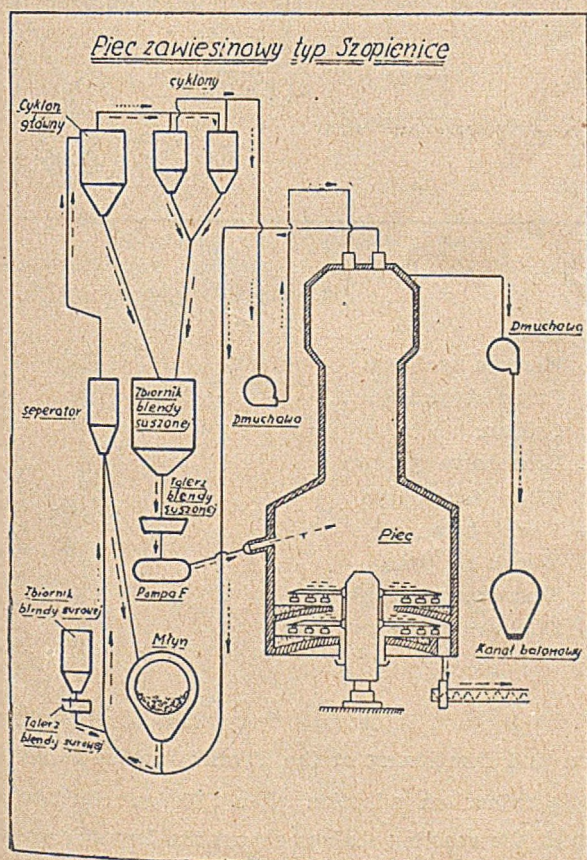
Przebieg produkcji jest następujący:

Blendę surową dozuje się na talerzach zdawczych i zsypuje się do suszarni rurowej pieca, która w postaci litery „U“ znajduje się na zewnątrz pieca. Gazy prażenia wychodzą z głowicy pieca, porywają zsypującą się blendę i unoszą ją z sobą, susząc ją po drodze. Dochodząc do aparatury następuje rozdział części grubszych, które spadają do młyna i części lżejszych, które łącznie z gazami przechodzą dalej do cyklonu, gdzie następuje rozdział blendy od gazów. Gazy przechodzą przez dmuchawkę do głowicy pieca, a blenda z cyklonu spada do zbiornika, skąd, za pomocą odpowiedniego aparatu nadawczego, odpowiednio ją dozujemy do pompy rozpylającej, którą wdmuchujemy do komory spalinowej pieca. Piece te różnią się od pieca systemu „Trail“ tym, że posiadają na szczycie komory zamiast półki suszącej wieżę różnej wysokości i szerokości, w której następuje dalsze spalenie się i powolne opadanie blendy.

Suszarnia rurowa ma tę zaletę, że chłodzi część gazów w temp. 700° do 400° i dzięki temu dmuchawa gazowa, odciągająca gazy prażenia, ma ułatwioną pracę odciągając większą ilość gazów, aniżeli odciągałaby gdyby te gazy były gorące. Blenda spada na półki, gdzie ulega doprażeniu. Jak wspomniano, blenda na górnej półce zawiera od 5 do 7% siarki. Rozłożone jest to w ten sposób, że im bliżej środka, tym wyprażanie jest gorsze, a im bardziej na zewnątrz tym większe. Pochodzi to stąd, że grubsze cząstki blendy zostają zrzucone bliżej środka, a drobniejsze dalej i przebywając dłużej w atmosferze prażenia, spadają bardziej na zewnątrz od środka pieca. Dolna część pieca, t. zn. ramiona, a zwłaszcza plugi, muszą być zrobione ze specjalnej stali chromoniklowej, odpornej na wysoką temperaturę. Wał pieca, utrzymujący ramiona, jest niski i nie zajmuje miejsca w piecu, umożliwiając wstrzykiwanie materiału centrycznie. Ponieważ między wałem, a pierwszą półką jest przestrzeń przez którą zesypują się wypalki, a równocześnie tędy uchodzi powie-

trze z dolnej półki, dookoła wału tworzy się t. zw. „komin“ (znany termin z lotnictwa), który utrzymuje wstrzykiwaną blendę jak najdłużej w zawieszynie. Działanie komina wzmacnia jeszcze wieża, której działanie jest również ssące. Na górnej półce ramiona zgartują blendę ku środkowi, następnie przez cylindryczny otwór dookoła wału blenda spada na półkę dolną i przy pomocy pługów odbywa ruch przeciwny, t. zn. zgartywana jest ku zewnętrznym granicom pieca. W jednym miejscu tej półki jest umieszczony otwór, do którego blenda spada, na automatyczny konwojer ślimakowy, odprowadzający ją do zbiorników.

Zaletą takich pieców jest duża wydajność. Piece te dają od 60 do 150 t blendy, przy pirytach od 40 do 120 t wypałów pirytowych. Powstałą temperaturę przy fabrykach, nie wy-



magających od gazów temperatury, można wykorzystać dla tworzenia pary. Tak samo temperatura wypałów wykorzystywana jest do podgrzewania wody zasilającej kotłownię.

Dużą wadą tych pieców jest duży rozkurz i związane z tym straty pyłów, które powstają w ilości do 40% wsadu, zawierają w sobie gros produktów lotnych, takich jak: tlenek ołowiu, tlenek kadmu, siarczki ołowiu, siarczki kadmu, tlenki arsenu, częściowo antymonu. Zawierają też całą lub prawie całą ilość chloru, jaka znajduje się w siarczkach, ponieważ prężność par chlorków wspomnianych zanieczyszczeń jest duża. Ta właśnie okoliczność jest niepomysłna, ponieważ nie można używać tych pyłów do przerobu, np. w elektrolizie cynku. Tego pyłu używa się albo do aglomeracji, albo też zawraca się go spowrotem do pieca. Korzyścią w tych piecach jest to, że przy rudach, jak np. blenda, pomagają w stadium końcowego dodatkowego ogrzewania. Tu na skutek wysokiej temperatury rozpalonych cząsteczek, dodatkowego opalania nie potrzebują, dając gazy czyste o wysokiej koncentracji SO_2 . Koncentracja SO_2 w komorze pieca dochodzi do 11%.

Przy piecach systemu „Trail“ przerobionych z Wedge'a, wał dawnego pieca Wedge'a przechodzi przez środek pieca od góry do dołu. To jest przyczyną, że wstrzykiwanie materiału wsadowego musi być odchyłone od środka i prażenie odbywa się w zasadzie tylko w pewnej części pieca. W części przeciwnej zachodzi reakcja tylko o tyle, o ile prądy gazów, panujące w takim piecu, porwą część zawiesziny w kierunku przeciwnym do kierunku zastrzyku. Dlatego piece te pozbawione szybko i niewykorzystujące pełnej swej objętości, prażą wprowadzie szybko, ale przerabiają małą ilość materiału. Komora pieca, szyb oraz wał główny są wymurowane materiałem ogniodopornym.

Piece te, mimo swego rozpowszechnienia, ulegają ciągłym jeszcze miejscowym rekonstrukcjom i przemianom, tak, że w końcu dadzą typ pieca o możliwie największej zdolności produkcyjnej, o doskonałym stopniu wyprażenia i o gazach, których zarówno stężenie jak temperatura nadadzą się śmiało do każdej przeróbki na kwas siarkowy jak i siarkę.

Piece zawieszinowe nie tylko nadają się do prażenia siarczków metali, ale także do produkcji cementu, a nawet szkła, o czym świadczy literatura patentowa krajów zachodnich.

Uwagi o optymalnych wydajnościach systemu w produkcji kwasu siarkowego

Inż. dr A. Swinarski

Między teoretyczną zdolnością wytwórczą aparatury, a osiąganymi rzeczywistymi wydajnościami, istnieją często ogromne rozbieżności. Samo pojęcie zdolności wytwórczej aparatury produkcyjnej kwasu siarkowego jest określeniem dotychczas niesprecyzowanym. Faktem jest, że na pozornie podobnej aparaturze różne fabryki osiągają bardzo rozbieżne wyniki.

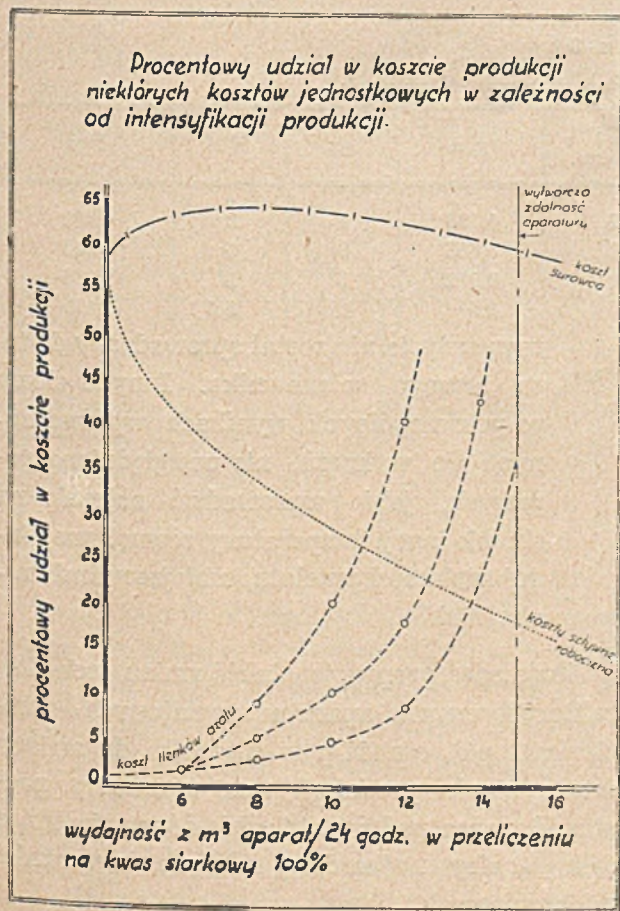
W chwili obecnej, gdy produkcja kwasu siarkowego nie pokrywa jeszcze pełnego zapotrzebowania, podniesienie wydajności pracujących jednostek produkcyjnych nabiera szczególnego znaczenia.

Zwiększenie wydajności aparatury powoduje jednocześnie:

- a) poważne zmniejszenie kosztów produkcyjnych,
- b) zwiększenie zużycia tlenków azotu.

Wykres nr. 1 ilustruje zmiany, jakim ulegają poszczególne składniki kosztu produkcji w zależności od zwiększenia wydajności aparatury.

Wykres nr 1



Wykres ten odnosi się do osiągnięć w systemie intensywnym komorowym¹⁾, lecz wnioski z niego wypływające aktualne są dla każdego układu produkcyjnego. Jak z tego wynika, równoległe z podniesieniem wydajności aparatury zwiększa się zużycie tlenków azotu tak znacznie, że te straty kalkulacyjne hamują dalszą intensyfikację systemu. Osiągnięcie optymalnych wydajności aparatury wiąże się więc ściśle z zagadnieniem zużycia tlenków azotu.

Zużycie tlenków azotu powodowane jest dwoma głównymi czynnikami:

1. Złą lub niedoskonałą absorpcją wież Gay-Lussaca w znaczeniu zjawisk fizyko-chemicznych.
2. Złą absorpcją tychże wież spowodowaną składem gazów przeznaczonych do absorpcji.

Według danych literatury²⁾, potwierdzonych przeprowadzonymi szczegółowymi badaniami systemu komorowego w Luboniu, całkowite zużycie tlenków azotu w systemie rozkłada się na następujące składniki:

1. straty w kwasie gloverowym — 18⁰/₀.
2. straty w kwasie produkcyjnym — 7⁰/₀.
3. straty w kwasie komorowym i wieżach — 7⁰/₀.
4. straty powodowane złą absorpcją — 60⁰/₀.
5. nieoznaczone — 8⁰/₀.

60⁰/₀ strat tlenków azotu spowodowane jest niedoskonałością pracy wież absorpcyjnych.

Porównując wyniki absorpcji w innych dziedzinach przemysłu, stosujących podobne metody pracy, przyjąć można iż straty spowodowane niedoskonałością aparatury, wahają się w granicach około 10⁰/₀.

Pozostaje więc 50⁰/₀, a zatem połowa strat tlenków azotu w systemie, która spowodowana jest błędami chemicznego zestawienia gazów.

W tej dziedzinie można uzyskać znaczne oszczędności.

Zestawiając wyniki produkcyjne około 50 różnych systemów podanych w literaturze technicznej, można ułożyć tabelę segregującą wszystkie te systemy według intensywności produkcji oraz zużycia HNO₃ na tonę wyprodukowanego kwasu.

Tabela 2

Zależność zużycia tlenków azotu w przeliczeniu kg HNO_3 /t wyprodukowanego kwasu w zależności od intensyfikacji produkcji i rodzaju systemu produkującego

R o d z a j s y s t e m u	intensywność produkcji w kg kwasu na m ³ aparatury			
	2—4	5—6	7—15	15—30
Syst. komorowy — klasyczny	1,7 — 3,0	—	—	—
„ „ intensywny	—	4,0 — 5,0	6,0 — 12,0	—
„ „ wieżowy	—	—	4,5 — 8,0	9,0 — 11,0
„ wieżowy	—	—	4,5 — 8,0	7,0 — 9,0
zużycie HNO_3 w kg na 1 t. wyprodukowanego kwasu				

Zestawienie zużycia HNO_3 (tab. nr 2) w zależności od systemu i intensyfikacji, wykazuje, że wzrost wydajności aparatury z jednostki pojemności aparaturowej przy przechodzeniu z systemu do systemu, nie powoduje jednoczesnego wzrostu zużycia tlenków azotu. Zastanawiając się nad istotną różnicą, zachodzącą między poszczególnymi systemami, dojść można do następujących wniosków:

Przechodząc od tak zwanego „systemu klasycznego komorowego“ przez „intensywny“, „komorowo - wieżowy“ do systemu „wieżowego“:

1. stosunek powierzchni aparatury „p“ do objętości aparatury „d“ zwiększa się proporcjonalnie,
2. jednocześnie zwiększa się nieproporcjonalnie obieg kwasów, który określić można jako stosunek ilości obrotu kwasu 100% „o“ do całkowitej produkcji kwasu w tym samym okresie czasu „s“,
3. zwiększa się też proporcjonalnie ilość HNO_3 100% w obiegu „N“ do ilości produkcji „p“.

Jak w tych warunkach utrzymywać się będzie stosunek ilości zużytego 100% HNO_3 „N“ do wyprodukowanego kwasu siarkowego 100% „s“?

Tabela 3

Cechy charakterystyczne aparatów produkcyjnych

Rodzaj systemu	H_2SO_4 100 % z m ³ aparat.	p/d	o/s	N/s	N/p
Syst. klasyczny	2,7	0,395	1	3	0,032
„ intensywny	7,8	0,525	3	5	0,062
„ komor.-wieżowy	11,2	0,902	5	5	0,086
„ wieżowy	22	3,5	15	5,5	0,175

Bardziej wyrazistą współzależność cyfr tabeli nr 3 uzyskamy, przenosząc je na wspólny wykres (tab. nr 4).

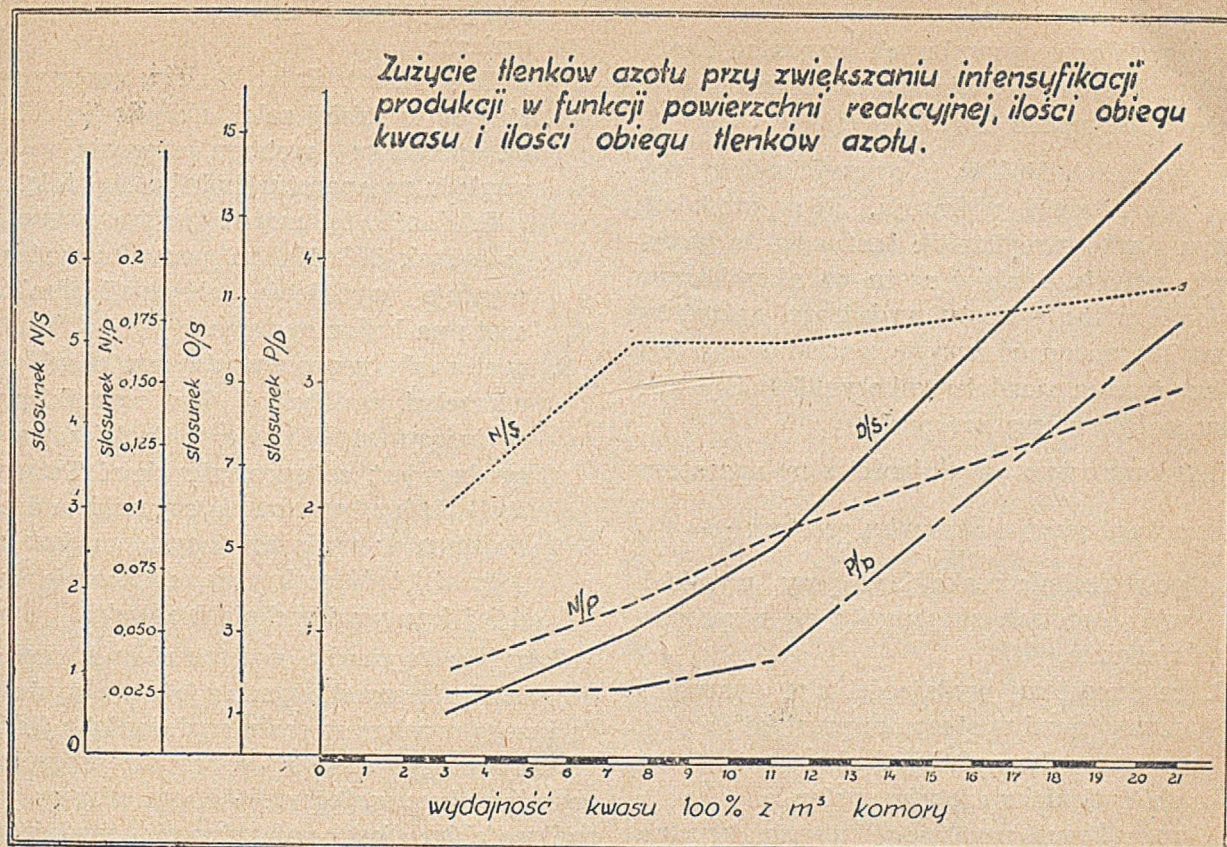
Zastanawiając się bliżej nad liniami wykresu, dojść można do następujących wniosków:

1. Zużycie tlenków azotu na wyprodukowanie 1 tony H_2SO_4 100% utrzymuje się na ogół niezmiennie w zakresie błędu doświadczalnego, oraz przy uwzględnieniu faktu, że wyniki produkcyjne różnych aparatów nie były badane pod kątem tych właśnie doświadczeń, co w skutkach miało, iż wpływ wszystkich czynników mogących wpłynąć na zwiększenie lub zmniejszenie

tego zużycia nie został sprowadzony do tego samego mianownika. Innymi słowy w poszczególnych wynikach wprowadzonych do wykresu, nie uwzględniono poprawek, jakie wprowadzić należało na skutek innej temperatury zewnętrznej, innej szybkości przelotu, umiejscowienia reakcji itd.

Chcąc ująć proporcjonalność zmian cech charakterystycznych aparatów wyrażonych określeniami p/d, o/s, N/p w stosunku do zmiany intensywności produkcji z m³ aparatury, podstawić można pod wyniki takie równania, które dadzą cyfry najbardziej zbliżone do wartości obliczeniowych,

Tabela 4



Określając kg. H_2SO_4 100% z m^3 aparatury mianem „x”, otrzymamy:

dla określenia $p/d=y_1$ zależność $y_1 = \frac{x}{10}$

dla określenia $o/s=y_2$ zależność $y_2 = \frac{x}{3} + \frac{x^2}{100}$

dla określenia $N/p=y_3$ zależność $y_3 = 0,00795x$

Porównując wyniki zastosowanych wzorów do cyfr rzeczywiście znalezionych otrzymuje się tabelę 5.

Wyliczone cyfry odbiegają nieco od cyfr znalezionych, pozwalają jednak na ogólne wyprowadzenie następujących wniosków:

Tabela 5

Dostosowanie równań algebraicznych do zmian cech charakterystycznych aparatury z tabeli nr 3

H_2SO_4 100% z m^3 aparatury	p/d	$y_1 = \frac{x}{10}$	o/s	$y = \frac{x}{3} + \frac{x^2}{100}$	N/p	$y_3 = 0,00795$
x	y ₁		y ₂		y ₃	
2,7	0,395	0,27	1	0,97	0,032	0,021 t
7,8	0,525	0,78	3	3,2	0,062	0,062
11,2	0,902	0,112	5	4,99	0,086	0,087
22	3,5	2,2	15	12,2	0,175	0,175

1. W wypadku y_1 prowadzi do wniosku, że stosunek powierzchni do objętości systemu w aparaturze klasycznej i wieżowej musi być proporcjonalnie wyższy, niż w aparaturze intensywnej i komorowo wieżowej, by osiągnąć odpowiednią produkcję z m^3 .
2. W wypadku y_2 należy wyciągnąć wniosek, że otrzymanie proporcjonalnie zwiększonej produkcji w systemie wieżowym, wy-

maga nieproporcjonalnie zwiększonego obiegu kwasu.

3. W wypadku y_3 wskazuje, że wykorzystanie obiegowych tlenków azotu w systemie klasycznym jest gorsze, niż w innych systemach nowoczesnych.

Przytoczonym cyfrom można zarzucić, iż są zbyt dowolnie dobrane, że na ich miejsce można by pod wartościami p/d, o/s, N/p, podstawić inne cyfry. Owszem, ale proporcjonalność

zmian, a więc i wniosków z tego wysnutych, pozostanie nienaruszona.

Na podstawie powyższych rozważań i cyfr uwidoczniionych w tabelach dopuszczalne jest następujące ogólne twierdzenie:

W granicach błędów, tak przedstawiony wykres jak i tabele, wykazują, iż w produkcji kwasu siarkowego istnieje tendencja do utrzymania zużycia tlenków azotu na niezmiennym poziomie mimo wzrostu wydajności aparatury z m³. Niezmiennosc zużycia warunkowana jest jednak trzema zasadniczymi czynnikami, które jednocześnie muszą zachodzić:

1. ze wzrostem wydajności z m³ aparatury

rosnąć musi w stosunku prostym ($y_1 = \frac{x}{10}$) powierzchnia reakcyjna, przy wysokich wydajnościach zwiększając się nieproporcjonalnie.

2. ze wzrostem wydajności z m³ aparatury

rosnąć musi w stosunku prostym ($y_3 = 0,00795 x$) obieg tlenków azotu w systemie.

3. rosnać musi wreszcie w stosunku kwadratowym obieg kwasów zraszających

$$(y_2 = \frac{x}{3} + \frac{x^2}{100})$$

Tłumacząc powyższe punkty procesu na język zjawisk fizyko - chemicznych można określić powyższe punkty następująco:

Straty w zużyciu tlenków azotu powstałe już to na skutek zbyt daleko posuniętej redukcji tlenków azotu (N₂O, NO), lub na skutek niedostatecznej absorpcji urządzeń absorpcyjnych, jak i na skutek strat mechanicznych, utrzymują się na tym samym poziomie bez względu na podniesienie wydajności produkcji kwasu z jednostki aparatury, pod warunkiem, że równomiernie ze zwiększeniem koncentracji SO₂ w gazach na początku systemu zwiększy się:

1. w stosunku kwadratowym ilość słabego kwasu (H₂SO₄ + H₂O) by ułatwić najważniejszą według Müllera ³⁾ reakcję uwodnienia SO₂ + H₂O = H₂SO₃.

Przez predominację fazy ciekłej umożliwić szybki przebieg głównych reakcji tworzenia się kwasu siarkowego zgodnie z teorią Lungego ⁴⁾ zmodyfikowaną przez Müllera, przez wprowadzenie pojęcia reakcji na styku faz.

- 2) proporcjonalnie ilość tlenków azotu, tak że proporcja NO/SO₂/O₂ pozostanie niezmienna.

Ten wzrost ilości tlenków azotu pozostający w ścisłej zależności do ilości SO₂ na początku systemu, pozostaje bez względu na aparaturę wielkością stałą.

Zależność tę można jeszcze wyrazić: „stosunek NO/SO₂ na początku systemu reguluje wydajność absorpcji tlenków azotu na końcu systemu“.

3. w stosunku proporcjonalnym wielkość powierzchni reakcyjnej. Ten czynnik gwarantujący stałość strat tlenków azotu zgodny jest ze spostrzeżeniami Peterse-
na ⁵⁾, który twierdził, iż czynnikiem decydującym w wydajności systemu jest nie jego objętość reakcyjna, a znacznie bardziej jego powierzchnia reakcyjna.

Powyższe wywody wyprowadzone zostały przy założeniu przechodzenia z jednego systemu do innego w miarę wzrostu wydajności z jednostki aparatury. Na tej podstawie pragniemy powyższe dane zastosować do szczególnego wypadku, jakim jest podwyższenie wydajności aparatury bez zmiany systemu produkującego.

W istniejącej aparaturze trudno jest powiększać powierzchnię reakcyjną. Utrzymanie niezmiennego zużycia tlenków azotu osiągnąć więc możemy jedynie stosując:

- a) podwyższenie obiegu HNO₃ w systemie,
 - b) zwiększenie obiegu kwasów zraszających.
- Za zasadę należy przyjąć, iż każdemu podwyższeniu wydajności systemu towarzyszyć muszą te dwa warunki.

Zwiększenie obiegu w systemie łatwe jest do przeprowadzenia w systemie wieżowym i komorowo - wieżowym. W systemie komorowym podwyższenie obiegu kwasów ograniczyć się musi do zwiększenia obiegu kwasów obrotowych między wieżami Glovera i Gay-Lussaca. Znaczenie tego obiegu bywa w praktyce często niedoceniane i jest niewątpliwie jednym z ważnych powodów nadmiernego zużycia tlenków azotu, o czym była mowa na początku. Uważa się niesłusznie, iż jedynym celem kwasów obiegowych w systemie jest absorpcja tlenków azotu w wieżach absorpcyjnych i przeniesienie tych tlenków na początek systemu. Niewątpliwie, jest to jedna z ważniejszych funkcji, lecz nie należy zapominać przy tym o równie ważnej funkcji kwasów obrotowych w wieży Glovera. Podniesienie

wydajności systemu, to w pierwszym rzędzie sprawne działanie wież Glovera, którego produkcja osiąga do 30% całkowitej produkcji systemu przy pojemności, będącej poniżej 5% objętości systemu. Wytworzenie w wieży Glovera odpowiednich warunków dla przebiegu podstawowych reakcji uwodnienia SO_2 , a więc dobór i ilość kwasów zraszających — to jeden z podstawowych warunków dla podniesienia wydajności systemu.

Równie ważnym momentem jest warunek drugi, ujęty w konieczności utrzymania stosunku NO/SO_2 na początku systemu w niezmienniej proporcji. Spełnienie tego warunku gwarantuje otrzymanie optymalnych warunków absorpcji tlenków azotu na końcu systemu, pozwalając tym samym na podwyższenie wydajności z jednostki aparatury.

Ponieważ temat ten rozwinąłem obszernie w jednym z ostatnich numerów „Przeglądu Chemicznego“^{*)}, szczegółowe omówienie uważam za zbędne.

Reasumując powyższe uwagi dotyczące optymalnej produkcji kwasu z jednostki pojemności aparatury, pragnąłem uwypuklić konieczność gospodarczą, jak i trudności produkcyjne tego zagadnienia. Podniesienie wydajności naszych jednostek produkcyjnych może dać rocznie poważną nadwyżkę produkcji kwasu. Zastosowanie ścisłej kontroli produkcyjnej i odpowiednich zmian w prowadzeniu systemu powinno, prócz zwiększonej produkcji, dać poważne oszczędności w zużyciu tlenków azotu. Ilości tlenków azotu w przeliczeniu na kwas azotowy jakie prze-

mysł kwasu siarkowego mógłby na tej drodze zaoszczędzić, obliczam na około 2000 ton rocznie 100% kwasu azotowego. Oszczędność ta wyniosłaby około 7% kosztów produkcji kwasu.

S u m m a r y :

According to the general opinion the output per cubic meter of the chamber space is associated with the increase of the nitrogen oxide consumption. The increase of the output contributes greatly to the diminishing of the production costs, but on the other hand the large consumption of oxides makes these costs much higher.

The differences in various systems in which nitrogen oxides are used for sulphuric acid production are considered and the conclusion is drawn out, that in spite of the considerable differences in the outputs in these systems, the consumption of nitrogen oxides remains almost invariable. The author tries to establish the relation existing between the output per cubic meter of the chamber space, the consumption of nitrogen oxides and the chief factors of production, namely: the reaction surface, the amount of nitrogen oxides and the acid in circulation. The proper conditions for the production have been worked out in order to increase the output of the acid without increasing the consumption of nitrogen oxides.

LITERATURA

1. A. Świnarski, Optymalne warunki absorpcji wież Gay-Lussaca w systemie komorowym, jako funkcja stosunku NO/SO_2 na początku systemu — Praca doktorska Uniwersytet — Poznań 1948.
2. Waeser, Handbuch d. Schwefelsäurefabr. Braunschweig 1929 Pierron, Procédés modernes de fabr. de l'ac. sulfurique, Paris 1929,
3. Muller, Zeitschrift „Metalle und Erze“ zeszyt 14 1938.
4. Lunge, Zeitschrift f. ang. Chemie 1906 str. 133.
5. Petersen, Chemiker Zeitung 1933 str. 505-536.
6. A. Świnarski, O warunkach absorpcji wież Gay-Lussaca w systemie komorowym produkcji kwasu siarkowego, Przegląd Chemiczny nr 12 1948.

Uwagi o regeneracji wodorotlenku sodowego i kwasu siarkowego

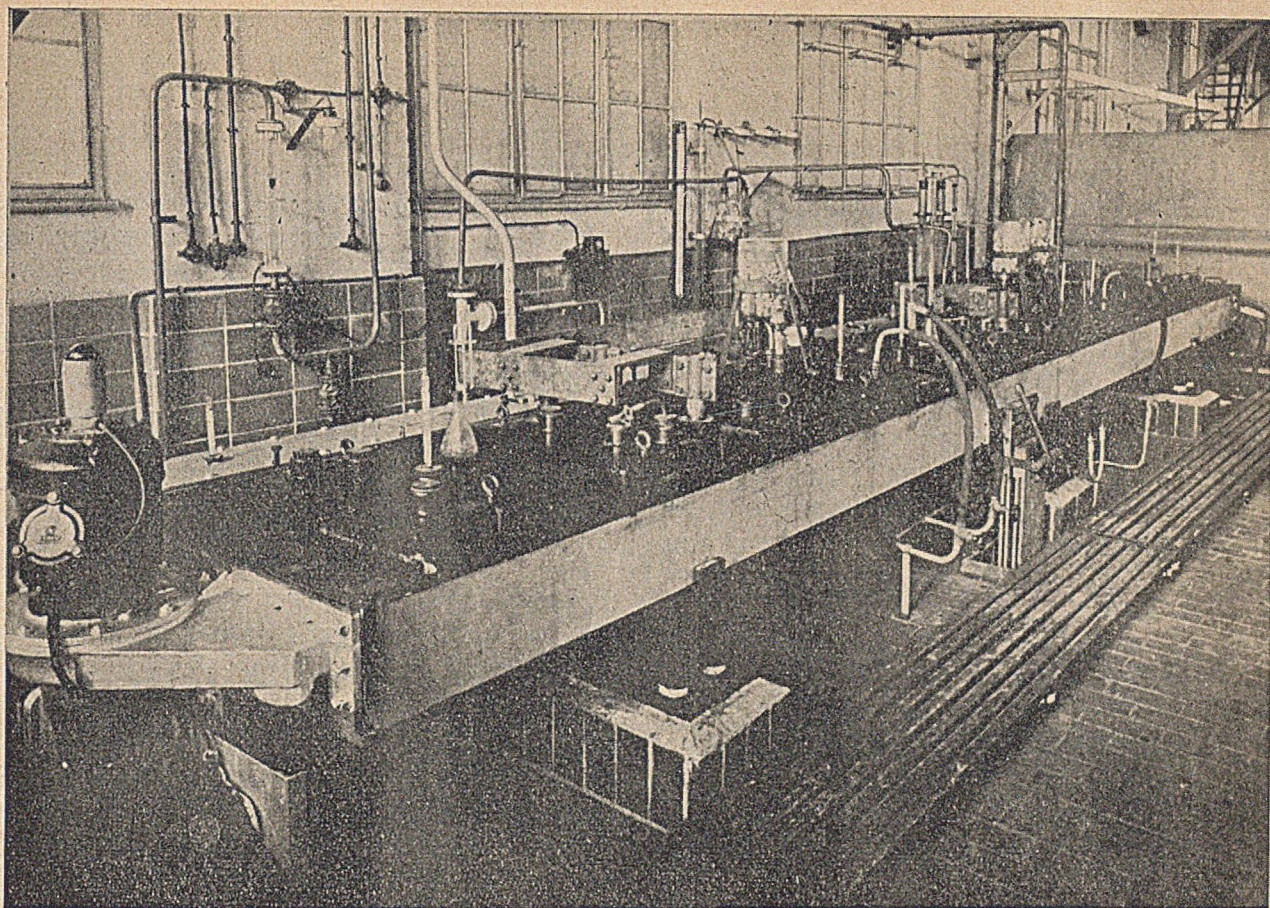
Doc. K. Kapitańczyk

Otrzymywanie włókna ciętego (wełna błonnikowa) metodą wiskozową związane jest z poważnym zużyciem odczynników nieorganicznych: ługu sodowego i kwasu siarkowego. Przyjmuje się, że przeciętne zużycie ich wynosi ca 1,7 t H_2SO_4 i 0,8 t NaOH^*) na tonę gotowego produktu. W samym zaś procesie przędzenia notujemy fakt ich zobojętniania; powstaje wtedy siarczan sodu. Produkt ten, wraz z resztą niewykorzystanego kwasu siarkowego odprowa-

dzany jest jako praktycznie bezwartościowy i jest przeważnie niszczonej.

Wątpliwości co do celowości takiego postępowania, które prowadzi do niszczenia odpadkowego produktu przy nadarzającej się okazji zostały sprawdzone przez autora, a mianowicie zostało zbadane, w jakim stopniu sprawa ta interesuje przemysły obce, produkujące włókno błonnikowe metodą wiskozową. Jest rzeczą zrozumiałą, że sprawą tą interesowały się dość poważnie Niemcy, dla których wszelka działalność w kierunku oszczędzania surowców, zwłaszcza substancyj zawierających siarkę, była w okresie

*) W polskich fabrykach zużycie kwasu siarkowego wynosi ca 1400 kg, a ługu sodowego 850 kg na każde 1000 kg gotowego produktu (jedwabiu).



Próbna komora systemu I. G. o poziomej katodzie rtęciowej.

6 V, co daje stosunkowo wysoki wydatek energii 390 — 425 kWh/100kg NaOH.

Przepony zbudowano z materiału, który musiał sprostać znacznym wymaganiom, jakie stawały warunki elektrolizy. Dotyczyły one nie tylko długości, ale i liczby por, dalej gęstości materiału, niskiego oporu elektrycznego, chemicznej odporności względem H_2SO_4 , NaOH, O_2 oraz śladów O_3 , wreszcie mechanicznej trwałości, elastyczności, gładkości i nieznacznej możliwie grubości samej diafragmy. Najlepsze wyniki dawać miał materiał z naturalnego lateksu, wytworzony nieujawnionym sposobem.

Co do anody, to poza platyną niema właściwie metalu dostatecznie odpornego na działanie kwasu anodowego. Grafit „rozkłada“ się stosunkowo łatwo, przy tym wydziela się CO_2 i zaciemnia kwas anodowy. Ołów znowu zabarwia kwas anodowy na brązowo (czekoladowo). Zadowolające wyniki dała anoda z ponad-eutektycznego stopu srebra i cynku. Ze względu jednak na swą niezbyt znaczną zdolność utrzymania własnego kształtu, należy ją stosować w znacznej grubości, co w rezultacie bardzo podraża całe urządzenie. Nie ukończono też jeszcze prób na tym odcinku.

A oto rezultaty niemieckich prób przy jednorocznej pracy katodą rtęciową, umieszczoną w komorze poziomej (9000 - amperowej):

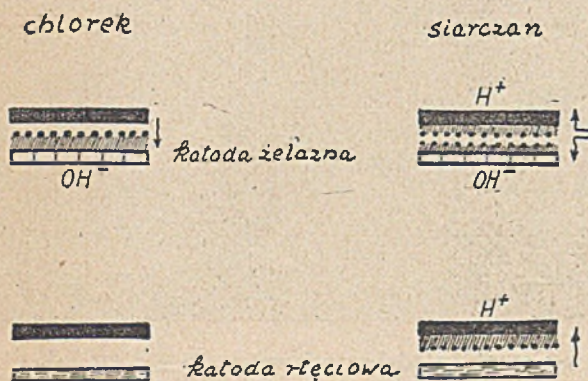
1. Elektroliza czystego, obojętnego roztworu 30%₀-go Na_2SO_4 przy stosowaniu poziomej katody rtęciowej, daje przy dobrej wydajności prądu poprawnie wyglądający ług sodowy, także poprawnie zachowujący się chemicznie.
2. Otrzymuje się klarowny 20%₀-owy H_2SO_4 (anoda), wolny od metali ciężkich.
3. Anoda srebrowo-cynkowa jest mimo dobrej odporności elektrochemicznej mało trwała mechanicznie i wymaga jeszcze opracowania.
4. Użycie przepony zmusza do stosowania średnich gęstości prądu, co z kolei zniechęca do budowania wielkich aparatur i znacznych wkładów inwestycyjnych (w porównaniu z elektrolizą chlorków alkaliów).

To też prędko zaczęto myśleć o zastąpieniu poziomych katod rtęciowych katodami pionowymi. Dane w literaturze są niezwykle skromne, a jedynie domyślać się można, w którym kierunku prowadzono i prowadzi się próby. W każdym

razie zastosowanie elektrod pionowych powinno dać postęp techniczny na tym odcinku. Sądzić można, że:

1. wydajność prądu jest podobnie dobra jak przy komorze poziomej,
2. napięcie kąpieli można obniżyć z 5,5 na 4,5 V, a tym samym można zredukować i zapotrzebowanie energii w stosunku 4:5,
3. koszty instalacji są prawdopodobnie także niższe.

W ogólnej ocenie zagadnienia elektrolizy siarczanu sodu, raz jeszcze podkreślić należy, że trzeba zrezygnować z pełnego pokrywania na tej drodze zapotrzebowania odczynników dla metody wiskozowej i że należy uzupełniać strą-



Rys. 2. 4 możliwości elektrolitycznego otrzymywania alkaliów.

ty, sięgające ca 25%. Poza tym do elektrolizy wprowadzać można tylko roztwory siarczanu sodu w przybliżeniu obojętne (praktycznie obojętne). Ewentualna obecność chloru powoduje korozję anody. Usunięte też muszą być z kąpieli produkty działania kwasu siarkowego na wiskozę, powodować bowiem mogą rozkład amalgamatu katodowego. Oczywiście elektrolit należy przed zabiegiem uwolnić od niezwiązanego kwasu siarkowego. Proponuje się zobojętnienie go wzgl. odkrystalizowywanie siarczanu sodowego, np. przez ochłodzenie cieczy.

Nie zaleca się zobojętniania mlekiem wapiennym, a to z powodu strat cennego kwasu siarkowego, związanego w ten sposób na bezwartościowy gips. Natomiast krystalizacja nie prowadzi do tego rodzaju komplikacji.

Podczas elektrolizy powstały kwas anodowy zawiera sporo siarczanu sodowego, proponuje się więc oczyszczanie go w analogiczny sposób, jak to była mowa przy kąpieli — najlepiej przez krystalizację. Przeprowadzono skuteczne próby z mieszaniną kwasu anodowego oraz świeżo od-

prowadzonej kąpieli. W tabeli Nr 1 podano cyfry odnoszące się do warunków krystalizacji soli glauberskiej w opisanych warunkach.

Zaznaczyć należy, że stosowanie niskiej temperatury jest ograniczone, ponieważ poza względami kalkulacyjnymi dochodzi i ta trudność, że poniżej pewnej temperatury wydzielający się krystaliczny siarczan sodu podnosi do tego stopnia lepkość układu, że nie można go ani mieszać ani odsączać. Ostatecznie odsączony Na_2SO_4 rozpuszcza się i uwalnia od zanieczyszczeń, mogących zakłócać elektrolizę i poddaje się zabiegowi elektrolitycznego rozkładu. Natomiast kwas „wymrożony“ można zawrócić do kąpieli bezpośrednio lub po ew. stężeniu.

Jak stwierdzono, przewodnictwo cieplne obniżane jest gwałtownie przez wykrystalizującą się sól glauberską. Jest to poważna przeszkoda przy bezpośrednim chłodzeniu i wymaga dalszego rozważenia i wypróbowania. Krystalizację soli glauberskiej prowadzić można tylko w ruchu — w naczyniu chłodzonym od zewnątrz lub też zaopatrzonym w ruchome węzownice chłodzące, wreszcie w próżni. W próżni odpada kłopotliwe zarastanie fragmentów instalacji chłodzącej przez wydzielające się kryształy soli, wtedy bowiem zabieg prowadzi się w temperaturze wyższej, nie sprzyjającej krystalizacji.

Zakładając istnienie instalacji elektrolitycznej o wydajności 40 tonn $NaOH$ na dobę, uzyskujemy stosunek kosztów elektrolizy siarczanu sodowego w stosunku do podobnej wydajności przy elektrolizie chlorku sodowego na korzyść elektrolizy $NaCl$ jak 2,5 : 1. Zastosowanie tańszej pracującej elektrody pionowej nie obniży kosztów w skali większej aniżeli 25%. O kosztach decyduje bowiem przede wszystkim znaczny rozmiar aparatury oraz potrzebnych budynków. Poza tym przy elektrolizie soli kuchennej kosztą dzielą między siebie oba produkty: $NaOH$ i chlor, podczas gdy przy elektrolizie soli glauberskiej prawie cały ciężar produkcyjnych kosztów spoczywa na $NaOH$, co powoduje w tym przypadku (elektroliza Na_2SO_4) prawie podwojenie jego ceny. Oczywiście, że w razie trudności wykorzystania gospodarczego całej ilości otrzymanego chloru, różnice opłacalności zmniejszają się.

Podjmując omówienie zagadnienia, pragnęlibyśmy tylko zwrócić nań uwagę, pozostawiając ocenę i dyskusję sferom fachowym. Ideą przewodnią rozważań jest możliwie najpełniejsze

Tabela Nr 1

wedł. I. G. Farbenindustrie		mieszanina po kąpieli kwaśnej	Wydzielanie daje przy:					
			+5°	0°	-5°	-10°	-15°	-20°
gęstość:		1,276	1,237	1,226	1,210	1,200	1,193	1,186
SKŁAD	% H ₂ SO ₄	14,7	19,0	20,1	21,7	23,0	23,4	24,6
	% Na ₂ SO ₄	19,0	11,3	9,9	6,7	4,6	3,6	1,7
Uzyskane ilości w kg ze 100 kg mieszaniny	kw. „wymroz.“		77,0	73,1	67,5	63,8	62,5	60,0
	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O		23,0	26,6	32,5	36,2	37,5	40,0
	odpow. Na ₂ SO ₄		10,15	11,75	14,35	16,0	16,55	17,70
	lód		0	0	0	0	0	0
energia chłodzenia w kaloriach - Kcal (wychodząc z +20°) na:	100 kg mieszaniny		2315	2860	3550	4100	4540	5050
	100 kg H ₂ SO ₄ zawartych w kw. wymr.		15800	19500	24200	28000	31100	34200
	100 kg Na ₂ SO ₄ jako sól glauberska		22600	24400	24700	25600	27400	28600
stężony do 60% H ₂ SO ₄ , %-wa zawartość Na ₂ SO ₄			35,7	29,6	18,6	12,0	9,3	4,2

wykorzystanie ważnych dla gospodarki społecznej wszelkich źródeł surowcowych dla ługu sodowego i kwasu siarkowego.

S u m m a r y:

Sodium hydroxide and sulphuric acid are used in great quantities in the artificial fibre manufacture but the efforts to regenerate these two reagents have failed so far. Therefore the work on the electrolysis of

sodium sulphate at the I. G. Farbenindustrie is of special interest. The greatest difficulty consists in finding a sufficiently resisting electrode. The best results are obtained with a quick silver electrode. Sodium hydroxide and sulphuric acid can be regenerated that way in the laboratory experiments, but the concentration of the solutions is low and the sodium sulphate impurities are not removed completely. Nevertheless the regenerated solutions can be used again for the fibre production and important savings are obtained.

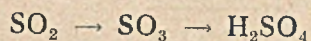
Modernizacja metody komorowej z równoczesnym otrzymywaniem kwasu azotowego

Inż. Nicoletis

Kilka uwag o jednoczesnej produkcji kwasu siarkowego i azotowego metodą „Kachkaroff-Matignon“

Podstawy teoretyczne

Niemal 200 lat licząca, sędziwa metoda komorowa produkcji kwasu siarkowego, tak różne przeszła etapy rozwojowe, tak wielu wysokiej miary uczonych przebieg procesu studiowało, iż zdawać by się mogło, że wszystko co na ten temat można było powiedzieć i dokonać, już wykonano. Tym bardziej rewelacyjną dzięki prostocie swego pomysłu wydaje się być metoda „Kachkaroff-Matignon“. Rozpatrując warunki tworzenia się kwasu siarkowego metodą tlenków azotu w procesie komorowym, łatwo jest ustalić czynniki, wpływające na przyspieszenie przebiegu reakcji



Im szybkość reakcji utlenienia SO₂ na SO₃ będzie większa, tym produkcja kwasu większa. W warunkach fabrykacyjnych szybkość utlenienia SO₂ na SO₃ zależy od:

- 1) stężenia SO₂ w gazach, warunkowanego rodzajem prażonego surowca,
- 2) stosunku tlenków azotu do SO₂ na początku systemu. Im stosunek ten jest większy, tym reakcja utlenienia SO₂ na SO₃ przebiega prędzej.

Ilustracją tego przyspieszenia reakcji jest rozwój historyczny metody komorowej, która dzięki stałemu podwyższaniu stosunku tlenków azotu do ilości SO₂ w gazach początkowych osiągała wydajności od 2 do powyżej 100 kg H₂SO₄ z m³ aparatury. Inż. Salsar — Serra, współpracownik p. Kachkaroffa podaje ciekawe zestawienie ilustrujące wyraźnie tę zależność.

- 3) Wreszcie szybkość utlenienia SO₂ na SO₃ zależy od utrzymania temperatur w granicach optymalnych.

Ilość cząsteczek N ₂ O ₃ na 1 cząsteczkę SO ₂	Czas trwania utlenienia 99 % SO ₂ w gazach
0,2	10,0
0,4	5,0
0,6	3,33
0,8	2,5
1,0	2,0
2,0	1,0
5,0	0,4
25,0	0,08

W produkcji kwasu azotowego w sposób podobny określić można warunki sprzyjające przyspieszeniu reakcji tworzenia się kwasu. Jednym z najgłówniejszych warunków otrzymania wysokiej produkcji i dobrej wydajności — to wysokie stężenie tlenków azotu w gazach produkcyjnych. W znanych metodach produkcyjnych, czy to drogą utlenienia, amoniaku, czy też metodą łuku elektrycznego (metodami Birkeland-Eyde, Mościcki, itp.), stężenie to jest bardzo niskie i stanowi hamulec intensyfikacji procesu absorpcji tlenków azotu. Wszystkie metody dotychczas przemysłowo zastosowane, jak zwiększenie ciśnienia w aparaturze oraz kondensacja przez wymrażanie, będąc bardzo kosztownymi, całkowicie tego problemu nie rozwiązały.

Przy niskich stężeniach tlenków azotu otrzymywanych praktycznie, utlenienie NO na NO₂ jest bardzo wolne, wymaga więc dużej aparatury, względnie aparatury ciśnieniowej (bardzo kosztownej), absorpcja jest także wolna, wymagająca dużych ilości wody, dając w konsekwencji kwas o dużym rozcieńczeniu.

Zasada produkcji jednoczesnej

Tak przedstawiają się trudności każdej produkcji osobno. Rozpatrzmy w kolejności pewne reakcje przebiegające jednocześnie, tak przy produkcji kwasu siarkowego, jak i azotowego.

Od wielu lat znana jest metoda uzupełniania strat tlenków azotu w produkcji kwasu siarkowego tlenkami, pochodzącymi bezpośrednio z utlenienia katalitycznego amoniaku. Wprowadzając tak otrzymane tlenki azotu do cyklu produkcyjnego kwasu siarkowego, otrzymujemy, w normalnym przebiegu procesu komorowego, pod postacią nitrozy, tlenki azotu, zaabsorbowane w kwasie spływającym z wieży Gay-Lussac'a. Nitrozę tę możemy znanymi sposobami

rozłożyć na kwas siarkowy i tlenki azotu w składzie $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$.

Zamiast rozkład ten przeprowadzać w warunkach panujących w wieży Glovera, jak to ma miejsce w normalnym przebiegu komorowym, rozkład nitrozy dokonać można całkowicie przez temperaturę i rozcieńczenie.

Wykorzystując ciepło katalitycznego spalania amoniaku w wymienniku ciepła dla wytworzenia pary wodnej, można parą tą nitrozę rozłożyć, otrzymując w ten sposób tlenki azotu o stężeniu bliskim 100%. W ten sposób otrzymujemy nie tylko idealnie wysokie stężenie tlenków azotu ale i wysoki stopień ich utlenienia.

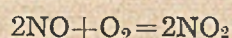
Jest rzeczą oczywistą, że tak otrzymane tlenki azotu pozwalają na osiągnięcie doskonałych wyników absorpcji.

Rozpatrując proces tworzenia się kwasu siarkowego, wiemy, iż w procesie normalnym stężenie kwasów w misach pierwszych komór nie przekracza z reguły 54° Bé. Utrzymywanie wyższego stężenia powodować mogłyby tworzenie się kryształów komorowych. Zamiast stosować stężenia normalne, możemy zastosować stężenia bardzo wysokie w granicach 60° Bé. — Jednocześnie, stosując wielokrotny nadmiar tlenków azotu w stosunku do początkowego stężenia SO₂, otrzymać możemy na początku systemu niebywale intensywną produkcję SO₃ — H₂SO₄. Mając jednocześnie kwasy o wysokim stężeniu tworzymy zaraz w pierwszych komorach bardzo silne nitrozy. Nitrozy te poddajemy denitracji sposobem opisanym wyżej, i w efekcie otrzymujemy przy bardzo wysokich wydajnościach z jednostki aparatury jednoczesną produkcję kwasu siarkowego i azotowego. Tak przedstawia się w skrócie zasada metody „Kachkaroff-Matingnon“ w oparciu o produkcję systemu komorowego.

Chemizm procesu produkcyjnego

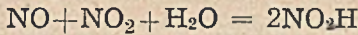
Przedstawiając przebieg reakcji utlenienia i absorpcji SO₂ i NO przy pomocy równań chemicznych, można uwypuklić duże podobieństwo zachodzących w obu procesach reakcji:

- 1) podstawową reakcją w formie gazowej obydwóch procesów technologicznych jest reakcja utlenienia.

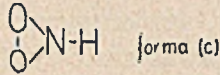
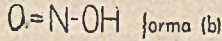


Szybkość przebiegu tej reakcji zależy od stężenia NO. Przy normalnych reakcjach produkcji kwasu siarkowego jak i azotowego przebiega ona bardzo wolno.

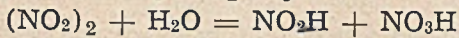
2) W obecności wody NO i NO₂ są absorbowane i to albo jednocześnie, wówczas otrzymujemy



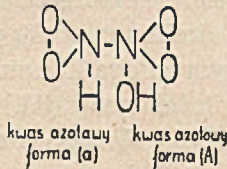
Przypuszcza się, iż kwas azotawy istnieć może w dwóch formach



utlenienie NO . NO₂ może postępować dalej, wówczas utworzony NO₂ daje



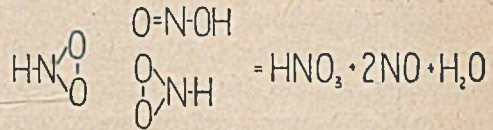
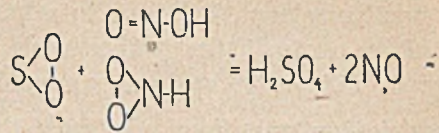
Reakcja ta zachodzi przy produkcji kwasu azotowego metodą absorpcji tlenków azotu. Współistnienie kwasu azotowego i azotowego wyobrażamy sobie następującym wzorem rozwiniętym.



Do reakcji, przebiegających w fazie płynnej, zaliczamy przede wszystkim produkcję kwasu azotowego formy (b) i (c), z których pierwszy jest lekko utleniający, drugi oxydoredukcyjny.

Między tworzeniem się kwasu azotowego i

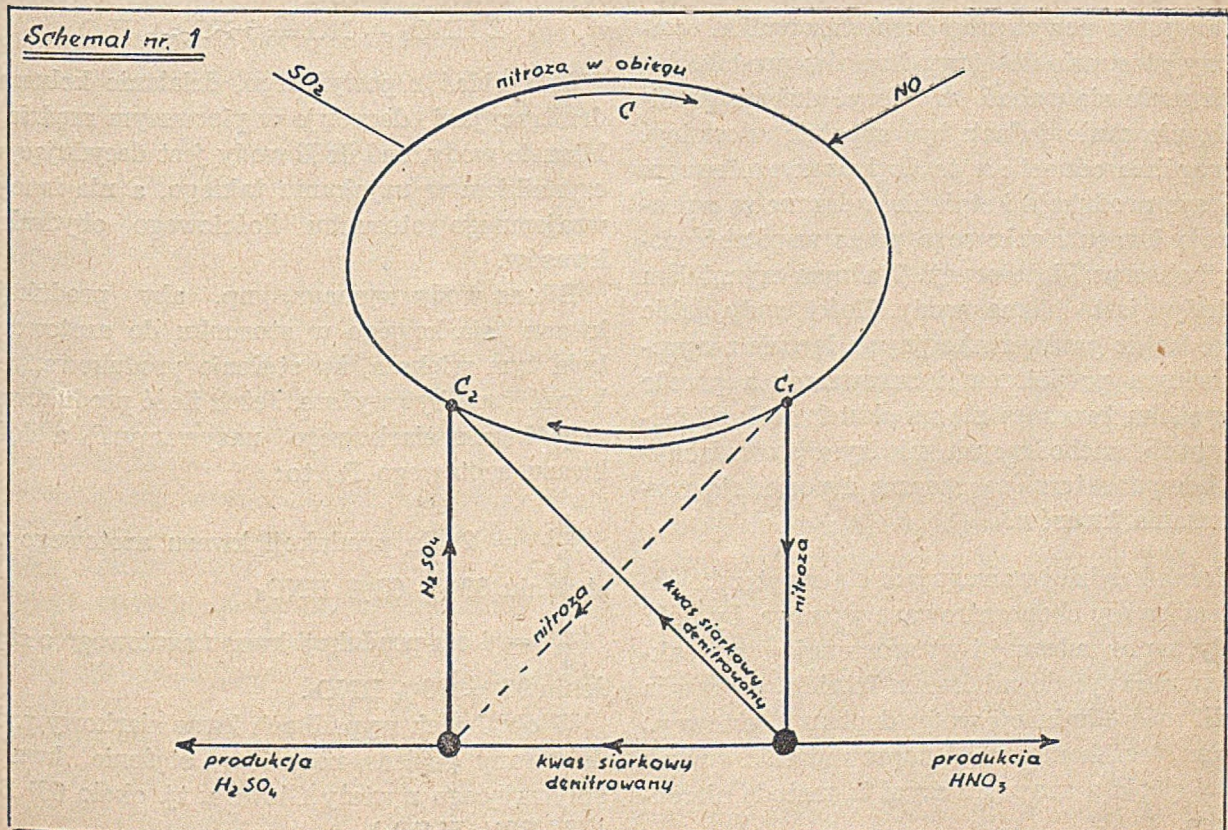
kwasu siarkowego istnieje wspólność przechodzenia w wyższą formę utlenienia za pośrednictwem tlenków azotu, względnie kwasu azotowego



Obydwie te reakcje tworzenia się kwasów są jednocześnie reakcjami desorpcji NO, który z fazy ciekłej przechodzi do fazy gazowej. Jedynie w warstwie gazowej, styczącej z fazą ciekłą, stężenie NO będzie wysokie, w tej też warstwie utlenienie NO na NO₂ będzie szybkie i praktycznie, technologicznie, ważne. Po rozcieńczeniu NO w fazie gazowej stężenie tak znacznie spada, iż potrzeba byłoby ogromnych objętości dla całkowitego utlenienia NO na NO₂.

Szemat obiegu kwasów

Jednoczesny przebieg produkcji kwasu siarkowego i azotowego wymaga utrzymania pewnej zależności ilościowej między obydwoimi kwasami. Poniżej załączony szemat wyjaśnia częściowo tę zależność.



W obwodzie zamkniętym C—C₁—C₂ krąży duża ilość kwasu siarkowego bogatego w tlenki azotu (5—7% N₂O₃). Z tego obwodu odprowadzamy w punkcie C₁, pewną ilość tego kwasu do aparatu denitracyjnego D. Ilość ta odpowiada ilości tlenków azotu, które jednocześnie wprowadzamy do obiegu ze spalania amoniaku.

W aparacie denitracyjnym większość tlenków azotu zostaje uwolniona i przechodzi do kwasu azotowego jako produkcja. W tym też punkcie odciągamy pewną ilość kwasu siarkowego, równoważną ilości SO₂ wprowadzonego do systemu, przepuszczamy ją przez wieżę Glovera G, gdzie podlega całkowitej denitracji i wychodzi jako produkcja kwasu siarkowego. Reszta kwasu siarkowego obiegowego powraca do obwodu przez C₂. W wypadku jeżeli przez Glover G przepuściliśmy ilość większą, niż wynosi przyptyw SO₂ do obwodu, możemy ten nadmiar także wycofać do obrotu przez C₂.

Wreszcie w wypadku, gdy produkcja nastawiona jest wyłącznie na kwas siarkowy, a nie azotowy, z obwodu odprowadzamy kwas z tlenkami azotu przewodem C₁—G do wieży Glovera G dla denitracji, odprowadzając ewentualny nadmiar kwasu siarkowego do obwodu przez C₂.

Bilans wody.

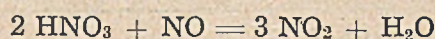
Jak już z powyższego szematu wynika, wzajemny stosunek ilościowy kwasów produkowanych może się wahać w dosyć dużych granicach, nie może jednak być zupełnie dowolny. Szczególnie odnosi się to do kwasu azotowego, którego produkcja i stężenie związane są z produkcją kwasu siarkowego przez wspólność reakcji absorpcji i desorpcji. Ważnym czynnikiem metody jest bilans wody. Ilości wody, jakie wchodzi do gazów reakcyjnych, łącznie z wprowadzonym powietrzem i surowcami, a przede wszystkim tworzące się na skutek reakcji chemicznych, zachodzących między wprowadzonymi komponentami są znaczne i powodują rozcieńczenie kwasów.

Coraz bardziej wzmagające się zapotrzebowanie na kwasy skoncentrowane wymaga, by ilość wody, wprowadzanej i wytworzonej przez reakcję zmniejszyć do minimum. Istnieje, co prawda możliwość eliminacji wody dopiero z gotowego kwasu, lecz konieczność doprowadzenia dużych ilości ciepła z zewnątrz czyni tą metodę nierentowną.

Jednym ze sposobów zmniejszenia ilości wody wprowadzonej do obiegu jest nagle i silne ochłodzenie gazów, wychodzących ze spalania kontaktowego amoniaku. W ten sposób duże ilości wody tworzące się w tej reakcji zostają wykroplone i wyeliminowane ze składu gazów w formie rozcieńczonego kwasu azotowego. Ten słaby kwas azotowy użyty zostaje w reakcji końcowej absorpcji gazów, zawierających tlenki azotu w formie NO₂, na kwas azotowy. Utlenienie amoniaku odbywa się wg szematu:



W obiegu kwasu siarkowego woda zostaje wprowadzona do obiegu przede wszystkim przez kwas siarkowy powracający z kolumny denitracyjnej. Kwas ten zawiera bowiem całą ilość pary wodnej wprowadzonej do kolumny denitracyjnej celem rozłożenia nitrozy oraz w wypadku, gdy kolumna służy jednocześnie do koncentracji utworzonego kwasu azotowego słabego, także te ilości wody jakie wprowadzone zostały pod postacią słabego kwasu azotowego wprowadzonego do kolumny w celu koncentracji tlenków azotu. Wprowadzając do kolumny denitracyjnej słaby kwas azotowy, otrzymujemy także przez działanie tlenku azotu redukcję tego kwasu, powodującą tworzenie się nowych ilości wody wg równania:



Jak widać z powyższego, działanie kolumny denitracyjnej decyduje w pierwszym rzędzie o bilansie wody, zaś ilość wody jest decydującym czynnikiem w uzyskaniu takiego, a nie innego wzajemnego stosunku ilościowego obydwóch kwasów.

Bilans wody wymaga, np. aby produkcja kwasu siarkowego w stosunku do azotowego była tym większa, im stężenie produkowanych kwasów ma być wyższe. Jeżeli ilość produkowanego kwasu siarkowego nazywamy P₁ a ilość kwasu azotowego P₂, to:

$\frac{P_1}{P_2} = 2$ dla produkcji kwasu azotowego w stężeniu 63 — 65% HNO₃

$\frac{P_1}{P_2} = 4$ dla produkcji kwasu azotowego o stężeniu 96 = 98% HNO₃.

W obydwóch wypadkach kwas siarkowy produkowany posiada normalne stężenie kwasu sphywającego z wieży Glovera, tj. około 60° Bé (78—80% H₂SO₄).

Stężenie kwasu siarkowego można znacznie podwyższyć, jeżeli gazy, pochodzące z prażalni pirytu są dostatecznie gorące (około 500° C).

Wykorzystując to ciepło w wieży Glovera, lub w wieży poprzedzającej wieżę Glovera, o podobnym do niej wypełnieniu, otrzymuje się z łatwością kwas o stężeniu 90% H_2SO_4 .

W porównaniu do normalnej metody komorowej, możliwość tak wysokiego stężenia kwasu zawdzięcza się temu, że w metodzie opisywanej, kwas tworzący się w komorach ma już bardzo wysokie natężenie. Na skutek tego stężenia tlenki azotu nie przechodzą przez komory do wież Gay-Lussac'a, tylko już w kwasie komorowym zostają zaabsorbowane. Praca końcowej wieży Gay-Lussac'a jest minimalna i ogranicza się tylko do absorpcji niewielkich resztek tlenków azotu, przy pomocy małych ilości zraszającego kwasu siarkowego o stężeniu 60° Bé. Tak pracujący system zmniejsza ogromnie wewnętrzny obieg kwasu między wieżą Glovera, a Gay-Lussac'iem, tym samym zmniejsza ogólną ilość kwasu, przepływającego przez Glover, co umożliwia wyższe skoncentrowanie kwasu przepływającego przez wieżę.

Usprawnienie metody

Pierwotna metoda produkcji uległa pewnym udoskonaleniom technicznym, których wyniki poprawiły tak stężenie kwasów, jak i przebieg procesu. Szczególnie dobrym okazało się połączenie produkcji kwasu siarkowego metodą tlenków azotu z metodą kontaktową. Gazy piecowe, zawierające SO_2 z prażenia pirytów, zostają przepuszczone przez piec katalitycznego utlenienia, w taki sposób by tylko część SO_2 uległa utlenieniu.

Przy utlenieniu katalitycznym, częściowym, gazów bogatych w SO_2 otrzymuje się przy doskonalej wydajności (z kg masy kontaktowej), stanowiącej wielokrotność obecnie otrzymywanych wyników, kwas siarkowy o stężeniu 98%, a nawet oleum.

Reszta gazów zawierających niewykorzystany SO_2 przechodzi do systemu produkcji jednoczesnej H_2SO_4 / HNO_3 .

Imnego rodzaju udoskonaleniem metody jest zmiana w przebiegu absorpcji kwasu azotowego. Tlenki azotu, pochodzące z kolumny denitracyjnej, łączy się z tlenkami azotu pochodzącymi z utlenienia amoniaku i razem przepuszcza przez tylko jedną kolumnę denitracyjną. Nie zaabsorbowane tlenki powracają do obiegu z kwasem

azotowym. Tym sposobem osiąga się przy bardzo małej aparaturze absorpcyjnej wydajność 100%-wą tlenków azotu w przeliczeniu na kwas azotowy. Jediną stratą tlenków azotu jest niewielki ich procent zużyty do produkcji kwasu siarkowego, mniejszy jednak niż w produkcji normalnej, gdyż odpadają straty kominowe.

Dalszym postępowaniem metody, jest zastąpienie dwóch odrębnych aparatów, jakimi są kolumna denitracyjna i wieża podgęszczająca kwas siarkowy, przez jeden aparat prosty i bardziej silny konstrukcyjnie. Aparat ten nazwany „Gloverem azotowym“ spełnia doskonale obydwie funkcje: denitrację i koncentrację kwasu.

Przez wieżę tę przepuszcza się w przeciwnym kierunku gorące gazy pochodzące z utlenienia amoniaku i kwas siarkowy z tlenkami azotu (nitrozą). Temperatura i para wodna gorących gazów, zawierających tlenki azotu, powoduje rozkład nitrozy i uwolnienie tlenków azotu. Prócz tego temperatura gazów powoduje dalsze odparowanie wody, tak że kwas siarkowy, spływający z wieży jest nie tylko pozbawiony tlenków azotu, ale jest stężonym.

Aparatura

Doświadczenia, wykonane na pierwszej instalacji fabrycznej we Włoszech, pozwoliły na daleko idące ulepszenia w wykonaniu aparatury jak i w tworzywie użytym do ich fabrykacji. Początkowo aparatura składała się z komór ołowianych wyłożonych cegłą kwasoodporną, wieża Glovera nie różniące się od tych, jakie były w użyciu w normalnej fabryce kwasu siarkowego. Część azotowa, to jest absorpcja i desorpcja tlenków azotu w postaci wież ze stali kwasoodpornej wypełnionej pierścieniami Raschiga.

Okazało się, że zamiast ołowiu można, ze względu na wysokie stężenie kwasu siarkowego, zastosować przewody żelazne, chłodnice żeliwne, a nawet ostatnio z bardzo dobrym wynikiem zastąpiono ołów w komorach przez blachy żelazne. Normalne absorbery z wypełnieniem ustępują miejsca specjalnym absorberom poziomym, pustym, które zraszane są zewnątrz wodą dla chłodzenia.

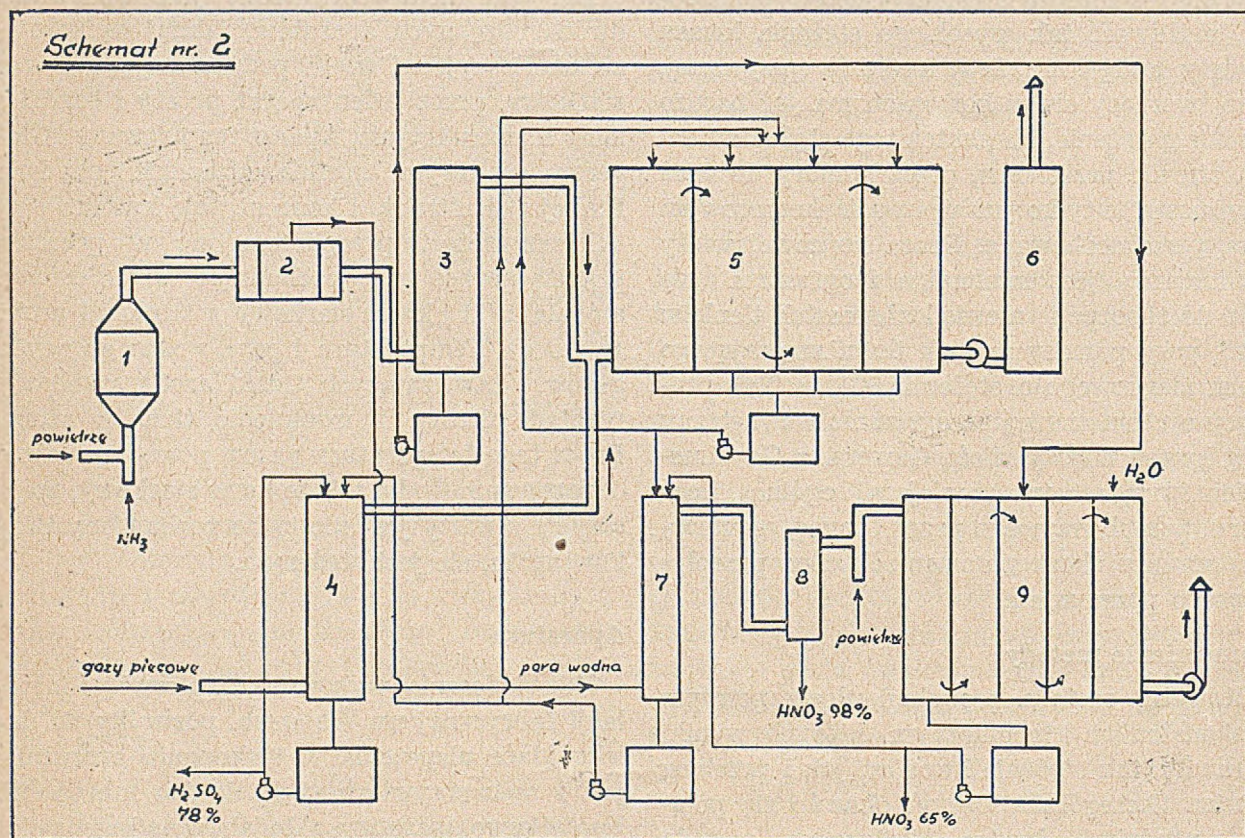
Działanie absorberów polega na tym, że ciecz absorbująca wprowadzona zostaje do absorberów pod ciśnieniem i rozpylona wewnątrz absorberów w ten sposób, że z dużą szybkością i w ogromnym rozdrobnieniu ciecz uderza o wewnętrzną powłokę absorbera. W ten sposób roz-

pyłone ciecze posiadają doskonałe właściwości absorpcyjne. Niewypelnienie wnętrza absorberów zmniejsza poważnie ich wielkość. Absorbery umieszczone są kaskadowo, co ułatwia przechodzenie gazów. Dolne części absorberów wykorzystane są jako zbiorniki. W ten sposób osiąga się aparaturę bardzo prostą, pozbawioną

połączeń i osobnych zbiorników. Tego samego typu poziome cylindry służą nie tylko jako absorbery ale i jako chłodnice.

Schematy produkcyjne

Prototypem urządzenia jest zestaw aparatury przedstawiony na szemacie nr 2.



Tlenki azotu pochodzące z katalicznego spalania amoniaku (1) zostają ochłodzone w wymienniku ciepła (2), który ciepłem tych gazów produkuje jednocześnie parę. W chłodnicy (3) ostudzenie gazów zostaje wykończono. Gazy piecowe z wyprężania pirytu doprowadzone zostają do wieży Glovera (3), gdzie dokonuje się końcowa denitracja kwasu siarkowego i jego podgęszczenie do 78—80%. Gazy z Glovera oraz gazy, zawierające tlenki azotu, wchodzi mieszane do działu absorpcji jednoczesnej (5), stanowiącej pozostałość dawnych komór ołowianych.

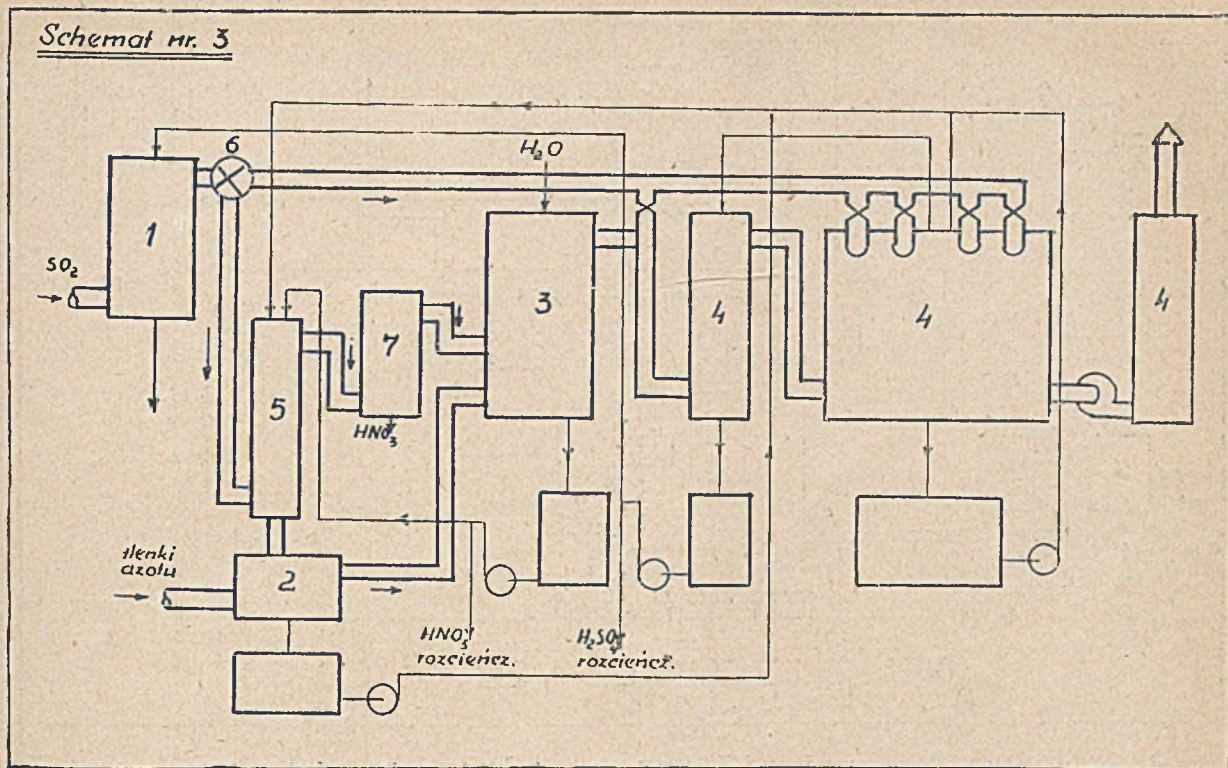
W tych komorach jednoczesnej absorpcji, gazy są dokładnie zraszane nitrozą, będącą w dużym i stałym obrocie. W komorach tych utlenienie SO_2 i absorpcja tlenków azotu jest całkowita. Przy pomocy wentylatora gazy przechodzą przez małą wieżę Gay-Lussac'a, gdzie reszta tlenków azotu ulega absorpcji.

Silna nitroza otrzymana w (5) przechodzi do kolumny denitracyjnej (7), gdzie zostaje rozłożona działaniem pary wodnej, wytworzonej w wymienniku ciepła (2) oraz działaniem rozcieńczającym słabego kwasu azotowego, wytworzonego w aparacie absorpcji (9).

Tlenki azotu o stężeniu do 100%, oraz o wysokim stopniu utlenienia, uchodzą z kolumny denitracyjnej i są poddawane wychłodzeniu w kolumnie (8). Skroplony kwas azotowy pozostaje, a osuszone gazy łącząc się z odpowiednią ilością powietrza przechodzą do systemu absorpcji azotowej (9), gdzie w małej przestrzeni absorpcja przebiega w bardzo krótkim czasie.

Wypływający z kolumn absorpcyjnych (9) kwas azotowy posiada stężenie 65% HNO_3 . Całość lub część tego kwasu może być podgęszczona do 98% w kolumnie (7). Kwas siarkowy rozcieńczony i pozbawiony większej części tlenków azotu przechodzi następnie do wieży Glovera

(4), gdzie pozbawiony zostaje resztek tlenków azotu, oraz podgęszczony działaniem gorących gazów piecowych. Wprowadzone udoskonolenia technologiczne i uproszczenia produkcyjne przedstawia szemat nr 3.



Gazy zawierające SO_2 przechodzą przez piec katalitycznego utleniania (1), w którym część gazów zostaje utleniona na SO_3 i przerobiona dalej na oleum. Tlenki azotu z utlenienia katalitycznego amoniaku podgęszczają w wymienniku ciepła (2) kwas siarkowy rozcieńczony, spływający z kolumny denitracijnej. Tak ostudzone tlenki azotu przechodzą wprost do absorpcji azotowej (3), gdzie część ich pozostaje w formie kwasu azotowego rozcieńczonego 50—55% HNO_3 .

Pozostałe gazy SO_2 po przejściu kontaktu (1) oraz pozostałe tlenki azotu łączą się w aparacie produkcyjnym kwasu siarkowego (4) gdzie odbywa się całkowicie utlenienie SO_2 na SO_3 oraz związanie tlenków azotu z utworzonym kwasem siarkowym na nitrozę. W dalszym ciągu nitroza zostaje rozłożona na tlenki azotu stężone i kwas siarkowy w kolumnie denitracijnej (5).

Do aparatu (4), gazy zawierające SO_2 mogą być wprowadzone w różnych miejscach, tak aby zapewnić szybką i całkowitą absorpcję tlenków azotu. Przy pomocy rozdzielacza (6) można do kolumny denitracijnej (5) dodawać SO_2 , można także dodawać do tejże kolumny (5) rozcieńczony kwas azotowy otrzymany w absorpcji azotowej (3). Opary kwasu azotowego są kon-

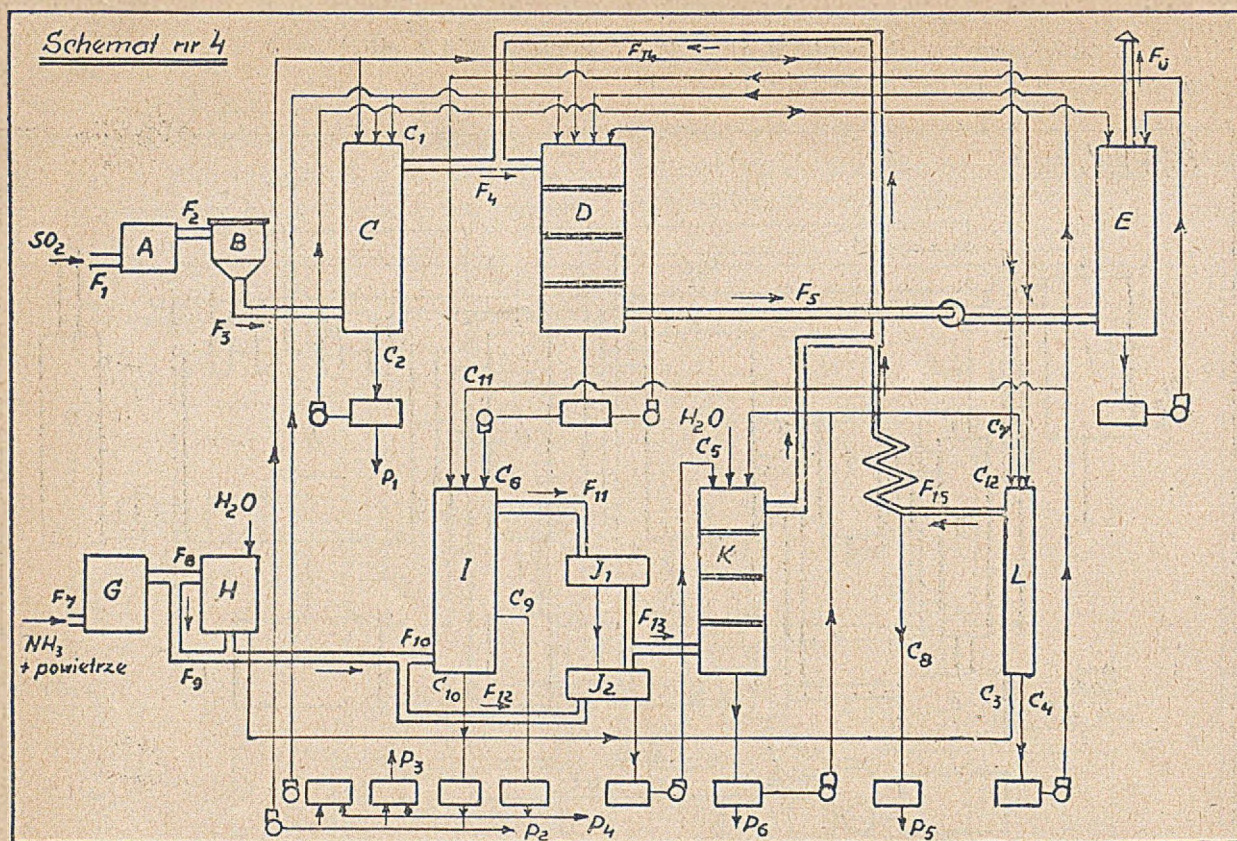
densowane w chłodnicy (7), a tlenki azotu niezaabsorbowane przechodzą do absorpcji azotowej (3).

Całkowity szemat instalacji przedstawia rys. nr. 4.

Gazy z prażalni pirytowej wchodzą przez f 1 do komór filtrów elektrycznych „Cotrell’a“ (A). Po ich przejściu przez f 2 do pieców kontaktowych (B) około 70% SO_2 zostaje utlenione w granicach temperatury między 500 i 550° C.

Przewodem f 3 pozostałe gazy przechodzą do wieży absorpcyjnej SO_3 (C), która zraszana jest kwasem siarkowym 98%, odpowiednio ochłodzonym. Do kwasu tego dodaje się pewną ilość kwasu rozcieńczonego, który oddaje, podgęszczając się, wodę, potrzebną dla tworzenia się nowych cząsteczek kwasu.

Wychodząc z wieży absorpcyjnej (c), gazy przechodzą przewodem f 4 do aparatu produkcji kwasu siarkowego (D), gdzie odbywa się jednoczesna absorpcja SO_2 i tlenków azotu, pochodzących z aparatu produkcji kwasu azotowego i dochodzących przewodem f 14. W aparacie (D) absorpcja odbywa się dzięki wymieszaniu obydwóch gazów z dużą ilością kwasu siarkowego, pozostającego w obwodzie zamkniętym.



Po przejściu aparatu (D) przewodem f 5, gazy przechodzą do końcowej wieży (E) spełniającej rolę wieży Gay-Lussac'a.

Amoniak i potrzebne do spalania powietrze wchodzi przez przewód f 7 do katalizatora (G). Część gazów wprowadzona jest przez f 8 do wymiennika ciepła (H), gdzie ciepłem tych gazów wytwarza się parę wodną. Druga część gazów może być przeprowadzona z ominięciem wymiennika przewodem f 9.

Całość lub część tych gazów przewodem f 10 wchodzi do wieży koncentracyjnej i denitracyjnej (I), w której odbywa się denitracja nitrozy pochodzącej z aparatu (D) i jednocześnie koncentracja zdenitrowanego kwasu siarkowego.

Wieża (I) spełnia następujące zadania: w strefie dolnej odbywa się przede wszystkim koncentracja spływającego kwasu. To działanie wieży powodowane jest kontaktem gorącego już kwasu z gazami, zawierającymi tlenki azotu, a posiadającymi bardzo wysoką temperaturę. W strefie górnej, zimny kwas wprowadzony do wieży absorbuje znaczne ilości pary wodnej, pochodzące z strefy dolnej koncentracji kwasu, a także te ilości wody, jakie utworzyły się na skutek utlenienia amoniaku.

W strefie środkowej kwasy zraszające mają najwyższe rozcieńczenie. Ciepło gazów i rozcień-

czenie kwasu sprzyja denitracji kwasu. Kwas zdenitrowany nie absorbuje już tlenków azotu w strefie dolnej ze względu na panującą tam wysoką temperaturę. Przy wysokiej temperaturze bowiem utlenienie NO na NO_2 jest minimalne.

Gazy po przejściu wieży (I) przechodzą przewodem f 11 do chłodnicy (I1). Ta część gazów, która przez przewód f 12 ominęła wieżę (I) wchodzi do drugiej chłodnicy (I2). Gazy z chłodnic (I1) i (I2), już połączone przechodzą przewodem f 13 do absorpcji azotowej (K), gdzie część tlenków azotu przechodzi na kwas azotowy. Stężenie otrzymanego kwasu zależne jest od pojemności aparatu (K) oraz od stopnia utlenienia tlenków azotu i ich koncentracji.

Wychodzące z absorpcji azotowej gazy, zawierają jeszcze znaczne ilości tlenków azotu i przez przewód f 14 przechodzą do aparatu produkcji kwasu siarkowego (D).

Wreszcie w kolumnie (L) odbywa się destylacja nitrozy, otrzymanej przez dodanie kwasu azotowego, przeznaczonego do stężenia i pochodzącego z aparatu (K), do kwasu siarkowego stężonego otrzymanego w systemie. Destylacja ta przeprowadzona jest przy pomocy pary wodnej, lub przez pośrednie ogrzanie i koncentrację kwasu denitrowanego, wypływającego z kolum-

ny. W obydwóch wypadkach destylacja przebiega w warunkach szczególnie korzystnych, gdyż nie istnieje potrzeba całkowitego rozdzielenia kwasu azotowego od siarkowego. Kwas siarkowy, spływający z kolumny (L), a zawierający jeszcze tlenki azotu musi być dowolnie skierowany albo do aparatu (D), albo do wieży (I). Obieg kwasów i ich wzajemne proporcje zmieniają się w zależności od jakości, stężenia i wzajemnej proporcji kwasów produkowanych.

Wydajności i zużycie

Metoda „Kachkaroff-Matignon“ osiągnęła w produkcji fabrycznej następujące wydajności:

71—100 kg H_2SO_4 100%/24 godz. z m^3 komór reakcyjnych

200 kg HNO_3 100%/24 godz. z m^3 aparatury absorpcyjnej.

Zużycie kwasu azotowego do produkcji kwasu siarkowego wyniosło 8 kg HNO_3 na 1 t H_2SO_4 wyprodukowanego.

Wydajność produkcji kwasu siarkowego z ilości SO_2 wprowadzonego do obiegu jest bliska 100%.

Wydajność tlenków azotu w stosunku do ilości wprowadzonej do systemu powyżej 98%.

Zużycie wody chłodzącej na 1 t H_2SO_4 115 m^3

„ „ „ „ 1 t HNO_3 125 m^3

Zużycie energii elektrycznej na 1 t H_2SO_4 30 kwg.

„ „ „ 1 t HNO_3 35 kwg.

Zużycie pary wodnej, której większość produkowana jest przez wymiennik ciepła przy katalizatorze utleniania amoniaku wynosi: 0,5 — 0,8 t pary na 1 t HNO_3 w zależności od końcowego stężenia kwasu azotowego.

Wyniki fabrykacyjne

Pierwsza instalacja tego typu pracowała od r. 1937 do 1944 w Vado (Liguria) — Włochy z produkcją 40 t H_2SO_4 i 20 t HNO_3 . W roku 1944 uległa zniszczeniu na skutek wojny. W chwili

obecnej we Francji jest w budowie 5 fabryk o wydajności 25 — 160 t produkcji dobowej. W opracowaniu są projekty budowy fabryk w Czechosłowacji i Brazylii.

Ekonomia zainwestowanego kapitału

W związku z wprowadzonymi ulepszeniami konstrukcyjnymi oraz zastąpieniem ołowiu przez żeliwo i żelazo, cena budowy farbyki jest znacznie niższa niż odpowiednich jednostek dotychczas stosowanych systemów. Według danych Tow. „Technochimie“ cena aparatury kontaktowej, komorowej i „Kachkaroff-Matignon“ mają się do siebie jak 3:2:1.

Dla produkcji kwasu azotowego aparatura kalkuluje się czterokrotnie niżej od odpowiednich co do wielkości aparatów obecnie stosowanych.

Ta obniżka ceny początkowej powoduje obniżkę kosztów produkcji przez zmniejszenie kosztów amortyzacji o 20% dla kwasu siarkowego, o 30% dla kwasu azotowego.

S u m m a r y :

The „Kachkaroff-Matignon“ process for simultaneous production of nitric and sulphuric acid is dealt with. Some recently applied improvements in the production, presented by ing. Nicoletis (Paris) in his last report are specially taken into consideration. The data are given, concerning the energy consumption, the amount of water used in the production and the resulting output.

L i t e r a t u r a .

- 1) Nouveaux perfectionnements dans la fabrication combinée des acides sulfurique et nitrique. Salsas — Serra, Paris septembre 1946.
- 2) La fabrication simultanée de l'ac sulfurique et de l'ac nitrique. F. Salsas — Serra, Bruxelles 1948.
- 3) La fabrication simultanée de l'ac sulfurique et de l'ac nitrique. Referat wygłoszony w Luboniu przez inż. Nicoletis, maj 1949.
- 4) Calcium Superphosphate and Compound Fertilisers. Parrish and Ogilvie 1946 str. 246.

Kontrola laboratoryjna w produkcji kwasu siarkowego

Inż. dr A. Swinarski

Referat wygłoszony na Zjeździe fabryk kwasu siarkowego w Luboniu, w dniach 6—7 maja 1949.

Każdy proces technologiczny wymaga jak najściślejszej kontroli laboratoryjnej przebiegu reakcji. Specjalnie jednak skuteczną jest dokładna kontrola przebiegu procesu komorowego i wieżowego w produkcji kwasu siarkowego.

Zbyt obszernym byłoby omawianie na tym miejscu metodyki pomiarów, którą zresztą

znaleźć można w każdym obszerniejszym podręczniku analizy technicznej.¹⁾ Ważną natomiast jest umiejętność odczytania wyników, umiejętność wyciągania odpowiednich wniosków ruchowych z suchych cyfr wyników.

Aby obraz przebiegu produkcji kwasu był jasny i przejrzysty, nie wystarcza jeden wynik analizy. Jakakolwiek pojedyncza analiza jest

bez wartości, gdyż daje tylko fragmentaryczny obraz wycinkowy procesu i tylko w momencie analizy. Natomiast ten wynik w połączeniu z innymi pomiarami, lub jako jeden z serii analiz tego typu, pozwala już na wyciągnięcie wniosków ruchowych.

Ponadto z tego założenia wynika, iż przy dobieraniu metod analitycznych, stosować będziemy te, które dadzą wynik z mniejszą dokładnością lecz w krótszym czasie. W analizach ruchowych, a więc takich, które wykonuje się w odstępach godziny lub kilku godzin, ważnym jest uchwycenie zmian, jakim dane wyniki podlegają w ciągu przebiegu procesu, natomiast precyzyjne określenie zawartości rzeczywistej danego składnika jest raczej rzeczą drugorzędą.

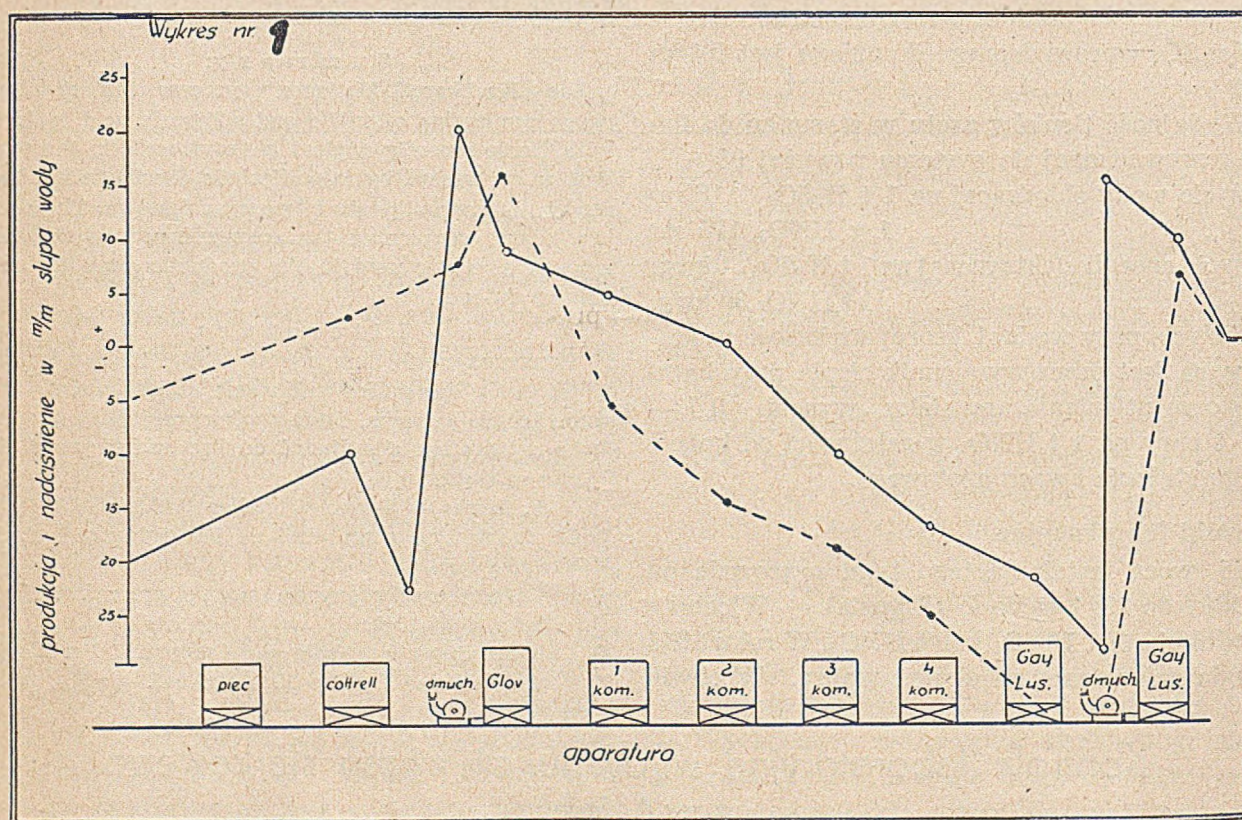
Rozpatrzmy teraz w przypadku szczegółowym niektóre z ważniejszych pomiarów, dokonywanych przy produkcji kwasu siarkowego:

Do ważniejszych pomiarów ruchowych zaliczam pomiary temperatur, siarki w jej różnych postaciach, tlenu oraz tlenków azotu.

Pomiar szybkości przelotu dokonywuje się w fabrykach tylko w specjalnych warunkach. Natomiast jedną z najczęstszych analiz ruchowych są pomiary pod i nadciśnienia panującego w różnych częściach aparatury.

Ustalając raz na zawsze wzajemną zależność pod lub nadciśnienia można z wyników analiz natychmiast wykryć nieregularności w przelocie gazów, a także stwierdzić szemat aparatury normalnego systemu komorowego. Na osi pionowej zaznaczone są nad i podciśnienia w mm. słupa wody; na osi poziomej bieg gazów przez aparaturę. Pełna linia krzywa wyobraża wzorzec wg. pomiarów dokonanych przy normalnych warunkach ruchu i czystych przewodach.

Pomiary w czasie produkcji dokonane dają np. wyniki wyrażone linią przerywaną.



Porównanie z wzorcem pozwala na wyciągnięcie szeregu wniosków, które należy potwierdzić jeszcze innymi analizami i to:

1) zmniejszone ciągi na piecach pirytowych świadczą o złym rozmieszczeniu maksymalnej temperatury wyrażania, co powoduje zmniejszenie ssącego działania pieców.

2) nagłe podniesienie się nadciśnienia za dmuchawą, świadczy o nienormalnych oporach (zamuleni) wypełnienia wieży Glowera.

3) dalszy rozdział podciśnienia uwarunkowany jest właśnie oporami wieży.

Podobne wykresy pozwolą nam na wykrycie nieszczelności aparatury, złego rozmieszczenia reakcji w komorach itd.

Przejrzyjmy teraz w krótkim szkicu, jakie wnioski wyciągnąć można z analiz zawartości siarki, tak w surowcu jak i w gazach. Określenie szczegółowe S w prażonym surowcu jest niezbędne dla stwierdzenia wydajności systemu, dla wykonania bilansu siarkowego. W surowcu koniecznym jest ponadto stwierdzenie siarki siarczkowej i siarki siarczanowej. Pierwsza z nich to siarka, której 99,5% przy normalnym prażeniu powinno przejść do gazów w formie SO_2 , siarka siarczanowa trudniej wyprażalna powodować będzie zawsze wyższe straty siarki w wypałkach.

Wartość siarki w wypałkach, przy znanej ich ilości, pozwala na obliczenie strat prażalniczych. Podwyższające się wyniki S w wypałkach, przy niezmiennym surowcu i niezmiennych innych parametrach produkcji, wskazują na przeciążenie systemu prażalnego, lub na zbyt szybkie obroty pieców.

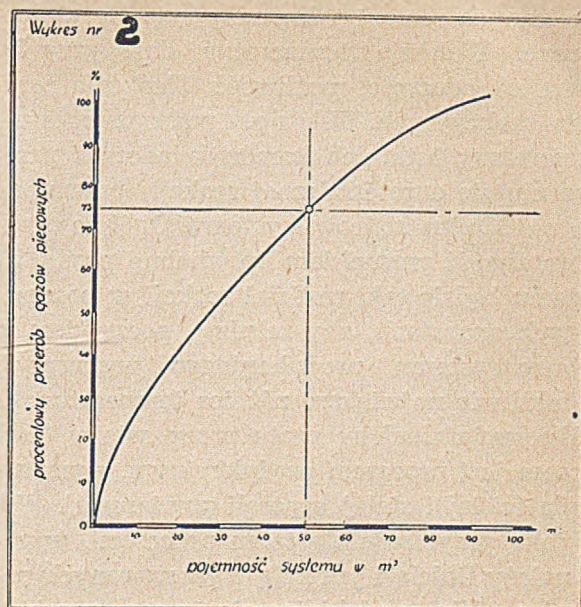
Zawartość SO_2 w gazach piecowych, to jedna z najważniejszych analiz ruchowych w produkcji. Przyjmijmy jako zasadę, iż tylko taki system nazwać można uregulowanym, gdzie wahania zawartości SO_2 w gazach ograniczają się do ułamków procentu.

Praktyka wykazuje, iż przy prażeniu pirytów o zawartości powyżej 40% S, optymalna zawartość gazów piecowych wynosi 6 — 7% S. Wyższy wynik zwykle połączony jest z małym podciśnieniem pieców oraz niską zawartością O_2 na końcu systemu i świadczy o zbyt małym dopływie powietrza do pieców.

Zbyt niskie wyniki każą przypuszczać, iż aparatura lub kanały są nieuszczelne, lub też zasypane kurzem.

Zawartość % SO_2 w gazach piecowych wylicza się zwykle w % objętościowych. Proste przeliczenie pozwala ten wynik podać w gr. SO_2/m^3 gazów. Jeżeli tak przeliczoną zawartość SO_2 w gazach piecowych określimy jako 100% siarki użytecznej, to wykonując ten sam pomiar po wieży Glowera i po każdej komorze otrzymamy %-wy przebieg przemiany SO_2 na SO_3 . Zwrócić przytem należy uwagę, iż ze względu na obecność tlenków azotu w gazach po wieży Glowera, analizę należy przeprowadzić zmienioną metodą Reicha-Raschiga²⁾, eliminującą wpływ tlenków azotu na wynik analizy. Przeprowadzenie tego pomiaru we wszystkich wieżach i komorach produkcyjnych, daje całkowity obraz przebiegu procesu utleniania.

Wyniki tych pomiarów wskazanym jest nanieść na następujący wykres nr 2.



Na osi poziomej wprowadzamy pojemności wież i komór, proporcjonalnie do całkowitej pojemności systemu, wyrażonej jako 100%. Na osi pionowej wyrażamy procentowy przerób gazów produkcyjnych, czyli przemianę z SO_2 na SO_3 w % ilości początkowej.

Wg. danych literatury³⁾ potwierdzonych przeprowadzonymi przeze mnie doświadczeniami nad przebiegiem reakcji komorowych⁴⁾, przyjęc można dla systemu komorowego taki przebieg utlenienia SO_2 za optymalny, kiedy w pierwszej połowie systemu (bez wieży Gay-Lussac) 75% SO_2 zostało przerobionych. Podwyższenie wydajności systemu zwiększa procentowy przerób pierwszej części aparatury. Tym samym obserwować musimy przy podwyższeniu wydajności z jednostki aparatury spadek bezwzględnej ilości SO_2 po połowie objętości aparatury, w porównaniu do poprzednich pomiarów.

Jeżeli natomiast, przy zwiększaniu intensyfikacji systemu stwierdzimy równoczesne podwyższanie się ilości SO_2 po połowie systemu, świadczy to, iż obieg tlenków azotu w systemie jest zbyt mały, lub też przekroczyliśmy w danych warunków zraszania i temperatury zdolność produkcyjną systemu.

Duże usługi w regularnym prowadzeniu fabrykacji oddaje ścisła kontrola wahań temperatury w aparaturze. Pomiar ten, nie będąc analizą laboratoryjną, nie należy zasadniczo do tematu, nie mniej jednak uważam za wskazane pomiar ten krótko omówić.

Wskazania termometrów, których ilość winna być możliwie duża, stanowią odbicie egzotermicznych reakcji jakie odbywają się w aparaturze. Wahania temperatur dają, przy łatwym ich odczycie, możliwość śledzenia przemian reakcyjnych. Tak np. podwyższenie się temperatury ostatnich komór świadczy o przenoszeniu się egzotermicznej reakcji przemiany SO_2 na SO_3 ku końcowi systemu. Ogólnie przyjąć można, iż warunkiem optymalnej produkcji systemu będzie taki rozdział reakcji w poszczególnych aparatach, aby między początkiem, a końcem systemu produkcyjnego wytworzyła się możliwie największa różnica temperatur.

Absorpcja tlenków azotu przez wieże Gay-Lussaca jest procesem produkcyjnym, wymagającym ściśle i stałej kontroli pomiarowej. Ważną, jaką przypisuje się temu procesowi, wyrazić należy ilością i jakością wykonywanych pomiarów. Nie wglębiając się w sam przebieg technologiczny procesu absorpcji, pragnąłbym tylko przypomnieć główne czynniki produkcyjne, które wpływają na jakość absorpcji wież. Są nimi:

- a) ilość kwasu absorpcyjnego, jego temperatura, czystość
- b) skład gazów przeznaczonych do absorpcji
- c) pojemność absorpcyjna wież i ich powierzchnia
- d) szybkość przelotu gazów.

Kontrolę absorpcji wież Gay-Lussaca przeprowadzamy badając stopień nasycenia tlenku azotu kwasów zraszających. Pomiaru tego dokonujemy ściśle jedynie nitrometrem Lungego⁵⁾. Pomiar ten jednak nie nadaje się do stałej kontroli absorpcji w ruchu. Posługujemy się więc w praktyce ruchowej metodą miareczkowania nitrozy mianowanym nadmanganianem sodu⁶⁾. Metoda polega na miareczkowaniu znanej ilości mianowanego roztworu nadmanganianu nitrozą umieszczoną w biurecie. Wynik odczytujemy z gotowych tabel⁷⁾ w gr. HNO_3 na 100 cm^3 badanej nitrozy. I ta metoda nie jest specjalnie wygodna, gdyż wymaga stałego przemywania biurety, napełniania jej ostudzonym kwasem itd. Analiza ta nadaje się do wykonywania pomiarów kontrolnych w laboratorium dla sprawdzenia wyników w ruchu. W praktyce ruchowej bardziej wygodną jest analiza polegająca na umieszczeniu roztworu nadmanganianu sodu w biurecie i miareczkowania tym roztworem znanej ilości nitrozy w zlewce. Odpowiednie tabele pozwalają na natychmiastowe odczytanie

wyników. Metoda ta jest mniej dokładna lecz znacznie prostsza do wykonania dla nie kwalifikowanych pracowników.

Wysoki wynik 1-szej nitrozy wskazuje na dobrą absorpcję wież, może być jednak także dowodem zbyt małego zraszania, zwłaszcza wówczas, gdy wartości nitroz 2-giej i 3-ciej wykazują także wysokie wartości.

Niska wartość nitrozy 1-szej, przy jednoczesnych wysokich wartościach dalszych nitroz, wskazuje na zły skład gazów absorpcyjnych, lub też na zbyt gorący kwas zraszający.

Dużym udogodnieniem kontroli produkcji, są wprowadzone ostatnio w ZSRR automatyczne kolorymetry, wykazujące wzajemny stosunek NO do NO_2 w gazach przed absorpcją. Jak wiadomo, warunkiem otrzymania najlepszej absorpcji tlenków azotu jest taki ich stosunek na końcu komór produkcyjnych, by odpowiadały one jaknajdokładniej proporcji równania $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$.

W braku kolorymetru, o którym była mowa wyżej, wskazania nitroz informują dokładnie o składzie gazów absorbowanych.

Wzrastające wartości nitrozy 1-szej przy innych parametrach niezmiennych i jednoczesnym zwiększaniu się różnicy temperatur między początkiem, a końcem komór, wskazują na zbliżanie się składu gazów do warunków optymalnych.

Obniżanie się wartości nitrozy przy nienormalnie dużej różnicy temperatur między początkiem, a końcem systemu, świadczy o przekroczeniu optymalnego składu gazów w kierunku utworzenia przewagi NO_2 nad NO .

W gazach wylotowych, tj. gazach po przejściu końcowych wież absorpcyjnych, przeprowadza się systematycznie, najlepiej w sposób ciągły, pomiar kwasowości ogólnej gazów wylotowych. Gazy te absorbuje się przy pomocy aspiratora w płucce zawierającej znaną ilość mianowanego roztworu ługu. Wynik przeliczany na gr. SO_2/m^3 gazów daje nam wartość kwasowości ogólnej gazów wylotowych. Kwasowość ta wg obowiązujących przepisów nie powinna przekraczać $5 \text{ gr}/\text{m}^3$.

W normalnie prowadzonych systemach wartość kwasowości ogólnej winna się utrzymywać poniżej $1 \text{ gr}/\text{m}^3$. Przy nienormalnym przebiegu procesu komorowego, zbyt dużych zanieczyszczeniach, niektóre z metod podanych w niniejszym referacie zawodzą, zastosować wówczas trzeba metody analityczne specjalne.

Zbytnia obszerność tematu nie pozwala na ich poruszenie. Krótki ten szkic zastosowania wyników analiz dla regulowania przebiegu produkcji, nie roszcząc pretensji do omówienia całości tego zagadnienia, miał za zadanie wykazanie korzyści, jakie kierownik produkcji, mistrz zmianowy i komorowy wyciągnąć winni z oznaczeń analizy kontrolnej.

S u m m a r y:

The problem of the production improvement based on the analytical control is discussed. An example is

given how the measurement of underpressure and some other laboratory measurements can control sulphuric acid production.

Literatura.

¹⁾, ²⁾, ³⁾ Lunge - Berl Chemisch - Technische Untersuchungsmethoden.

⁴⁾ Waeser Handbuch d. Schwefelsäurefabr.

⁵⁾ Dr. Swinarski. O warunkach optymalnej absorpcji wież Gay - Lussaca Przegląd Chemiczny Grudzień 1948.

⁶⁾ ⁷⁾ Lunge Handbuch d. Schwefelsäurefabr.

Metoda analizy działalności wytwórni

Dyr. K. Piętka

Zasady planowej gospodarki socjalistycznej w przemyśle wymagają zastosowania odmiennych metod analizy tej gospodarki od metod stosowanych w ustroju kapitalistycznym.

Wiemy, że dążeniem planowej gospodarki jest czynienie stałych wysiłków w kierunku przekroczenia planów obniżenia kosztów, podniesienia jakości produkcji, usprawnienia procesów produkcyjnych.

Osiąganie tych celów daje w wyniku powiększenie planowanego „zysku“, który powoduje wzrost stopnia akumulacji środków pieniężnych, a zatem daje możliwość dodatkowego przeznaczenia pewnych kwot na różne cele, jak np.: nagrody dla pracowników, uzupełnienie środków obrotowych, dodatkowe inwestycje itp.

Analizując działalność zakładów przemysłowych na podstawie różnego rodzaju cyfr i wskaźników, nie zawsze można bezbłędnie ocenić wynik tej działalności i uznać ją, jako dobrą lub złą, oszczędną lub rozrzutną. Jeszcze trudniej jest określić ściśle, jakie elementy działalności i w jakim stopniu wpłynęły na uzyskanie złych lub dobrych wyników.

Trudności te potęgują się w związku z brakiem stabilizacji wielu elementów, na które kierownictwo zakładu nie ma bezpośredniego wpływu, jak np.: zmienność ceny surowców i materiałów, różna ich jakość, brak terminowości w dostawach, zahamowania zbytu, a w wielu wypadkach niewykorzystanie pełnej zdolności produkcyjnej wytwórni, jako całości wskutek tzw. „wąskich gardeł“ na niektórych odcinkach pracy.

Inną trudność stanowi wielorakość elementów działalności, z których część może wpływać na wynik ujemnie, a część dodatnio, podczas gdy uzyskiwane wskaźniki są tylko wypadkową

współdziałania tych elementów. Inna jeszcze trudność wynika ze zmian w planach operatywnych asortymentów produkowanych wytworów, których ceny niezmiennie i rozliczeniowe mogą znacznie się różnić, jak również mogą się różnić normy zatrudnienia dla tych asortymentów, posiadające zasadniczy wpływ na kształtowanie się wskaźników wydajności pracy wytwórni, jako całości.

We wszystkich tych wypadkach wskaźniki i cyfry mogą dać tylko pozorną ocenę działalności, odbiegającą znacznie od oceny rzeczywistej. Dopiero przeprowadzenie metodycznej analizy, eliminującej elementy zniekształtujące rzeczywiste cyfry, może dać wskaźniki odzwierciedlające prawdziwe wyniki działalności. Rozwiązanie tych zagadnień stanowi jedno z najważniejszych zadań ekonomiki przemysłowej, a zastosowanie właściwych metod badania posiada decydujący wpływ na uzyskanie prawdziwych wskaźników, które poza określeniem wyniku działalności, są również wskazówką dla poprawy błędów, powstałych na poszczególnych odcinkach pracy wytwórni.

Dla dyrekcji przedsiębiorstwa najważniejszymi wskaźnikami są wskaźniki, które wpływają z operatywnej działalności wytwórni i na podstawie których dyrekcja przedsiębiorstwa może bieżąco oceniać działalność kierownictwa wytwórni i w porę poprawić sytuację na zagrożonym odcinku pracy.

Z punktu widzenia ekonomicznego, błędy lub niedociągnięcia, zagrażające wykonaniu planów tkwią:

- 1) w niewykonaniu planów produkcyjnych
- 2) w przekroczeniach wydajności surowców i pracy

3) w przekroczeniach kształtowania się kosztów własnych

4) w przekraczaniu dyscypliny finansowej.

Ogólnym wskaźnikiem, obejmującym te wszystkie elementy, jest wskaźnik stopnia akumulacji środków finansowych na szczeblu wytwórni.

Niezależnie od wyprowadzenia wskaźnika ogólnego analiza musi być pogłębiana, celem uzyskania wskaźników dla poszczególnych elementów, stanowiących części składowe wskaźnika ogólnego.

Ponieważ na ukształtowanie się wskaźników każdego z tych elementów wpływa cały szereg czynników, analiza winna dotrzeć do wykrycia istotnej przyczyny, powodującej ukształtowanie się ujemne, lub dodatnie wskaźnika ogólnego, tj. wskaźnika stopnia akumulacji środków finansowych.

W niniejszym artykule ograniczam się do omówienia:

- 1) sposobu wyprowadzenia wskaźnika akumulacji środków pieniężnych oraz
- 2) do omówienia metody analizy kosztów wytwarzania; analiza ta jest podstawą do uzyskania prawdziwych cyfr do wyprowadzenia poszczególnych wskaźników.

Wskaźnik stopnia akumulacji środków finansowych.

Stopień akumulacji środków finansowych jest ogólnym wskaźnikiem gospodarności i oszczędności, ponieważ wyprowadzony jest na podstawie elementów, koncentrujących w zestawieniach bilansowych całkowity wynik finansowy działalności zakładu.

Wskaźnik ten jest funkcją:

- 1) wartości produkcji (W) wg. cen rozliczeniowych
- 2) środków pieniężnych (M) ulokowanych w majątku stałym i obrotowym
- 3) zysku (Z) wkalkulowanego w cenę rozliczeniową.

Wskaźniki stopnia akumulacji środków finansowych, dotyczące działalności poszczególnych wytwórni, nie mogą być wzajemnie porównywane, gdyż w gospodarce socjalistycznej, w przeciwieństwie do gospodarki kapitalistycznej przeciętna stopa zysku od zainwestowanych nakładów pieniężnych nie jest prawem i prawo to nie określa rozwoju przedsiębiorstw socjalistycznych, gdyż nawet mało rentowne gałęzie produkcji mogą być utrzymywane dla tych lub innych

celów. Również i kształtowanie się cen w państwie socjalistycznym nie jest wynikiem popytu lub podaży, lecz jest wynikiem wartości materialnej, tkwiącym w wyprodukowanym przedmiocie. Natomiast wskaźnik akumulacji środków pieniężnych, ustalony dla każdej wytwórni, może ulegać zmianom wywołanym przez dobrą lub złą gospodarkę i dlatego przy jego rozpatrywaniu przyjmuje się cenę rozliczeniową fabryczną, nie zaś cenę sprzedażną wytwórców.

Od stopnia przekroczenia planów produkcyjnych, spowodowanego, czy to uzyskaniem lepszej wydajności surowców, aparatury, czy też pracy, następuje szybszy obrót masą materialną, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie środków obrotowych, obniżenie kosztów, uzyskanie większego zysku, a zatem pozwala również na akumulację większej ilości środków pieniężnych.

Jeśli założyć, że wysokość zysku, wkalkulowanego do ceny rozliczeniowej i wysokość środków pieniężnych ulokowanych w majątku stałym i obrotowym jest wielkością stałą, to stopa akumulacji zmieniać się będzie w zależności od stopnia wykonania planu produkcyjnego. Ze wzrostem wartości produkcji wzrastać będzie stopa akumulacji i na odwrót, ze zmniejszeniem wartości produkcji zmniejszać się będzie stopa akumulacji.

Jeśli założyć, że wartość wykonanej produkcji jest równa wartości planowanej produkcji, to przy niezmiennych środkach pieniężnych ulokowanych w majątku stałym i obrotowym, wysokość stopy akumulacji zależna będzie od wysokości zysku osiągniętego przez wytwórnię wg kalkulacji wynikowej; przy oszczędnej gospodarce, to jest przy obniżeniu się kosztów produkcji, a więc powiększeniu się zysku, stopa akumulacji będzie wzrastać i odwrotnie, przy złej gospodarce stopa ta będzie się obniżać.

Wreszcie zakładając, że wysokość produkcji została osiągnięta ściśle wg planów oraz koszty produkcji utrzymały się w wysokości kosztów przyjętych w kalkulacji wstępnej, stopa akumulacji może się zmieniać w zależności od wzrostu lub obniżki środków pieniężnych, ulokowanych w majątku stałym i obrotowym, np. wzrost remanentów ponad wysokość planowaną przyczynia się do wzrostu majątku obrotowego, co spowoduje z kolei zmniejszenie się wskaźnika stopy akumulacji środków pieniężnych.

W działalności wytwórni mogą ulec zmianom wszystkie trzy elementy i po ich uwzględnieniu otrzyma się pożądaný wskaźnik.

Zadaniem analizy ekonomicznej jest wskazanie, które z tych elementów i w jakim stopniu wpłynęły na ukształtowanie się stopy akumulacji środków pieniężnych i czy w związku z tym można ocenić działalność wytwórni jako dobrą lub złą.

Analizę przeprowadza się wg. wzoru:

$$A_p = \frac{P_p \times Z_p}{M_p} \quad \text{gdzie: } A - \text{stopa akumulacji środków pieniężnych}$$

P — wartość produkcji wg. cen rozliczeniowych fabrycznych

Z — zysk kalkulowany

M — środki nakładowe, ulokowane w majątku stałym i obrotowym

przy czym przyjmujemy, że wg. planów gospodarczych, wielkości te są ściśle określone. (p — planowane).

Np. bilans otwarcia wytwórni, kalkulacja wstępna wg. planów gospodarczych oraz ustalony majątek stały i obrotowy wskazują następujące wielkości:

wartość planowanej produkcji (P_p)	zł 2 872 800.—
zysk kalkulowany (Z_p)	5 %
majątek stały	„ 400 000.—
majątek obrotowy (M_p)	„ 200 000.—

Planowany wskaźnik stopnia akumulacji środków pieniężnych wynosi:

$$A_p = \frac{2\,872\,800 \times 5}{400\,000 + 200\,000} = 23,94\%$$

wg. bilansu zamknięcia oraz kalkulacji wynikowej wielkości te są następujące:

wartość produkcji (P_w)	zł 3 591 000.—
zysk osiągnięty (Z_w)	6,27 %
majątek stały	„ 400 000.—
majątek obrotowy (M_w)	„ 300 000.—

$$A_w = \frac{3\,591\,000 \times 6,27}{400\,000 + 300\,000} = 32,16\%$$

co w stosunku do A daje przekroczenie o + 8,22%.

Jeśli chcemy ustalić, w jakim stopniu każdy z powyższych trzech elementów wpłynął na ukształtowanie się stopnia akumulacji środków pieniężnych, przeprowadzamy korygację wielkości we wzorze dla A_p w ten sposób, że dla dwóch elementów przyjmujemy osiągnięty wynik, jako plan i porównujemy z ostatecznym

wynikiem (A_w) zmianę, jaką spowodował 3-ci element, np. dla ustalenia wpływu na wskaźnik podwyższenia się remanentów o zł. 100 000.— otrzymamy:

$$A_p = \frac{P_w \times Z_w}{M_p} = \frac{3\,591\,000 \times 6,27}{600\,000} = 37,52\%$$

$$A_w = \frac{P_w \times Z_w}{M_w} = \frac{3\,591\,000 \times 6,27}{700\,000} = 32,16\%$$

a zatem podwyższenie remanentów o zł. 100.000 wpłynęło na obniżenie stopnia akumulacji środków pieniężnych o $(37,52\% - 32,16\%) = 5,36\%$.

Przeprowadzając obliczenie w podobny sposób, uzyska się wskaźniki dla pozostałych 2-ch elementów, tj.

przekroczenie planów produkcyjnych podwyższyło A_p o + 6,44%.

obniżenie kosztów (podwyższenie zysku) podwyższyło A_p o + 6,51%.

Jak to zaznaczyłem już poprzednio, o prawdziwości wskaźnika decyduje współmierność wartości składników, których funkcją jest dany wskaźnik w wielkościach przyjętych dla planu oraz wynikających ze sprawozdawczości. Rozpatrzmy składniki wskaźnika (A) stopnia akumulacji środków pieniężnych.

Wartości wykazywane w sprawozdawczości:

w — jest współmierne, gdyż wartość produkcji przyjmuje się wg. cen rozliczeniowych, stosownie do kalkulacji wstępnej, zarówno w A_{sp} , jak i A_w

M_w — może być niewspółmierne w stosunku do M_p ; jeśli np. nastąpi zwyżka cen surowców i materiałów, a jednocześnie nie zostanie odpowiednio poprawiona kalkulacja wstępna oraz planowana cena rozliczeniowa. W tym wypadku należy również skorygować wartość wytworów gotowych w magazynach, objętych składnikiem M_w .

Z_w — może być również nieporównywalne, gdyż w wypadku podwyższenia lub obniżenia się kosztów produkcji wskutek przyczyn niezależnych od wytwórczości, wysokość osiągniętego zysku może być wyższa lub niższa. Przyczyny takie mogą powstać głównie wskutek zwyżki cen surowców i materiałów oraz pogorszenia się jakości surowców. O różnice te musi być podwyższona lub obniżona cyfra zysku, a więc

wysokość % w stosunku do wartości produkcji. Uzyskanie skorygowanych składników współmiernych do planowanych nie jest trudne, jeśli prowadzi się bieżąco analizę kosztów wytwarzania poszczególnych wytworów i dla obliczenia wskaźnika przyjmiemy się cyfry skorygowane, to jest tylko takie cyfry, na których ukształtowanie się posiada wpływ kierownictwo wytwórni.

Analiza kosztów wytwarzania

Rzeczywiste koszty produkcji, ujęte w globalnych sumach, nie wskazują na to, czy poniesione koszty są ekonomicznie uzasadnione. Nie daje również żadnej pozytywnej informacji porównywanie wysokości kosztów produkcji, poniesionych w bieżącym okresie gospodarczym z kosztami, poniesionymi w poprzednim okresie gospodarczym, gdyż nie wiadomo, czy wysokość kosztów poniesionych w poprzednim okresie była właściwa; w żadnym wypadku nie daje pozytywnej informacji porównywalność wskaźników zakładów o odmiennym zakresie produkcji lub odmiennym systemie procesów produkcyjnych. Dlatego też jedynym sprawdzianem są koszty normatywne, opracowane na podstawie technicznych danych, odnoszących się do wydajności surowców, aparatury, robocizny i czasu przebiegu poszczególnych procesów.

Na podstawie tych norm są opracowywane plany produkcji, plany zatrudnienia, zaopatrzenia oraz kalkulacje wstępne, ceny rozliczeniowe i plany finansowo - gospodarcze.

Wysokość norm, przyjętych dla planów, nie może sięgać wielkości optymalnych; zastosowanie nieznacznych odchyłek od optymalnych wielkości posiada swe uzasadnienie gospodarcze i psychologiczne. Z punktu widzenia gospodarczego przy gospodarce planowej należy wykluczyć niemożność wykonania planu, stąd musi być stworzona pewna rezerwa w granicach, od 5% do 10% na wypadek nieprzewidzianych przerw w produkcji, otrzymania gorszej jakości surowców lub uzyskania mniejszej wydajności pracy wskutek braku wykwalifikowanych pracowników. Z punktu widzenia psychologicznego, możliwość uzyskania lepszych wyników przez załogę, zaoszczędzenia na pewnych grupach kosztów jest bodźcem do intensywniejszej pracy, do wynalazczości, usprawnień i współzawodnictwa.

Ustalone normy podlegają rewizji w wypad-

kach, gdy nastąpiły zmiany w systemie produkcji, dotyczące organizacji pracy, aparatury, nowych wkładów inwestycyjnych.

Sprawozdawczość w oparciu o normatywne koszty jest tak skonstruowana, aby kierownicy, odpowiedzialni za osiągnięte wyniki, mogli porównywać operatywne koszty swych oddziałów z kosztami normatywnymi i na podstawie tych porównań wykazywać słabe lub kosztowne miejsca przebiegu procesów produkcyjnych, powodujące przekroczenia ustalonych norm.

Dobrze opracowana sprawozdawczość wykaże, np.:

- 1) stopień wykorzystania wydajności surowców,
- 2) celowość wykorzystania kwalifikacji i czasu pracy robotników,
- 3) stopień oszczędności w zużyciu materiałów,
- 4) wpływ na wyniki przestojów wskutek awarii,
- 5) oszczędność lub rozrzutność w prowadzeniu oddziałów pomocniczych,
- 6) stopień oszczędności na kosztach ogólnoadministracyjnych.

W celu uzyskania potrzebnych cyfr ze sprawozdawczości muszą być wypełnione następujące zasadnicze warunki:

1. cyfry do sprawozdawczości muszą być oparte jedynie na cyfrach otrzymywanych z rachunkowości kosztów własnych,
2. poszczególne konta księgowości kosztów własnych muszą być tak ułożone, aby odpowiadały poszczególnym elementom norm technicznych i wskaźników ekonomicznych,
3. dokumentacja powstawania kosztów musi być prawdziwa, aby poszczególne elementy kosztów były dokumentacyjnie uchwytne i możliwe do skontrolowania w każdej chwili.

Otrzymane koszty rzeczywiste, oparte na powyższych zasadach, porównywa się z kosztami normatywnymi i wyprowadza różnicę między nimi. Różnica ta jednak nie może świadczyć o tym, czy wynik działalności był zły, czy dobry bez podania tej różnicy specjalnej analizie. Koszty nakładowe zależne są od wielkości produkcji i mogą się zmieniać tylko w zależności od zmian zachodzących w wielkości produkcji; nie wszystkie jednak rodzaje kosztów zmieniają się jednakowo i dlatego należy analizować

inaczej koszty zmienne, a inaczej koszty półzmiennie i koszty stałe. Koszty zmienne wznoszą się w globalnych sumach w miarę wzrostu produkcji, natomiast nie powinny wznosić się na jednostkę wytworu. W niektórych tylko wypadkach koszt robocizny bezpośredniej może wznosić się na jednostkę wytworu, np. gdy przy zastosowaniu specjalnego systemu premiowania uzyskuje się większe korzyści w obniżce na jednostkę wytworu kosztów stałych i półzmiennych, niż wynosi wzrost robocizny bezpośredniej na jednostkę w wypadku przekroczenia norm planowej produkcji (system premiowania Merrick'a). Koszty półzmiennie w globalnych sumach wznoszą się wolniej w stosunku do wzrostu produkcji, natomiast powinny maleć na jednostkę wytworu. Koszty stałe nie powinny wznosić się wcale (do pewnego kresu), natomiast powinny znacznie maleć na jednostkę produktu — (Tabela 1) np.:

Tablica 1

Produkcja w tonach	20	40	60	80	100	120
Suma globalna						
Koszty stałe	100	100	100	100	100	180
Półzmiennie	50	60	70	80	90	120
Zmienne	400	800	1200	1600	2000	2400
Razem	550	960	1370	1780	2190	2700
Na jednostkę						
Koszty stałe	5,00	2,50	1,66	1,25	1,00	1,50
„ półzmiennie	2,50	1,50	1,16	1,00	0,90	1,00
„ zmienne	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Razem	27,50	24,00	22,82	22,25	21,90	22,50

Do kosztów stałych zalicza się takie koszty, jak niepremiowane wynagrodzenie pracowników, utrzymanie biur, budynków, podatki, ubezpieczenia, amortyzację, opłatę dozorców, straży,

Do kosztów półzmiennych: siłę, parę, opał, oddziały usługowe oraz wynagrodzenie premiowanych pracowników umysłowych.

Do kosztów zmiennych: surowce, robociznę bezpośrednią oraz inne materiały bezpośrednio zaliczane do produkcji w ilościach zależnych od wielkości produkcji.

Wysokość kosztów stałych i półzmiennych ustalana zostaje na podstawie ich budżetowania. Odnośnie kosztów półzmiennych należy w budżecie przewidzieć ich zmienność w zależności od stopnia wielkości produkcji tak, aby przy

przeprowadzaniu analizy wyników, można było uwzględnić zmiany tych kosztów.

Jako miernik dla porównań analitycznych przy produkcji masowej, najwygodniej jest przyjąć roboczo-godzinę.

W wypadkach produkcji ciągłej, najwłaściwszym miernikiem jest jednostka wytworu.

Jak już wspomniałem, porównyując rzeczywiste koszty poniesione przez Zakład z kosztami normatywnymi, otrzymuje się pewną różnicę. Różnica ta nie uzasadnia dostatecznie osiągniętej zdolności produkcyjnej, jeśli się nie wykaże, jakie elementy wpłynęły na powstawanie tej różnicy. Należy w pierwszym rzędzie obliczyć wysokość kosztów dopuszczalnych w dostosowaniu do osiągniętej zdolności produkcyjnej, np. koszt wyprodukowania 1 tony przy planowanej produkcji 80 ton wynosi 22.250 (w tys. złotych):

wyprodukowano 100 t.

koszty planowane ustalono na 1.780 ($80 \times 22,25$)

koszty rzeczywiste wyniosły 2.230

koszty dozwolone 100 ton $\times 21,900 = 2,190$

różnica rzeczywista 2230 — 1780 = 450

różnica dozwolona 2190 — 1780 = 410

Różnica analityczna 40

Aby ustalić, czy i w jakim stopniu nakłady produkcyjne mogły być przekroczone o 40, należy zanalizować zasadnicze elementy normatywnych kosztów i ustalić wysokość uzasadnionego wzrostu kosztów:

- 1) kosztów surowca,
- 2) „ bezpośredniej robocizny,
- 3) „ pośrednich oddziałów produkcyjnych,
- 4) „ administracji ogólnej oddziałów produkcyjnych,
- 5) „ administracji ogólnej zakładu.

po czym dopiero będzie można ustalić, czy nastąpiło rzeczywiste przekroczenie kosztów, wynikające ze zlej gospodarki, czy też oszczędność.

Koszty surowca

Uzasadniony wzrost surowców użytych do produkcji może dotyczyć:

- 1) różnicy spowodowanej wzrostem ceny jednostkowej surowców,
- 2) różnicy spowodowanej przekroczeniem planowanej ilości produkcji,

3) różnicy spowodowanej zmianą norm zużycia na jednostkę wytworu.

Po przeprowadzeniu powyższych zmian pozostała różnica między kosztami planowanymi i rzeczywistymi wskazywać będzie dodatnią, lub ujemną wydajność surowców, osiągniętą przez kierownictwo oddziału produkcyjnego.

W danym przykładzie: (tab. 2).

Norma zużycia surowca na 1 tonę wytworu — 2 tony po cenie 8,0 = 16 przy produkcji 80 ton planowano 160 ton surowca a 8,0 = 1280 na produkcję 100 ton zużyto 198 po cenie zł 10.

Stosując metodę, jak poprzednio, ustalamy: Różnica rzeczywista wyniosła 1980 — 1280 = 700 „ dozwolona „ 1600 — 1280 = 320

Różnica analityczna 380

Uzasadnienie podwyższenia budżetu zł. 720.

Na różnicę tę składają się następujące pozycje:

uzasadniona różnica ceny	$198 \times 2 = 396$
oszczędność na wydajności	$= 16$
	<hr/>
	380

Oszczędność na wydajności surowca wynosząca 16 nie jest analityczną oszczędnością, lecz rzeczywistą.

Analityczna oszczędność wyniosłaby nieco więcej wg następującego obliczenia:

Różnica analityczna — 380.

Różnica ceny na dopuszczal-

nej ilości zużycia surowca $200 = 2 \times 400$

oszczędność analitycz-

na na wydajności $2 \times 10 = 20$

Różnica 380 j. wyż.

Uzasadnienie podwyższenia budżetu zł 720.

Tabela 2

Surowiec	Plan na jednostkę			Plan na 80 t.	Rzeczywiste			Różnica	Zmiany z tytułu		
	ilość	cena	zł		ilość	cena	koszt		produkcji 100 t.	zmiany norm	zdolności prod.
Ruda	2	8	16	1280	198	10	1980	+ 700	+ 320	+ 400	- 20
Kwas											
Razem											

Koszty robocizny

Uzasadnione koszty robocizny bezpośredniej mogą dotyczyć bądź:

- 1) różnicy, spowodowanej zmianą wskaźnika normy czasu pracy wskutek, np. mniejszej wydajności surowca, lub trudności w produkcji, spowodowanych przyczynami niezależnymi od fabryki,
- 2) różnicy, wskutek konieczności użycia kosztowniejszej robocizny o wyższych stawkach niż planowane.
- 3) różnicy, wskutek ogólnej wyższości płac.

Po uwzględnieniu powyższych różnic, pozostała jeszcze różnica będzie wskazywać na dodatnią lub ujemną zdolność produkcyjną robocizny, wyrażoną bądź w wysokości funduszu płac, bądź w roboczo-godzinach na jednostkę wytworu (patrz tabela 3).

W danym przykładzie:

przy planowanej ilości 80 ton planowano robociznę wg ustalonych norm ogółem 800 rob./godz. po 0,90 = 720;

wykonano 100 ton; na robociznę wydatkowano zł. 920 (łącznie z premiami).

Różnica między kosztami rzeczywistymi, a planowanymi wynosi 920 — 720 = 200.

Różnica dozwolona na wydajności

$$\frac{720}{80} \times 100 - 720 = 900 - 720 = 180$$

Nadwyżka kosztów robocizny +20.

Koszty pośrednie oddziałów produkcyjnych

Uzasadniony wzrost kosztów analizuje się jedynie w stosunku do przekroczenia planów produkcyjnych. Ewentualne zmiany cen materiałów lub norm, przeważnie są tak nieznaczne w stosunku do globalnej sumy tych kosztów, że nie mogą być brane pod uwagę.

Na koszty oddziałowe mogą się składać koszty zmienne i koszty półzmienne.

Np. koszty zmienne: woda, energia, gaz (o ile są w charakterze materiałów do produkcji), odpadki, inne materiały pomocnicze.

Koszty półzmienne: premiovane płace pracowników umysłowych i fizycznych, koszty magazynowe, oddziałowe itp.

T a b l i c a 3

Robocizna bezpośred.	Plan na tonę			Plan na 80 ton	Rzeczywiste			Różnica	Zmiany z tytułu			
	rob. godz.	stawka	zł		rob. godz.	stawka	koszt		prod.	stawek	zmian. prod.	zdoln. prod.
Oddział A	10	0,90	9	720	920	10	920	200	+ 180	—	—	+ 20
„ B												
„ C												
R a z e m												

Wysokość tych kosztów ustalana jest:

- a) w stosunku do kosztów zmiennych — na jednostkę produkcji planowanej,
 b) w stosunku do kosztów półzmiennych — systemem budżetowania.

Przy osiągniętej produkcji 100 ton dozwolone koszty mogły wynieść:

koszty zmienne	275
„ półzmiennne	140

W omawianym przykładzie: (patrz tab. 4):
 Koszty zmienne ustalono wg norm w wysokości 2,75 na tonę produkcji, tj.

na 80 ton 220

koszty półzmiennne na 80 ton 124

R a z e m 344

wydatkowano koszty zmienne 273

„ „ półzmiennne 143

R a z e m 416

Różnica + 72

R a z e m 415

poniesiono 416

Różnica na zdolności prod. + 1

Różnica rzeczywista 72

„ na zdoln. prod. 1

Różnica uzasadniona 71

T a b l i c a 4

Rodzaj kosztów pośrednich	Nr	Charakter koszt.	Na jedn. sumã	Na plañ. 80 t.	Koszt rzeczywisty	Różnica	Zmiany z tytułu		Koszt dopuszczalny na 100 t.
							produkcji	zdoln. produkcji	
Materiały pomocnicze do produkcji		Z	2	160	205	+ 45	+ 40	+ 5	200
Woda		Z	0,25	20	23	+ 3	+ 5	- 2	25
Siła		Z	0,50	40	45	+ 5	+ 10	- 5	50
R a z e m			2,75	220	273	+ 53	+ 55	- 2	275
Paliwo		pz.		20	25	+ 5	+ 3	+ 2	23
Para		pz.		10	13	+ 3	+ 1,50	- 1,50	11,50
K-ty mater.		pz.		6	6	—	+ 0,50	- 0,50	6,50
Naprawy		pz.		12	13	+ 1	+ 2,50	+ 1,50	14,50
Roboty pośrednie		pz.		56	65	+ 9	+ 6,50	+ 2,50	62,50
K-ty utrzymania		pz.		4	4	—	+ 0,50	- 0,50	4,50
Inne k-ty półz.				16	17	+ 1	+ 1,50	- 0,50	17,50
R a z e m				124	143	+ 19	+ 16	+ 3	140
R a z e m				344	416	+ 72	+ 71	+ 1	415

Z — koszty zmienne.

pz — koszty półzmiennne.

Koszty administracji ogólnej oddziału produkcyjnego

Uzasadniony wzrost kosztów analizuje się odnośnie kosztów zmiennych, o ile takie istnieją i półzmiennych, jedynie w zależności od prze-

kroczenia planów produkcyjnych. Ewentualne zmiany cen materiałów lub norm mogą tylko tak nieznacznie wpływać na globalną sumę kosztów, że zmian tych nie bierze się pod uwagę.

Na koszty administracji ogólnej oddziału

produkcyjnego mogą się składać koszty zmienne, półzmiennie i stałe, jak np.:

Koszty zmienne: opakowanie wytworów,
Koszty półzmiennie: magazyny oddziału, transport, pensje premiovanych pracowników.

Koszty stałe: robocizna sprzątaczek, dozoru, mistrzów, utrzymanie porządku, oświetlenie, ogrzewanie, pensje niepremiowanych pracowników, amortyzacje, materiały piśmienne (itp. koszty, które mogą być przydzielone na dany oddział produkcyjny wg określonych rachunków).

W omawianym przykładzie (patrz tab. 5).

Koszty zmienne ustalone wg normy w wysokości zł. 0,10 na tonę produkcji, tj.

na 80 ton	zł 8
koszty półzmiennie wg limitu	„ 118
„ stałe wg limitu	„ 35
R a z e m	zł 161

wydatkowano:

koszty zmienne	zł 10
„ półzmiennie	„ 142
„ stałe	„ 37
R a z e m	zł 189

Różnica + zł 28

Przy osiągniętej produkcji 100 ton dozwolone koszty mogły wynieść:

zmienne $100 \times 0,10$	= zł 10
półzmiennie	zł 142
stałe	„ 35
R a z e m	zł 187
	„ 161
R ó ż n i c a uzasadniona	zł 26
Różnica rzeczywista	+ 28
„ uzasadniona	+ 26

uzasadnione przekroczenie budżetu o zł. 26.

Koszty administracji ogólnej zakładu

Analizę kosztów administracji ogólnej zakładu przeprowadzamy w podobny sposób, jak koszty administracji ogólnej oddziału produkcyjnego. W tabeli 6 podane są globalne kwoty bez wyszczególnienia oddzielnych kont budżetowych. W danym przykładzie koszty te za dany okres planowano wg budżetu w wys. zł. 231.

Tablica 5

Rodzaj koszt.	Nr konta	Charakter kosztów	Na jedn.	Na plan. 80 ton	Koszt rzeczywisty	Różnica	Koszt dopuszczalny	Zmiany z tytułu	
								produkcji	zdoln. produkcji
Pensje		pz		80	100	+ 20	100	20	—
Robocizna gosp.		s		10	10	—	10	—	—
Utrzymanie porządku		s		3	3	—	3	—	—
K-ty magazyn. surowców i materiałów		pz		20	22	+ 2	22	2	—
Oświetlenie		s		1,50	2	+ 0,50	1,50	—	+ 0,50
Ogrzewanie		s		1	0,50	— 0,50	1	—	— 0,50
Urlopy		s		7	7	—	7	—	—
K-ty magazyn. wytworów		pz		12	13	+ 1	13	1	—
Amortyzacje		s		8	8	—	8	—	—
Transport		pz		6	7	+ 1	7	1	—
Materiały palne		s		0,50	1,50	+ 1	0,50	—	+ 1
Opakowanie		Z	0,10	8	10	+ 2	10	2	—
nne k-ty stałe		s		4	5	+ 2	4	—	+ 1
				161	189	+ 28	187	+ 26	+ 2

Tablica 6

Rodzaj kosztów	Konto	Charakter	Koszt planowany	Koszt rzeczywisty	Różnica	Koszt dopuszczalny	Zmiany z tytułu	
							produkcji	zdoln. produk.
Wyszczególnienie			231	261	30	271	+ 40	— 10

Rzeczywiste koszty wyniosły zł. 261; lecz w tym wypłacono premię pracownikom zł. 40.

Przekroczenie wyniosło zł 30
uzasadnione przekroczenie „ 40

Oszczędność zł 10

Uzasadnione przekroczenie budżetu o zł. 40.

Jeśli w danym zakładzie istnieje kilka oddziałów produkcyjnych, koszty administracji ogólniej zakładu przydziela się na każdy oddział wg klucza podziału, w celu uzyskania cyfr do przeprowadzenia analizy kalkulacji wynikowej

oraz analizy wskaźników każdego oddziału produkcyjnego.

Zestawienie statystyczne zbiorcze

Uwaga: dla uproszczenia w danym przykładzie przyjęto zakład jednooddziałowy, produkujący jeden wytwór przy produkcji ciągłej (patrz tabela 7):

Uzasadnione podwyższenie budżetu o 637+400=1037
Rzeczywista oszczędność zł 7

Tablica 7

K o s z t y	Na plan 80 t.	Koszt rzeczywisty	Różnica	Koszt dopuszczalny przy prod. 100 t.	Uzasadnione różnice z tytułu			Przekroczenie kosztów lub oszczędność
					przekroczenia pl. prod.	stawek cen	norm	
Surowca	1280	1980	+ 700	2000	+ 320	+ 400	—	— 20
Rob. bezpośredn.	720	920	+ 200	900	+ 180	—	—	+ 20
Pośred. od prod.	344	416	+ 72	415	+ 71	—	—	+ 1
Adm. og. produkcji	161	189	+ 29	187	+ 26	—	—	+ 2
Ogólne zakł.	231	261	+ 30	271	+ 40	—	—	— 10
R a z e m	2736	3716	+1031	3773	+ 637	+ 400		— 7

Inne dane

wartość planowanej produkcji 2.736.000
zysk kalkulowany 5%
majątek stały 400.000
majątek obrotowy 200.000 600.000

Cena rozliczeniowa 1 tony 35.910.

Na dzień 31.XII.19... przy końcu okresu sprawozdawczego majątek obrotowy wynosił zł. 300.000. Majątek stały bez zmiany.

Strata bilansowa zł. 175.000.

Przyjmując wskaźnik stopy akumulacji środków pieniężnych bez przeprowadzania analizy kosztów własnych otrzymylibyśmy

A_w ujemny wobec wykazanej straty bilansowej zł 175.000 (4,87% od obrotu).

Stosownie do wyników przeprowadzonej analizy kosztów własnych, sumę globalnego zysku należy powiększyć o sumę zł. 400.000, to jest o sumę zwiększenia się kosztów, na które kierownictwo wytwórni nie miało wpływu. W związku z powyższą korekturą, zysk wynie-

sie 225.000 (6,27 od obrotu), a wskaźnik dla oceny działalności kierownictwa wytwórni wyniesie

A_w 32,16%

Dla ilustracji podaję kształtowanie się wzrostu wskaźników akumulacji środków finansowych w niektórych wytwórniach Przemysłu Nieorganicznego wg wyniku za rok 1948 w porównaniu ze wskaźnikami roku 1947.

Tablica 8

W y t w ó r n i e	1 9 4 7 r.	1 9 4 8 r.
Wytwórnia A	2,80 %	3,78 %
„ B	5,64 „	7,95 „
„ C	3,12 „	6,39 „
„ D	6,81 „	8,24 „

Analiza wskaźników w pozostałych wytwórniach jest w toku opracowania.

S u m m a r y :

The methods analysing the activity of a factory within the socialist state organisation are different from those applied in the capitalistic system.

The degree of an accumulation of the payment means (money) may be considered as an indicator assessing the activity of a plant.

$$A = \frac{P \times Z}{M}$$

P — meaning the value of production at the rate of the essential cost of production.

Z — the profit, which is normally added to a production price.

M — the expence value concerning both immobile and mobile elements of a factory.

An accuracy of the indicator depends upon a corrected loss and profit account. This correction should be based on the analysis of the essential cost of the production.

The money accumulation coefficient suits well for the estimation of the activity of a plant, provided, loss and profit account has been corrected.

Na marginesie zjazdu w Poznaniu

W okresie gwaru i ruchu Międzynarodowych Targów Poznańskich, odbył się, cicho i niepostrzeżenie dla szerokiego ogółu, Zjazd szkoleniowy kierowników fabryk kwasu siarkowego. Narady Zjazdu miały miejsce w przodującej fabryce kwasu siarkowego w Luboniu k/Poznań. Obszerna sala wykładowa miejscowego Gimnazjum Przemysłowego zappełniła się przedstawicielami wszystkich bez wyjątku wytwórni kwasu siarkowego w Polsce. Już sam fakt zebrania się na narady i doszkolenie wszystkich komórek produkcyjnych tego podstawowego artykułu wielkiego przemysłu chemicznego, zaliczyć należy do poważnych osiągnięć organizacyjnych naszego przemysłu. Wagę Zjazdu doceniły naczelné władze i Rząd, w Zjeździe bowiem wzięli udział przedstawiciele P. K. P. G., Ministerstwa Przemysłu Ciężkiego, Centralnych Zarządów Przemysłu Chemicznego i Metali nieżelaznych. Kilkudziesięciu fachowców, praktyków i naukowców z dziedziny produkcji kwasu siarkowego z uwagą przysłuchiwało się referatom szkoleniowym, brało żywy udział w dyskusji, uzupełniając materiał podany przez prelegenta swymi spostrzeżeniami z praktyki, swymi osiągnięciami w fabryce. Zjazd prócz nastawienia szkoleniowego, miał charakter daleko rozwiniętej koleżeńskieji wymiany doświadczeń, podzielenia się swymi kłopotami, trudnościami jak i osiągnięciami.

We wstępnym referacie uczestnicy Zjazdu zapoznali się z zadaniami produkcyjnymi przemysłu kwasu siarkowego w planie 6-cio letnim,

oraz z wymaganiami przemysłów konsumujących kwas. Tak się bowiem kształtuje rozwój całości naszego przemysłu, że właśnie kwas siarkowy stanowi ów przysłowiowy „języczek uwagi“ całego przemysłu chemicznego. Od ilości kwasu siarkowego wyprodukowanego zależy szereg zasadniczych gałęzi naszego przemysłu. Im więcej kwasu — tym więcej nawozów — tym więcej chleba. Im więcej kwasu — tym większa produkcja przemysłu włókienniczego, spożywczego, chemicznego, elektrotechnicznego. Jednym słowem im więcej kwasu — tym realniejsze i pewniejsze podstawy wykonania, a nawet przekroczenia sześcioletniego planu gospodarczego.

Osiągnięcia, jakimi poszczycić się możemy w okresie od 1945 roku, są niewątpliwie ogromne, zadania jednak jakie przemysł oczekują, bodaj jeszcze poważniejsze.

Nie wszystko jeszcze zadawała uczestników Zjazdu, dużo jest jeszcze do zrobienia, dużo do poprawienia.

Jednym z zagadnień pierwszorzędnej wagi, to kwestia surowcowa. Sprowadzamy rok rocznie tysiące ton zagranicznych pirytów, podczas gdy krajowe źródła surowcowe niedostatecznie eksploatowane, pozwoliłyby na znaczne oszczędności importu. Dyskusja wykazała naprzykład, że niektórym fabrykom udało się przewyciężyć prostymi środkami pewne trudności technologiczne w zużyciu odpadkowej masy pogazowej z gazowni, zawierającej znaczne ilości siarki, w

takim stopniu, że zastosowanie tego surowca odpadkowego we wszystkich fabrykach kwasu przowoliloby na poważne zmniejszenie zagranicznego importu pirytów. A na problemie masy pogarowej kwestia surowcowa nie jest wyczerpana. Pozostają jeszcze zagadnienia, mogące bardziej głęboki wpływ wywrzeć na ukształtowanie się naszego zaopatrzenia surowcowego, jak wykorzystanie gipsu i anhydrytu jako surowca siarkonośnego, wykorzystanie siarki zawartej w węglu i inne.

Już przy tym pierwszym rozpatrywanym zagadnieniu, dyskusja wykazała odczuwany brak centralnego źródła dyspozycyjnego dla przemysłu kwasu siarkowego, brak ściślejszej współpracy między fabrykami.

Aby pokryć stale rosnące zapotrzebowanie innych przemysłów na kwas siarkowy, trzeba nie tylko dzisiaj produkować dużo, lecz i patrzeć w przyszłość, pamiętać o tym, że w okresie najbliższych paru lat podnieść trzeba będzie produkcję niemal trzykrotnie.

Na czoło zagadnień wysuwa się sprawa aparatury, jej pielęgnacji. Dbałości o stan aparatury, forsowanej wysoką produkcją, należy poświęcić specjalną uwagę. To też dyskusja w czasie Zjazdu kilkakrotnie do zagadnienia remontów i inwestycji powracała. Osiągnięcia fabryk kwasu siarkowego, zgrupowanych w przemyśle metali nieżelaznych, ich organizacja współpracy na polu pogotowi awaryjnych i remontowych, współpraca warsztatów konstrukcyjnych i reperacyjnych, wskazała drogę, po której i reszta fabryk przemysłu chemicznego pójść powinna. Dążąc do tak znacznego podwyższenia produkcji, jak to przewiduje się dla fabryk kwasu siarkowego, należy w całym przemyśle kwasu to ważne zagadnienie rozwiązać. Jest rzeczą zrozumiałą, iż tylko nieliczne fabryki kwasu, związane organicznie z dużymi ośrodkami fabrycznymi, jak to ma miejsce przede wszystkim w przemyśle metali nieżelaznych, mogą sobie pozwolić na wystarczające zabezpieczenie w pomoc warsztatową. Większość natomiast fabryk

kwasu, rozrzuconych w terenie, nie ma możliwości stworzenia przy wytwórniach odpowiedniej i wszechstronnie wyposażonej pomocy warsztatowej. Odpowiednie wyposażenie to nie tylko maszyny i urządzenia, lecz w głównej mierze cały szereg specjalistów murarzy, spawaczy ołowiu, konstruktorów i innych.

W zrozumieniu tego problemu, w dyskusji często przewijała się myśl ściślejszego kontaktu i powiązania między fabrykami kwasu.

Nie sprecyzowano w sposób ostateczny jak organizacyjnie ten bliższy kontakt ma wyglądać. Dyskusja wyłoniła szereg koncepcji, mogących stać się podstawą, dobrze przemyślanej i zorganizowanej, centralizacji poczynań fabryk na tym odcinku.

Zasadniczymi punktami to utworzenie pogotowi awaryjnych, wspólnych dla kilku lub wszystkich fabryk, dalej warsztatów remontowych i konstrukcyjnych, zorganizowanie ekip fachowców, projektujących remonty i inwestycje, ekip fachowców szkoleniowych, zorganizowania centralnego laboratorium badawczego, wymiany doświadczeń i wyników między fabrykami.

Wszystkie te koncepcje rozwijane były na tle planów produkcyjnych i 6-cio letniego, na tle oczekującego przemysłu kwasu siarkowego stałego wysiłku produkcyjnego. — Sprostanie tym zagadnieniom, to nie wysiłek jednorazowy, to długi i uciążliwy bój człowieka i maszyny. Do walki tej nie możemy przystępować nie przygotowani, lub przygotowani niedostatecznie. Chcąc w walce tej zwyciężyć, musimy zmobilizować wszystkie nasze rezerwy, musimy ulepszyć naszą organizację i dać jej warunki i środki do pracy. Jeżeli przy tym zdamy sobie sprawę, że produkcja kwasu siarkowego rozbita jest nie tylko na kilka Zjednoczeń, ale nawet na dwa odrębne przemysły, wówczas konieczność wspólnego źródła dyspozycyjnego i koordynującego, staje się jeszcze bardziej oczywista.

Wyraz temu dały zresztą dążenia czynników miarodajnych, które przejawily się w utworzeniu „Komitetu Opini”awczego dla zagadnień

kwasu siarkowego". Czy jednak instytucja ta będąca, jak sama nazwa wskazuje, opiniodawcą, może sprostać zadaniom na nią nałożonym — zsynchronizowania całości produkcji i planowania w przemyśle kwasu siarkowego? — Czy konieczności palące natychmiastowego rozwiązywania zagadnień pomocy remontowej, inwestycyjnej dla fabryk, nie wykażą potrzeby przekształcenia się tej instytucji w źródło dyspozycyjne produkcji kwasu, wyposażone w działy pomocy remontowej, planowania, kontroli produkcyjnej i kontroli laboratoryjnej?

W porównaniu z osiągnięciami lat przedwojennych i pierwszych lat po wyzwoleniu, zrobiliśmy duży krok naprzód, nie mniej jednak wyniki produkcyjne zagranicy, a zwłaszcza naszego wielkiego sojusznika wschodniego, Związku Radzieckiego, wyprzedziły nas tak bardzo, iż na polu postępu technicznego mamy dużo zaległości do odrobienia. A więc doszkolenie, wykorzystanie zdobyczy naszych sąsiadów, przyswojenie naszym zakładom nowych metod produkcyjnych. — Czyż i ten problem możliwy jest do zrealizowania przy obecnym braku kontaktu między fabrykami, gdy nawet osiągnięcia jednego zakładu tylko przypadkowo przechodzą do

wiadomości fabryki sąsiadującej? Czyż Komitet Opiniodawczy, zbierający się periodycznie, którego członkowie mają prócz tego swoje zajęcia zawodowe, jest w stanie tym zagadnieniom sprostać bez odwołania się do specjalnej organizacji wykonawczej temu zagadnieniu poświęconej.

W czasie Zjazdu podkreślano wspaniałe osiągnięcia Związku Radzieckiego na polu podniesienia wydajności aparatury, otrzymane przez doskonale zorganizowaną akcję współzawodnictwa pracy. W dyskusji zjazdowej podkreślano konieczność palącą podniesienia tej produkcji i u nas w kraju. Z drugiej jednak strony słyszano się słowa krytyki i zaniepokojenia nad stanem aparatury, ulegającej silnemu zniszczeniu, powodowanemu intensyfikacją produkcji i nie zawsze racjonalnie przeprowadzanymi remontami zapobiegawczymi. Czyż i te słowa w głębi swej treści nie wołały o większą planowość na odcinku produkcji kwasu, a co za tym idzie o ściślejszą współpracę i centralizację naszych poczynań?

A. S.

Summary:

Some problems discussed at the meeting of the directors of sulphuric acid plants are dealt with.

ZE ŚWIATA

Zagadnienie pokrycia zapotrzebowania siarki w Niemczech w latach 1938 — 1944

Doc. dr K. Kapitańczyk i inż. dr A. Swinarski

Nieproporcjonalnie duży wzrost zapotrzebowania siarki w przemyśle chemicznym i przemysłach pokrewnych w ostatnim dwudziestoleciu, spowodował w krajach przemysłowych Europy poważne trudności w pokryciu surowcowym tego zapotrzebowania. Nierównomierny rozdział złóż siarkonośnych, powszechnie wykorzystywanych, stwarzał korzystne warunki rozwoju przemysłu opartego na tych surowcach dla południa i północy Europy wobec krajów Europy środkowej, gdzie złoża te, a więc

przede wszystkim złoża pirytów, były niewielkie.

Przykład Niemiec, w okresie ogromnego rozwoju ich przemysłu, a później w czasie ostatniej wojny, daje ciekawy obraz pomyślnych wyników, osiągniętych w dążeniu do rozwiązania braków surowcowych.

Ważność przemysłu siarkowego uwydatniają cyfry porównawcze z drugim głównym produktem wielkiego przemysłu nieorganicznego jakim jest przemysł związków azotowych. W

Niemczech, w roku 1941 na 1,7 miliona ton siarki całkowitej produkcji związków siarkowych, wyprodukowano 1 milion ton azotu związanego, a w skali produkcji światowej 6 milionów ton S w stosunku do 3 milionów ton N w okresie lat 1930 — 38.

O ile surowiec do produkcji związków azotowych jest najidealniej rozdzielony na naszym globie, o tyle złoża siarkonośne wykorzystywane przemysłowo są w Europie środkowej szczególnie nikle. Przykład Niemiec jest dla Polski dlatego tak interesujący, że i u nas złoża pirytu, jedyne surowca wykorzystywanego dotychczas na dużą skalę, są ubogie i ograniczają się do rejonu gór Świętokrzyskich z jedną czynną kopalnią.

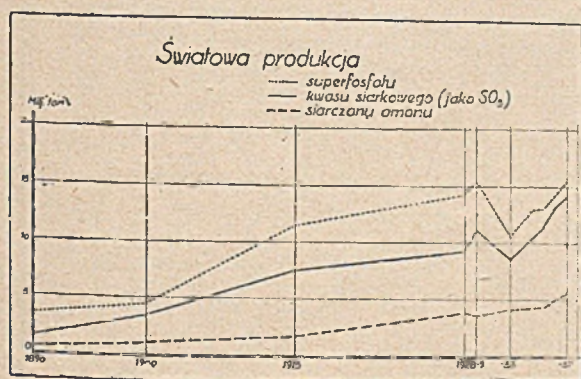
Poniżej podajemy dane statystyczne, odnoszące się do ostatnich lat.

Tabela 1

Przypuszczalne zapasy światowe pirytu w tonach

Część świata	Ilość stwierdzona	Ilość przypuszczalna	Ilość możliwa	Razem
Europa	355.738.000	234.139.000	97.000.000	687.258.000
Azja	101.533.000	58.042.000	7.500.000	167.075.000
Afryka	—	—	1.700.000	1.700.000
Australia	6.235.000	933.000	1.000.000	8.168.000
Ameryka	1.550.000	32.000.000	10.000.000	43.550.000

Tabela 2



Przy omawianiu głównych surowców do produkcji związków siarkowych, nie można nie wspomnieć o jednym z ważniejszych surowców do produkcji kwasu siarkowego, jakim jest blenda cynkowa. Otrzymywany jako produkt uboczny przepaźania surowca w hutach cynku, kwas siarkowy stanowi około 25% całkowitej produkcji kwasu. W niektórych krajach jak np. w Polsce, udział hut cynku w ogólnej

produkcji związków siarkowych jest jeszcze wyższy.

Tabela 3

Ilość wyprodukowanego z blendy cynkowej kwasu siarkowego w tonach

Rok	Kraj	Kwas siarkowy 100%	% produkcji całkowitej kwasu
1929	Światowa	2.410.000	20
1912	Niemcy	266.000	30
1920	"	20.000	15
1930	Polska	78.000	45
1935	"	133.000	74
1946	"	93.600	66

W Niemczech w roku 1941 produkcja SO₃ osiąga rekordową cyfrę 2.000.000 ton SO₃, wykazując od roku 1932 wzrost o 150%.

Tej produkcji, wobec dalszego jej wzrostu Niemcy nie mogą dostarczyć dostatecznej ilości surowców dotychczas stosowanych, a więc pirytu i blendy cynkowej. Jeszcze w roku 1940 pokrywają oni zapotrzebowanie swoich fabryk w 62% produkcją krajowych pirytów, a tylko w 38% importem.

Z chwilą wybuchu wojny pierwszym krokiem na drodze wprowadzenia oszczędności w zużyciu siarki było wstrzymanie produkcji superfosfatu, co dało około 360.000 ton SO₃ oszczędności. Mimo tych oszczędności wzrasta z roku na rok o około 5% zapotrzebowanie siarki w całym przemyśle niemieckim.

Ten stały wzrost zużycia, któremu Niemcy na dalszą przyszłość nie mogą zapewnić pokrycia surowcowego, wywołuje w kołach fachowych usiłowania zastąpienia poszczególnych działów konsumpcji siarki przez inne związki chemiczne. Dowodem tego przeprowadzony bilans niemieckiego zużycia siarki, pochodzący z archiwum I. G. Farbenindustrie z r. 1941, z podaniem materiałów, pozwalających na zastąpienie siarki innymi związkami chemicznymi łatwiej dostępnymi.

Jak z powyższego wynika, istnieją teoretyczne możliwości znacznego zmniejszenia zużycia siarki. Praktyczne zastosowanie tak daleko idących oszczędności w zużyciu siarki nie zostało w pełni wykorzystane ani przez przemysł niemiecki ani przez przemysł światowy, wskazało jednak drogę, którą dążyć będzie wielki

przemysł nieorganiczny w miarę zmniejszania się zapasów siarki.

Tabela 4

Bilans zużycia siarki w Niemczech z podaniem źródeł surowców zastępczych

Produkt	roczne zużycie t. SO ₂	Sposób zmniejszenia zużycia — surowiec zast.
Siarczan amonu	500.000	HNO ₃ → NH ₄ NO ₃ , wykorzystanie H ₂ S z gazów koksowniczych — (NH ₄) ₂ SO ₄ , H ₂ SCl ₂ z gipsu
Superfosfat	360.000	HNO ₃ → Nitrofoska, rozkład termiczny z sodą → supertomasyna, zużywanie wyłącznie kwasu siarkowego odpadkowego z fabryk nitrozwiazków
Bawełna - celuloza	618.000	Możliwość regeneracji Na ₂ SO ₄ w ilości 100 tys. ton
Siarczan sodu	60.000	Otrzymywanie kwasu solnego przez spalanie chloru
Oleje mineralne — benzyna	70.000	Regeneracja zużytego kwasu metodą amerykańską
Beizowanie żelaza	100.000	Wykorzystanie odpadkowego FeSO ₄ zastosowanie mieszaniny HCl + H ₂ SO ₄
Związki fluoru	40.000	Przeprowadzane próby rozkładu kwasem azotowym
Siarczan aluminium	40.000	Używany jako oczyszczacz wody może być zastąpiony przez Fe Cl ₃
Org. półprod. — farmacja	600.000	W niektórych wypadkach możliwość zastosowania HCl, regeneracja całkowita użytego H ₂ SO ₄

W rozbiciu na poszczególne przemysły, Niemcy w r. 1941 zużyli surowców o zawartości przeszło 4 milionów ton SO₂ lub w przeliczeniu 1,7 miliona ton S.

Do produkcji tych ilości S zużyto wszystkie technicznie dostępne surowce w ilościach podanych na rys. 6.

Na podstawie powyższego zestawienia omówimy po kolei główne surowce w kolejnej ilości ich wydobycia.

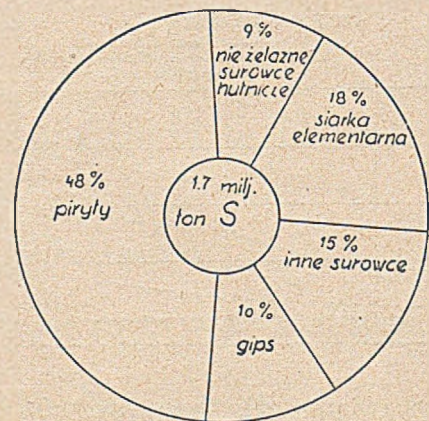
Piryt stanowi nadal najważniejszy surowiec, pokrywając niemal połowę całkowitego zapotrzebowania. W r. 1941 już tylko połowa pirytów była w Niemczech pochodzenia krajowego, połowę stanowił import. Z pirytów niemieckich na pierwszy plan wysuwają się złoża w okolicy Meggen. Kopalnie te w okresie niemieckiej czterolatki rozbudowane zostały do wysokości

Tabela 5
Zużycie kwasu siarkowego w Niemczech w tysiącach ton SO₂

	zużycie rzeczywiste				przypuszczalne
	1936	1937	1938	1939	
nawozy azotowe sztuczny jedwab	422	453	484	513	500
superfosfat	184	232	304	354	618
nitroceluloza	304	328	357	329	—
półprodukty org. farmaceutyka	218	354	344	471	600
sole nieorganiczne	80	121	125	124	125
metalurgia	80	91	98	104	100
oleje mineralne	63	76	70	82	70
siarczan sodu i kwas solny	89	102	82	74	60
siarczan glinu	40	43	41	51	40
farby ziemne	36	39	46	45	50
związki fluorowe	30	31	33	35	40
różni: garbarnie, cukier drzewny rozszczepianie tłuszczu, kwas fosforowy i inni	87	114	116	64	367
razem	1583	1984	2100	2246	2620

W wypadku normalnej produkcji superfosfatu zużycie wzrosłoby o 360.000 t. czyli razem do 3.000.000 t. SO₂ Rys. 6.

Bilans niemiecki siarki w roku 1941



300.000 ton produkcji rocznej, a w pierwszych latach wojny podwyższono wydobycie jeszcze trzykrotnie.

Mimo tej rozbudowy Niemcy wszelkimi siłami starali się utrzymać jak największy import pirytów zagranicznych, pozostawiając dalszą rozbudowę i rozszerzenie własnego wydobycia

jako żelazną rezerwę. Jak wynika z raportu Biura Studiów IG Farbenindustrie, nie tylko zaopatrzenie w siarkę było ważne przy imporcie piritów. Przez import piritów Niemcy uzyskiwały wypałki, pokrywając nimi 7% całkowitego zużycia metali nieżelaznych, 6% zużycia żelaza oraz 50% całkowitej produkcji arsenu, którego piryty niemieckie nie posiadały.

Poza wydobyciem piritu w złożach czystych, rozpoczęto powiększenie wydobycia piritów zawartych w węglu brunatnym i węglu kamiennym.

Wyodrębnienie piritu przy produkcji węgla kamiennego napotyka na znaczne trudności. Naogół stosuje się przede wszystkim metodę mokrego wypłukiwania. Daje ona jednak niewystarczające wyniki. W stadium doświadczeń są inne metody, np. patent angielski opierający się na różnicy przewodnictwa elektrycznego złoża i zmieszanego z nim piritu.

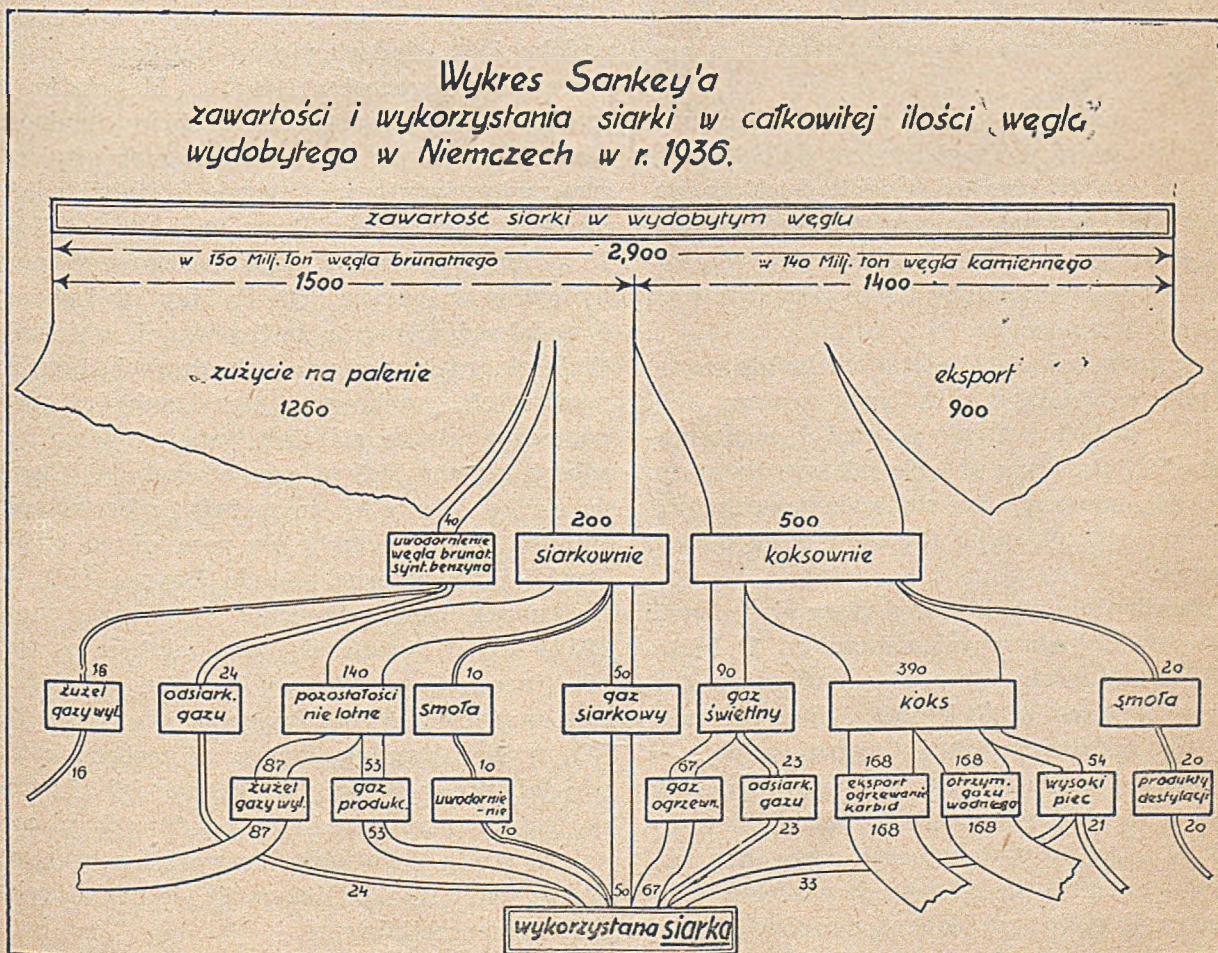
Łatwiejszy sposób otrzymywania piritów polega na dalszym przerobie szlamu węglowego, który osiadając w czasie flotacji w stawach osadnikowych, bywa albo suszony i sprzedawany w formie prasowanych brykietów, albo też przy małej zawartości części palnych skła-

dany na hałdy i używany do zamulania zużytych sztolni.

W szlamach tych spotyka się do 40% wagowych piritu. Przez zastosowanie podwójnej flotacji dodatkowej szlamu węglowego przed osadnikami uzyskiwali Niemcy w kilku kopalniach węgla Zagłębia Ruhry poważne ilości piritu.

innym sposobem wykorzystania siarkę zawartej w węglu są metody dążące do wyodrębnienia siarki w trakcie przemysłowej przeróbki węgla. W Niemczech pozytywne wyniki osiągnięto przy rozbudowie ogromnego przemysłu syntetycznej benzyny, opartego na węglu brunatnym oraz w wielkich zakładach koksowniczych i przemysłu azotowego. Gazy uchodzące z działów uwodornienia przepuszczane są dodatkowo przez aparaturę dla zatrzymania siarki. Tą drogą przemysł niemiecki potrafił w roku 1942 pokryć swe pełne zapotrzebowanie na siarkę rodzimą, wynoszące 100.000 ton siarki elementarnej.

Ciekawy wykres Sankey'a, odnoszący się do siarki zawartej w wydobywanym w Niemczech węglu, daje nam obraz obecnych osiągnięć na polu wykorzystania siarki zawartej w węglu.



Jak wynika z powyższego wykresu, udało się Niemcom przy ich ogromnych przemysłach koksowniczym i syntetycznej benzyny, uzyskać zaledwie 8% całkowitej ilości siarki zawartej w węglu. Większość siarki uchodzi bezużytecznie przy procesach normalnego ogrzewczego spalania węgla. Według obliczeń IG. Bitterfelde, tylko w kotłowniach tych zakładów dziennie marnuje się 300 ton S, która uchodzi w powietrze z gazami spalinowymi, stanowiąc 0,2—0,3% objętościowo tych gazów.

Dotychczasowe sposoby wykorzystywania siarki zawartej w gazach spalinowych, przeprowadzane były raczej w celu usunięcia szkodliwego działania SO_2 zawartego w gazach na roślinność otoczenia. Największe trudności polegają tu na konieczności pokonania ogromnych ilości ciepła, jakie gazy spalinowe posiadają.

Utrudnia to najłatwiejszą metodę wiązania SO_2 w postaci mokrej absorpcji SO_2 przez alkaliczne roztwory wodne. Przeszkody tej do ostatnich czasów nie udało się usunąć, tak że w chwili obecnej nie jest jeszcze znana opłacalna technicznie metoda wydzielenia siarki, zawartej w gazach spalinowych przy normalnym spalaniu węgla.

Pozytywne wyniki osiągnięto natomiast przy procesach koksowania i przy produkcji syntetycznej benzyny.

Rozwój dużych koksowni rozprawdzających wyprodukowany gaz świetlny na dalekie przestrzenie, umożliwiony był właśnie dzięki rozwojowi metod usuwania z gazu surowego niemal całej ilości siarki, która pozostając w gazie w postaci H_2S działałaby silnie korodująco na przewody gazu.

Przy pomocy metod, o których będzie mowa, przypuszczać należy, iż z biegiem czasu koksownie, zamiast być poważnymi konsumentami siarki, jak to ma obecnie miejsce dla otrzymania siarczanu amonu, staną się nawet producentami poważnych ilości tego deficytowego surowca.

Do najważniejszych metod płynnej absorpcji gazów siarkowodorowych zaliczamy: 1) Metodę „Thylox” posługującą się alkalicznym roztworem tioarsenitu. 2) Metodę „Girdler’a” przy pomocy rozpuszczalników organicznych. 3) Najbardziej stosowaną w Niemczech metodę „Dr Baehra” zwaną także „metodą alkacyjową”. Metoda ta posługuje się roztworem soli kwasów aminowych, które mają właściwość absorbowania na zimno słabych kwasów, oddając

je łatwo do atmosfery gazowej po ogrzaniu. Dzięki łatwiejszej hydratacji H_2S niż CO_2 , pierwszy z nich zostaje łatwiej i prędzej zaabsorbowany niż cząsteczki CO_2 i tą drogą dojść można do wyodrębnienia H_2S w postaci 95% gazu. Dalej H_2S zostaje przerobiony na S drogą ulepszonej metody Clausa. Najlepsze jednak usprawnienie istniejących metod absorpcji H_2S z gazów ogranicza się tylko do tej ilości siarki, jaka zawarta jest w węglu podlegającym koksowaniu i uwodornieniu. Możliwa do otrzymania tą drogą siarka nie będzie w stanie pokryć deficytu całkowitego siarki. Dlatego też badania niemieckie nie ograniczyły się do tych tylko źródeł siarki.

Powrócono do starego już, ale zawsze atrakcyjnego zagadnienia, wykorzystania siarki zawartej w ogromnych ilościach w gipsie i naturalnych anhydrytach.

Technologiczne próby wykorzystania tego surowca, występującego obficie w Niemczech, przeprowadzane były na dużą skalę już w latach 1914—18, gdy przemysł niemiecki dotkliwiej niż w czasie ostatniej wojny odczuwał brak tego surowca.

W fabryce IG. Ludwigshafen, w aparaturze podobnej do wielkich pieców hutniczych, redukowano gips wprost na siarkę. Metoda ta, ze względu na złą wydajność i inne trudności technologiczne, nie przetrwała poza okres pierwszej wojny światowej. Wspomnieć także należy o zastosowanej przez Niemców w latach 1914—18 próbnej produkcji kwasu siarkowego z anhydrytów w fabryce „Dr. R. May” w Luboniu, o podobnej metodzie zastosowanej w fabryce Walbeck, gdzie w piecach obrotowych, typu cementowych, zredukowano gips i anhydryt przy pomocy węgla na siarczek wapnia. W ten sposób otrzymany H_2S utleniało metodą Clausa na siarkę. Wszystkie te metody z braku opłacalności nie utrzymały się poza okres wojny. Bardziej nowoczesna metoda Bayera (IG. Leverkusen), zapoczątkowana w czasie wojny 1914—18, utrzymała się, a nawet była po wojnie stosowana we Francji i Anglii. Produkcja tym systemem dawała początkowo 30.000 ton SO_3 rocznie, według ulepszonej metody w nowej fabryce w 1941 r. 100.000 ton SO_3 . Metoda polega na przeprażaniu w obrotowych piecach anhydrytu z dodatkiem krzemianów w atmosferze redukującej. Otrzymuje się SO_2 i doskonały cement klinkrowy.

Łącznie z produkcją siarczanu amonu w zakładach Leuna i Oppau, opartych także na gipsie, całkowita produkcja SO_3 z gipsu wynosiła w okresie 1941—42 w Niemczech 400.000 ton SO_3 rocznie.

Innym surowcem, także stosowanym do produkcji związków siarkowych, którego produkcja jednak nie odegrała tak dużej roli — to kiseryt — siarczan magnezu. Produkcja opiera się na redukcji siarczanu węglem, dając jako główny produkt cenny tlenek magnezu i SO_2 . Na tej drodze w r. 1942 otrzymano w Niemczech 14.000 ton SO_3 . Pewnym poważnym ulepszeniem w produkcji związków siarkowych było uruchomienie w ostatnich latach przed wojną produkcji kwasu siarkowego w wysokości 50.000 ton SO_3 rocznie, drogą bezpośredniego utleniania mokrych gazów, zawierających H_2S , a pochodzących z gazowni i redukcji siarczanu baru według metody Lurgi.

Rozbudowie i modernizacji uległy także urządzenia do produkcji kwasu siarkowego przy hutach cynku i ołowiu, gdzie dzięki wprowadzeniu zmian w budowie pieców kontaktowych, uzyskano możliwość ekonomicznego przerabiania ubogich w SO_2 gazów na stężony kwas kontaktowy. Niemcy w okresie wojny, jak i krótko przed wojną, mając ogromne zapotrzebowanie na kwas siarkowy stężony dla produkcji materiałów wybuchowych, starają się jak najprędzej rozbudować metodę kontaktową produkcji kwasu siarkowego kosztem metody komorowej i wieżowej. Aby umożliwić przerób rozcieńczonych gazów SO_2 , udoskonalają metody absorpcji SO_2 z takich gazów, otrzymując technologicznie dobre wydajności. Ciekawe wyniki produkcyjne otrzymują przy przerobie 100% SO_2 za pomocą sprężonego tlenu w aparaturze pięciokrotnie mniejszej od obecnie stosowanych wzorów.

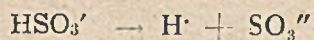
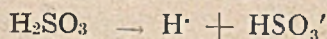
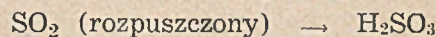
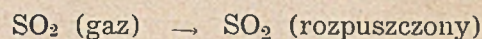
Wykorzystanie dwutlenku siarki w gazach przemysłowych.

Tak praktyka jak i dotychczas znana literatura techniczna wskazują przede wszystkim na absorbowanie SO_2 rozpuszczalnikami, jako na metodę dającą dotychczas najlepsze wyniki praktyczne. Roztwory, zawierające duże ilości absorbowanego lub związanego SO_2 , można z łatwością pozbawić tego związku przez ogrzanie rozpuszczalnika do punktu wrzenia. W ten spo-

sób uzyskuje się łatwo 100% SO_2 . Rolę absorbentów przejąć mogą skutecznie: woda, wodne roztwory soli, oraz rozpuszczalniki organiczne o wysokim punkcie wrzenia.

Proces absorpcji ma albo oblicze czysto fizykalnego przyłączenia SO_2 do substancji absorbenta, albo też postać połączenia chemicznego w formie związków siarczynowych. Absorpcję prowadzić można albo pod zwykłym albo pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym podwyższenie ciśnienia prowadzić można w pewnych okolicznościach aż do wykroplenia SO_2 zmieszanego z innymi gazami.

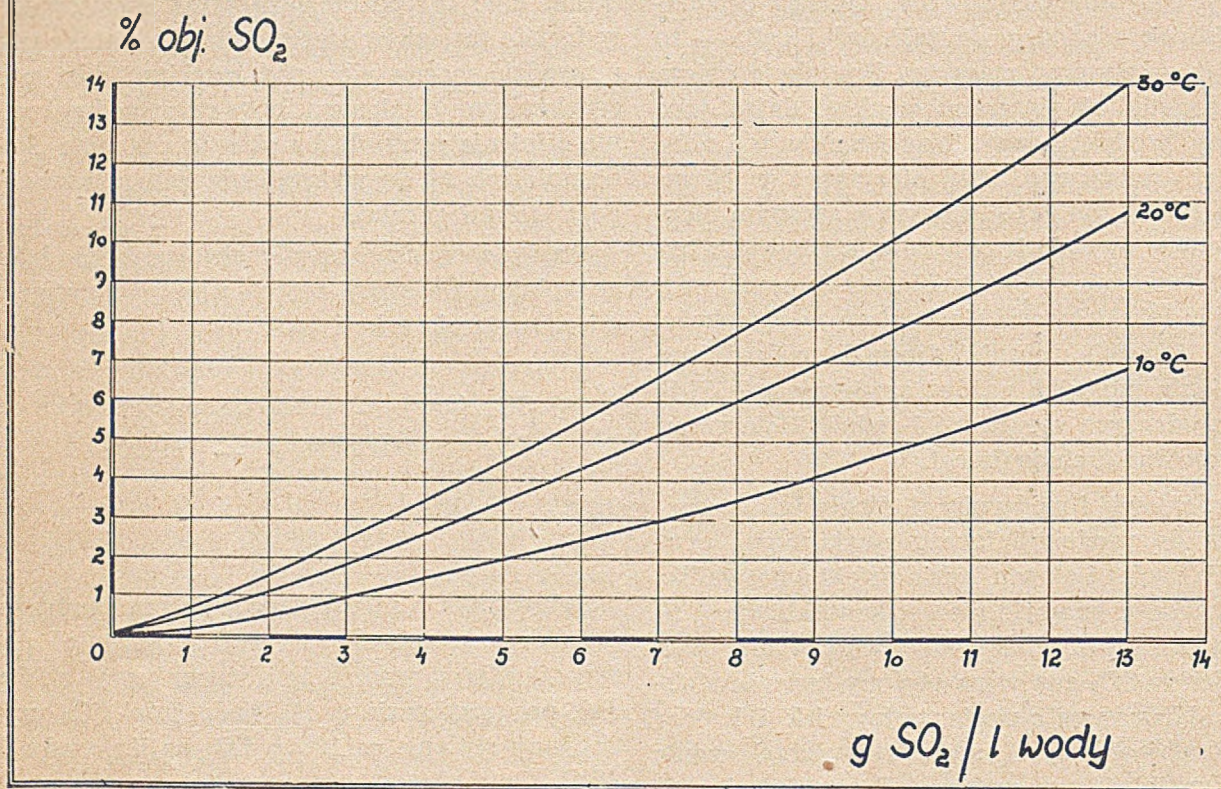
Fizyko-chemiczne zasady absorpcji SO_2 i jego kolejnej desorpcji można ująć następującymi szematami reakcji



Jak wynika z załączonego wykresu ilustrującego rozpuszczalność SO_2 w H_2O , stopień absorpcji SO_2 w wodzie jest stosunkowo niski. Tak np. przy gazie o 8% zawartości SO_2 uzyskujemy stężenie ca 10 gr. SO_2 na ltr. wody w 20°C.

Dolne fragmenty krzywych wskazują na bardzo niekorzystny przebieg absorpcji. W miarę obniżania się temperatury wyniki absorpcji poprawiają się, osiągając dla wyżej cytowanego wypadku przy 10°C. około 50%. W wypadku stosowania wyższych ciśnień, absorpcja SO_2 przebiega zgodnie z prawem Henry-Daltona i — w zależności od pojemności absorpcyjnej rozpuszczalnika — proporcjonalnie do ciśnienia. Chcąc przy zastosowaniu wodnego rozpuszczalnika podwyższyć chłonność absorpcyjną w stosunku do SO_2 , należy unikać podwyższenia się koncentracji jonów wodorowych. W najprostszym przypadku udaje się to przez zalkalizowanie ośrodka, np. przez wprowadzenie NaOH . W ten sposób udało się zaabsorbować znaczne ilości SO_2 , jednakże regeneracja SO_2 z tego zalkalizowanego rozpuszczalnika nie przebiega prawidłowo. Dobry rozpuszczalnik powinien być zatem także roztworem o właściwościach buforowych, które ujawniać się winny szczególnie w sąsiedztwie takich wartości pH jakie odpowiadają ilości SO_2 znajdującego się w

Izoterma absorpcji SO_2 w wodzie



fazie gazowej. Skutecznie pracują — jak się okazało — wodne absorbenty, będące silnymi buforami w okolicy $\text{pH} = 3,5$. Silnie kwaśne ośrodki pochłaniają niedostatecznie SO_2 , podczas gdy wzrastająca alkaliczność uchyla poprawność regeneracji gazu, a nawet powoduje dodatkowe wiązanie innych gazów, np. CO_2 .

Roztwory o sprzyjających cechach buforowych dzielą się na następujące grupy:

- roztwory soli, wywodzących się od silnych zasad i kwasów, o stałej dysocjacji w granicach 10^{-35} .
- roztwory wolnych zasad o stałej dysocjacji w granicach 10^{-9} do 10^{-10} .

Grupę a) reprezentują roztwory cytrynianu sodu, NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$.

Grupę b) natomiast reprezentują roztwory zasadowych soli glinu i zasad aromatycznych.

Szczegółowo przeprowadzone badania ustaliły, iż wybór kwasów i zasad nadających się do absorpcji SO_2 , uwzględniając w szczególności

ich opłacalność w zastosowaniu oraz dostępność na rynku, jest ograniczony. Poza tym decydującą rolę w wyborze rozpuszczalnika odgrywa jeszcze fakt właściwości rozpuszczalnika odnośnie innych partnerów gazowych dwutlenku siarki, np. CO_2 . Wszystkie te gazy, które towarzyszą SO_2 , nie powinny być w zupełności (lub przynajmniej tylko w jak najmniejszym stopniu) absorbowane przez rozpuszczalniki, aby nie utrudniać procesu regeneracji.

Jedną z bardziej znanych jest metoda „ICI” przy zastosowaniu zasadowego roztworu siarczanu glinu. Stosunkowo wcześniej poznano użyteczność roztworów zasadowego siarczanu glinu jako absorbenta SO_2 . Właściwość tę wykorzystano „Imperial Chemical Industries Ltd” (ICI). Sam wodorotlenek glinu, mimo swej dobrej dyspozycji w kierunku absorbowania SO_2 , ma tę wadę, że jego roztwory są niedostatecznie trwałe. Natomiast dobrą trwałość uzyskuje się, wiążąc wodorotlenek glinu z siarczanem glinu. Otrzymujemy roztwory o różnym stopniu zasadowości.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na 1 SO_4 — 2/3 Al zasadowość 0
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ na 1 SO_4 — 1 Al zasadowość 33%
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ na 1 SO_4 — 1,33 Al zasadowość 50%

W praktyce stosuje się zazwyczaj roztwór, zawierający 10% Al_2O_3 , z którego około 40% nie jest zobojętnione przez siarczan.

Z doświadczenia wynika, że rozpuszczalność SO_2 w omawianym rozpuszczalniku wzrasta wydatnie przy wzrastającej zasadowości, a spada gwałtownie przy wzrastającej temperaturze. Okoliczność ta sprzyja sprawnemu przebiegowi regeneracji. W stosunku do wody roztwór zasadowego siarczanu glinu wykazuje lepszą sprawność także przy niskich zawartościach SO_2 w absorbowanych gazach. Słabą stroną tego rozpuszczalnika jest to, iż w pewnych warunkach wydzielają się z niego ciała stałe. Uniknąć tego można tylko przy skrupulatnym zachowaniu warunków metody odnośnie stężenia. Układ Al_2O_3 — SO_3 — H_2O jest istotnie szczególnie złożony. Praktyka jednak dostatecznie opanowała przebieg procesu, tak że obecnie nie ma przeszkód w jego praktycznym zastosowaniu. Według Bassetta do najważniejszych osadów, notowanych przy zastosowaniu roztworów siarczanu glinu, zaliczyć należy:

osad hydrolityczny $4\text{Al}_2\text{O}_3$, 3SO_3 , $24\text{H}_2\text{O}$ zjawiający się przy rozcieńczaniu wodą.

osad rozpuszczalny $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 4SO_3 , $31\text{H}_2\text{O}$ przy temp. poniżej 50°C .

osad nierozpuszczalny Al_2O_3 , SO_3 , $3,5\text{H}_2\text{O}$ przy długim gotowaniu roztworu,

osad alkaliów $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 5SO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$, R_2O powstający w postaci łuskowatych narośli przy gotowaniu w obecności soli alkaliów. (R = Na lub K). Wymieniony „rozpuszczalny osad“ jest tylko jedną z ewentualnych przyczyn zakłóceń produkcyjnych. Otrzymano go laboratoryjnie przy pracy roztworami o temperaturze poniżej 50°C . Natomiast nie zanotowano jego powstania podczas absorpcji. Osad ten krystalizuje dobrze i łatwo rozpuszcza się w wyższej temperaturze.

„Nierozpuszczalny osad“, jak wynika z komunikatów, przeszkadza bardziej i wytrąca się przy dłuższym używaniu tego samego roztworu. Z chwilą zapoczątkowania procesu wydzielania się osadu, reakcja ta przebiega bardzo szybko i w krótkim czasie powstają znaczne ilo-

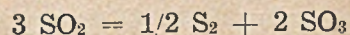
ści tego osadu. Proces wytrącania się osadów hamowany jest w znacznym stopniu przez stosowanie ujemnych katalizatorów, którymi są w omawianym przypadku gliceryna lub kwas fosforowy. Prócz tego uniknąć można tworzenia się osadów przez stosowanie płytkich panwi do odparowywania. Należy także zwalczać powstawanie martwych kątów, w których mogłyby się tworzyć zarodniki krystalizacji. W końcu dbać trzeba o równomierne odpędzanie gazu z roztworu. Praktycznie, w przemyśle stosuje się zasadowe siarczany glinu w stosunkowo wąskich granicach 50° — 70°C .

Wszystkim metodom absorpcji SO_2 towarzyszy częściowe utlenienie rozpuszczonego SO_2 na SO_3 . Stopień utlenienia SO_2 na SO_3 zależy od koncentracji tlenu w surowym gazie siarkowym.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzanych na aparaturze szklanej, stwierdzono, iż w gazie o zawartości 1—2% SO_2 około 0,5% przechodzi w SO_3 . Jak stwierdzono dalej, stopień utlenienia wzrasta mniej więcej proporcjonalnie do drugiego pierwiastka z cyfry określającej stężenie tlenu. Jeśli chodzi o proces ICI, to w zwykłych warunkach około 1 — 1,5% SO_2 przechodzi w SO_3 . Ilość powstającego SO_3 , tak zwany współczynnik utlenienia, można w pewnym stopniu zmniejszyć przez stosowanie ujemnych katalizatorów. Idealnego katalizatora ujemnego narazie nie znaleziono. Wskazuje się na błękit metylowy jako dotychczas najskuteczniejszy przeciwdziałający procesowi utleniania.

Powstały trójtlenek siarki musi być z roztworu usunięty, gdyż obniża on wydatnie działanie buforowe rozpuszczonych soli. Usuwa się go najłatwiej, dodając do roztworu mleka wapniennego i odsączając powstały gips.

Możliwą jest jeszcze inna reakcja zachodząca w roztworach, zawierających dwutlenek siarki, jest nią mianowicie samoutlenianie się SO_2 na SO_3



W zupełnie czystych roztworach SO_2 reakcja ta wcale nie przebiega lub też bardzo wolno. Szybkość reakcji zostaje znacznie przyspieszona w obecności zanieczyszczeń, szczególnie S i H_2S .

Jeżeli w gazie surowym, co w praktyce często ma miejsce, spotykamy H_2S , wówczas w roztworze powstają tiokwasy, które z kolei w procesie kołowym przyspieszają samoutlenianie się SO_2 , utworzona siarka ulega związaniu w

formie tiosiarczanu. Proces ten przyspieszają katalitycznie niektóre połączenia metaliczne, zwłaszcza związki arsenu. Jest rzeczą istotną, aby zawartość tiosiarczanów utrzymywać poniżej punktu krytycznego określanego na ca. 1 gr. siarki utleniającej w litrze. W przeciwnym bowiem wypadku siarka podczas regeneracji wydziela się z roztworu. — Udaje się tego uniknąć, gdy część roztworu absorbującego zagotować w obecności SO_2 z siarczanem miedzi.

Przy instalacji absorpcyjnej z zasadowym siarczanem glinu przed samym zabiegiem gaz surowy ulega oczyszczeniu w filtrach elektrycznych typu „Cottrell“ oraz wyflukaniu w wieżach płuczkowych. Zazwyczaj oczyszczanie gazu połączone jest z chłodzeniem. Przez wieże (najczęściej jest ich cztery) przeprowadza się gazy prażalne, o zawartości SO_2 4—6%. Zdolność przerobu instalacji około 12000 — 18000 m³ gazu na godzinę. Przez wieżę, o wymiarach 17 m. wysokości i 5 m² powierzchni dna, przepuszcza się w mimoprądzie płyn płuczący. Wypełnienie wieży składa się z klocków drewnianych. Wieża wykonana jest także z drzewa. Po między wieżami umieszcza się chłodnice cieczy absorbującej, aby odprowadzić ciepło rozpuszczania, osłabiające zdolność absorpcyjną płynu.

Nasycony roztwór zawiera około 60 kg. SO_2 w m³. Przez wymiennik ciepła przepompowuje się go do wieży regeneracyjnej. Wymiennik ciepła zbudowany jest z ołowianych rur żebranych, umieszczonych w naczyniu o ścianach wyłożonych ołowiem. Nasycony płyn przepływa przez rury w kierunku przeciwnym do kierunku płynu zregenerowanego, opływającego rury. Po przejściu wymiennika ciepła roztwór nasycony podgrzewa się do temperatury 70 — 80°C. i zostaje wprowadzony do wieży. Wieża regeneracyjna zbudowana z cegieł kwasoodpornych posiada kwasoodporne wypełnienie pierścieniami Raschiga. Reakcję reguluje się w ten sposób, by płyn opuszczający wieżę regeneracyjną posiadał temperaturę 90°C. W ten sposób w wieży regeneracyjnej nie otrzymujemy całkowitego procesu regeneracyjnego. Ostateczną regenerację gazu uzyskuje się w ołowianej cienkosiennej aparaturze odparowującej, ogrzewanej parą żywą. Zarówno parę wodną jak i SO_2 wprowadza się od dołu wieży. Roztwór z aparatu odparowującego przesyła się przez wymiennik ciepła, chłodnicę do zbiornika zapasowego na ług zregenerowany. — SO_2 wraz z parą wodną w temperaturze około 80°C. przepusz-

czony jest przez wieżę chłodniczą, gdzie zostaje ostudzony do temperatury 20—30°C bezpośrednio wodą. Ostudzony SO_2 suszy się w szeregowo ustawionych wieżach, zraszanych 55% i 90% kwasem siarkowym. W końcowym stadium osuszony SO_2 spręża się i skrapla, magazynując gaz tak otrzymany pod normalnym ciśnieniem. Potrzebną temperaturę utrzymuje się przy pomocy instalacji chłodzącej.

W ciągu procesu około 1,1% zaabsorbowanego SO_2 utlenia się na SO_3 , który usuwa się w sposób ciągły przez zadawanie zregenerowanego ługu mlekiem wapiennym. Potrzebny do tego czas wynosi około 30 minut. Zasadowość krążącego absorbenta sprawdzana jest stale analitycznie i w ten sposób regulowany jest dodatek wapna. Wydzielający się gips zatrzymuje się na prasach filtracyjnych, a absorbent wraca do obiegu. W gipsie pozostaje pewna ilość glinu. Aby uniknąć strat przepłukuje się gips kondensatem z wieży chłodniczej. Celem uniknięcia tworzenia się tiosiarczanów część nasyconego roztworu ropuszczalnika zawierającego przynajmniej 40 gr. SO_2 w litrze, ogrzewa się z roztworem CuSO_4 w ciągu 2 godzin w temperaturze 95 — 100°C. Ilość dodanego CuSO_4 zależy od ilości tiosiarczanów w ropuszczalniku. Zabieg stosuje się tak długo aż miedź ulegnie całkowitemu wydzieleniu. Przerobiony ług absorpcyjny przeprowadza się przez osad gipsowy w prasie filtracyjnej i zawraca do produkcji. W takim szemacie pracujący system ma jednak duże niedociągnięcia. Zastosowanie taniego mleka wapiennego powoduje, iż część gipsu mimo pras przechodzi do roztworu. Wydziela się on potem w aparaturze absorpcyjnej, zapychając przejścia. Usuwanie tiosiarczanów ma tę złą stronę, iż nieusuniecie całkowite CuSO_4 powoduje tworzenie się siarczku Cu, który, dostając się do obiegu, działa hamująco na chłodzenie i zapycha przewody.

Aby usunąć te niekoskoności metody, opracowano metodę „Lurgi“, która opiera się na usuwaniu z układu siarczanu glinu wprowadzając na to miejsce odpowiednią ilość wodorotlenku glinu.

Odprowadza się część ługu poza system i wytrąca w nim glin jako wodorotlenek przy pomocy wodorotlenków lub węglanów alkaliów. Odsączony i przemyty osad wodorotlenku glinu rozprowadza się w formie zawiesiny w następnej partii absorbenta, po czym rozpuszcza się osad przez dodatek SO_2 . Pozostały po wytrąceniu

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ług zawiera konieczne do usunięcia siarczany i kwasy wielotionowe oraz inne zanieczyszczenia. Zaletą tej metody jest stałe oczyszczanie absorbenta, tak, że dochodzące z gazem surowym zanieczyszczenia nigdy nie mogą się w absorbencie nagromadzić. Dla odpędzenia SO_2 nie stosuje się także już temperatury 90°C ., korzystając raczej z instalacji próżniowej.

Inaczej przebiega reakcja absorpcji przy stosowaniu siarczynu amonowego jako rozpuszczalnika.

W literaturze patentowej znajdują się wzmianki na temat absorpcji SO_2 przy pomocy roztworu siarczynu amonu oraz kwaśnego siarczynu amonu. Dobiera się w ten sposób obydwie odczynniki, aby na 1 mol SO_2 przypadało 1,5 mola NH_3 , natomiast stosunek siarczynów do kwaśnego siarczynu jak 1:1. Tego rodzaju układ będzie miał w litrze 132 gr. NH_3 oraz 442 gr. SO_2 . Jak stwierdzono laboratoryjnie, w tych warunkach koncentracji ciśnienie par amoniaku jest nieduże, a ciśnienie par SO_2 jest bez znaczenia. Utrzymuje się zasadę, aby przy pobieraniu SO_2 nie wychodzić poza stadium kwaśnego siarczynu. Z roztworu udaje się uzyskać około 130 kg. SO_2 . Przy tak dużej zawartości SO_2 proces usiarczania jest dosyć znaczny.

Przy zastosowaniu amoniaku jako absorbenta nie udaje się regenerować w 100% SO_2 , pochodzenia pogazowego, ale stosuje się tę metodę otrzymując jako produkt uboczny siarczan amonu. Tego rodzaju instalacja pracuje w Trail (USA).

Oprócz absorbentów pochodzenia nieorganicznego coraz częściej wprowadza się rozpuszczalniki pochodzenia organicznego. Najbardziej znaną jest „metoda sulfidynowa“. Metoda ta, opatentowana przez Chemische Fabrik Bassel, opracowana była jako metoda fabrykacyjna przez Metallgesellschaft AG przy współpracy Lurgi-Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen. Stosuje ona jako płyn absorbujący ksylidynę lub też toluidynę. Oprócz wymienionych proponowano jeszcze trójetanolo-aminę, anilinę i jej pochodne, oraz homologi aniliny np. dwumetyloanilinę, toluidynę, chinolinę.

W zabiegu sulfidynowym zdolność absorpcji wynieść może do 500 gr. SO_2 na liter zasady. Ponieważ przy wyższym nasyceniu przy pomocy SO_2 wytrącają się stałe osady produktów ksy-

lidyno-siarczynowych, rozpuszczalnych w wodzie, stosuje się do absorpcji mieszaninę zasady i wody w stosunku 1:1. Duże możliwości absorpcyjne tej mieszaniny, wykorzystywane są dla absorpcji SO_2 z gazów o nikłej zawartości dwutlenku siarki. Przebieg absorpcji wg metody sulfidynowej ma znaczną przewagę nad absorpcją przy pomocy zasadowego siarczanu glinu.

Przebieg absorpcji przedstawia się jak następuje:

Na przerób godzinowy około 1500 m^3 gazu potrzeba około 3 m^3 ksylidyny i 3 m^3 wody. Gaz przed absorpcją poddawany jest oczyszczaniu elektrycznemu w filtrach typu „Cottrell“ oraz w miarę potrzeby chłodzeniu. Temperatura gazu, wchodzącego do wież absorpcyjnych, nie powinna przekraczać $20 - 25^\circ\text{C}$. Ponieważ metoda ta ma zastosowanie przede wszystkim dla gazów ubogich w SO_2 , zawartość tego ostatniego waha się w granicach około i powyżej 2% . Absorpcja przebiega bardzo dobrze, gdyż w gazach wylotowych po wieży absorpcyjnej pozostaje zaledwie $0,05 - 0,1\%$ objętościowy SO_2 . Tak dalece wykorzystanych gazów wylotowych nie poddaje się już żadnym dalszym zabiegom absorpcyjnym, a jedynie uwalnia się je od ksylidyny. Płyn absorpcyjny spływający z wieży zawiera od $130 - 180\text{ kg/m}^3$ SO_2 . Przepompowany do kolumny destylacyjnej zostaje ogrzany parą. Kolumna połączona jest z deflegmatorem i chłodnicą zwrotną. Desorpcja SO_2 odbywa się niemal całkowicie w temperaturze $95 - 100^\circ\text{C}$. Absorbent po ochłodzeniu do temperatury 20° zwracany jest do obiegu. Straty ksylidyny, wynoszące w ostatnich ulepszonych aparaturach około 0,6 gr. na liter, powstają na skutek związania części ksylidyny na siarczan ksylidyny, oraz przez wypłukiwanie ksylidyny w wodach ściekowych. Jedną z próbnych instalacji fabrycznych pracujących metodą ksylidynową otrzymywała, wychodząc z bardzo bogatych prażalnych gazów pirytowych o zawartości $7 - 8\%$ SO_2 , około 5 ton SO_2 w ciągu doby. Przerób gazów konwertowych o zawartości $2 - 10\%$ SO_2 dawał tony SO_2 na dobę. Dużą aparaturę, dla wykorzystania gazów z prażalni rud ołowiu, wybudowano w Niemczech o wydajności 30 ton SO_2 na dobę. Prz tym przerobie zaobserwowano znaczne trudności spowodowane dużymi wahaniami zawartości SO_2 , oraz dużą ilością tlenu w gazach.

Tabela 9

Uzyskiwanie 100%-go SO₂ przez absorpcję

Absorbent:	w o d a		olej smołowy 30 atm.	zasadowy siarczan glinu	s ulf i d y n a	
	0 atm.	4 atm.			2% SO ₂	8% SO ₂
% obj. SO ₂	8%	8%	8%	8%	2%	8%
g SO ₂ /1L (chłonność)	8,5 g	30 g	250 g	100 g	120 g	180 g
g SO ₂ /1L (odpędzalne)	8,2 g	29,7 g	240 g	90 g	110 g	170 g
ilość obiegowa absorben- tu na 1 t. SO ₂	120 m ³	34,0 m ³	4,2m ³	11,1 m ³	9,1 m ³	5,9 m ³
Straty SO ₂ :						
gaz wylotowy	0,3% obj. = 3,8%	0,3% obj. = 3,8%	0,3% obj. = 3,8%	0,15% obj. = 1,9%	0,05% obj. = 2,5%	0,15% obj. = 0,7%
wody ściekowe	0,3% g/lf = 3,4%	0,3% g/1t. = 1,0%	—	—	—	—
usiarczanie	0,3%	0,3%	0,5%	0,5%	1,0%	0,5%
Ogólne straty SO ₂ :	7,5%	5,1%	4,3%	2,4%	3,5%	1,2%
wydajność	92,5%	94,9%	95,7%	97,6%	96,5%	98,8%
oczyszczanie na mokro	+	++	+++	+++	+++	+++
suszenie	—	+	+	—	—	—
Koszty produkcji t. SO₂						
zużycie energii 1 KWh = 0,25 RM.	150 KWh = 3,75	400 KWh = 10.—	650 KWh = 16,25	140 KWh = 3,50	70 KWh = 1,75	35 KWh = 0,90
zużycie pary 1 t. = 3.— RM.	7 t. = 21,—	2 t. = 6.—	—	1,5 t. = 4,50	1,2 t. = 3,60	1 t. = 3.—
zapotrzebowanie wody 1 m ³ = 0,25 RM.	125 m ³ = 3,15	120m ³ = 3.—	120m ³ = 3.—	100 m ³ = 2,50	90 m ³ = 2,25	60 m ³ = 1,50
robocizna	1.—	1.—	1.—	1.—	1,—	1.—
pomniejsze koszty produkcji	0,50	0,50	0,50	1.—	1.—	0,50
remonty	1.—	1.—	1.—	0,50	0,50	0,50
odczynniki			0,50	10 kg Al ₂ (SO ₄) ₃ 1,10 30 kg wapna 0,60 0,5 kg Cu SO ₄ 0,15 0,15 kg H ₃ PO ₄ 0,10	2,5 kg ksylid. 3,75 25 kg sody 2,50	1 kg ksylid. 1,50 10 kg sody 1.— 2 kg H ₂ SO ₄ 0,10
Koszty środków produkcji na 1 t. SO ₂ (100% gazowy)	RM. 30,40	RM. 21,50	RM. 22,25	RM. 14,95	RM. 16,60	RM. 10.—

Oplacalność różnych metod absorpcji SO_2 zależy od całego szeregu czynników. I tak przede wszystkim:

a) absorbent winien posiadać jaknajwiększą chłonność, szczególnie w stosunku do gazów ubogich w SO_2 ,

b) cena absorbenta musi być stosunkowo niska, sam zaś absorbent łatwy do nabycia.

c) absorbent winien posiadać takie cechy fizyko-chemiczne, aby jego zużycie było jaknajmniejsze,

d) absorbent winien odznaczać się możliwie najmniejszą chłonnością w stosunku do gazów, które towarzyszą zwykle dwutlenkowi siarki, (np. CO_2 , H_2S),

e) absorbent nie powinien z SO_2 dawać trwałych związków, oraz być możliwie obojętny w stosunku do SO_3 .

f) absorbent winien umożliwić stosowanie taniego materiału do budowy aparatury, tzn. nie powinien wywoływać silnej korozji.

W załączonym zestawieniu z r. 1943 „Lurgi-Chemie“ podane jest porównanie kosztów najbardziej stosowanych metod w odniesieniu do produkcji dobowej 60 — 70 ton SO_2 .

W zestawieniu tym porównano absorpcję wodą przy ciśnieniu normalnym, oraz przy ciśnieniu 4 atm., absorpcję odczynnikami organicznymi (olej smołowy) przy ciśnieniu 30 atm., absorpcję zasadowym siarczanem glinu oraz metodą sulfidynową.

Założono, że absorpcji ulegały gazy o zawartości 8% SO_2 . Przy metodzie sulfidynowej uwzględniono także gazy o zawartości 2% SO_2 .

Jednym z ważnych parametrów produkcji jest chłodzenie cieczy absorbujących, gdyż zdolność absorpcji jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Przy stosowaniu zwiększonego ciśnienia należy specjalny nacisk położyć na dokładne oczyszczenie gazów prażalnych z zanieczyszczeń mechanicznych. Użycie oleju smołowego daje możliwość stosowania aparatury żelaznej przy dokładnym osuszeniu gazów surowych. W tym przypadku można też stosować wyższe ciśnienia, ze względu na dużą odporność żelaza. Powoduje to jednak konieczność dokładnego oczyszczenia gazu i jego wysuszenia, co połączone jest z dodatkowymi kosztami.

W ocenie ogólnej ważnym jest wyznaczenie strat produkcyjnych SO_2 . Najwyższe straty notujemy przy metodzie absorpcji wodą pod zwykłym ciśnieniem; wynoszą one 7,5%. Naj-

niższe straty ma metoda ksylidenowa, gdzie osiąga się 98,8% wydajności. — Nie bez znaczenia jest ilość zużytego absorbentu oraz energii. Przy metodzie wodnej notujemy znaczne zużycie pary, które jednak znacznie spada przy stosowaniu nadciśnienia. Przy pracy olejem smołowym najwyższy jest wydatek na energię. Także w metodzie sulfidynowej i siarczanu glinu zużycie energii na pompowanie krążących w obiegu rozczywnów jest znaczne. Mimo, iż zabieg sulfidynowy posługuje się najdroższym z omawianych absorbentów, jednakże w końcowym efekcie — ze względu na swą dużą chłonność — kalkuluje się najniżej. Przy stosowaniu gazów ubogich w SO_2 koszt metody sulfidynowej i siarczanu glinu wyrównują się. Nawiazując w zakończeniu niniejszego rozdziału do warunków gospodarczych Polski, sądzimy iż przy tak deficytowym surowcu, jakim jest w naszej gospodarce narodowej siarka, poruszony problem wykorzystania siarki zawartej w gazach przemysłowych zasługuje na bardziej szczegółowe opracowanie.

Po omówieniu problemu wykorzystania siarki w gazach przemysłowych pragnęlibyśmy z kolei zająć się drugim niemniej ważnym problemem wykorzystania surowców siarkonośnych.

Wykorzystanie siarki zawartej w węglu dla wiązania amoniaku w procesie fabrykacyjnym koksowni.

W okresie gdy jedynym dostawcą masowym związków azotowych była saletra chilijska, otrzymywanie amoniaku jako produktu ubocznego przy koksowni było niemal najważniejszą produkcją tej gałęzi przemysłu. Z chwilą ogromnego rozwoju produkcji syntetycznych związków azotowych, rola amoniaku przy produkcji koksowni spadła z najbardziej rentownego na odpadek raczej uciążliwy. Pod tym też kątem widzenia należy rozpatrywać wszelkie możliwości teoretyczne związania produktu ubocznego koksowni jakim jest amoniak.

W chwili obecnej większość koksowni wiąże amoniak przy pomocy kwasu siarkowego na siarczan amonu. Produkt ten bez korzyści dla gleby zużywa znaczne ilości deficytowego kwasu siarkowego.

W surowym natomiast gazie koksowniczym znajduje się i amoniak i poważniejsze niekiedy ilości siarkowodoru. Pozatym gaz ten zawiera jeszcze liczne związki organiczne zawierające siarkę, jak rodanowódór i inne. — Stosunek

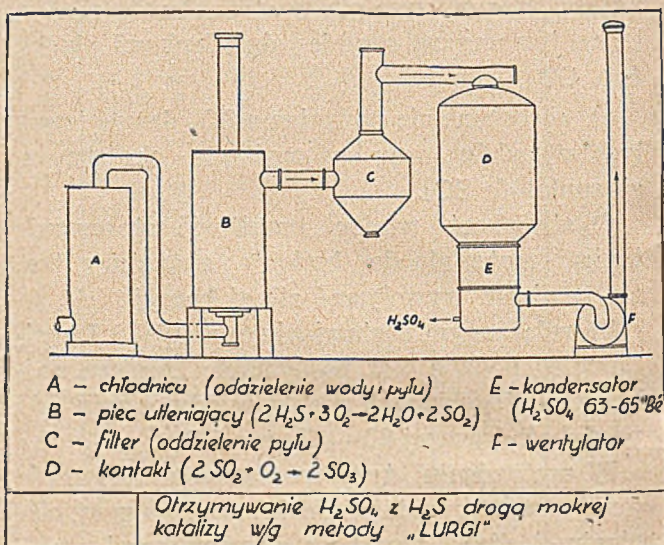
siarkowodoru do amoniaku odpowiada przeciętnie stosunkowi cząsteczkowemu ¹). Ten stosunek wzajemny zrodził myśl bezpośredniego wiązania amoniaku z siarkowodorem. Idea ta stara już, obecnie traci na aktualności, gdyż w chwili obecnej bardziej racjonalnym byłoby wiązanie amoniaku na związki bezsiarkowe np. NH_4NO_3 , a siarkę należy otrzymywać w stanie wolnym lub w postaci kwasu siarkowego.

Samo zagadnienie — od strony chemicznej — przedstawia się prosto. Natomiast trudności gospodarcze okazały się niemal nie do przezwyciężenia. Wymaga się mianowicie, aby produkcja amoniaku nie podrażała otrzymywania koksu. Wszystkie znane dotychczas metody technologiczne wiązania amoniaku z siarką pogazową są gospodarczo nieopłacalne. W rozwoju przemysłu koksowniczego dąży się obecnie do organizowania większych zespołów i do budowy dużej sieci eksploatacyjnej gazu koksowniczego. Może w związku z tą rozbudową przy dużych koksowniach sprawa wiązania siarki z amoniakiem znajdzie lepsze i korzystniejsze rozwiązanie.

W zasadzie rozróżnia się dwa sposoby otrzymywania amoniaku pogazowego. Sposób pośredni, będący zresztą starszym, przeżywa obecnie renesans swego powołania. Polega on na pochłanianiu amoniaku przez wodę, a następnie na wydzieleniu go do atmosfery gazowej przez działanie mleka wapiennego na roztwór wodny.

Sposób półpośredni przewiduje tylko usunięcie z gazu wodnych kondensatów, a pozostałość gazu koksowniczego doprowadzona zostaje bezpośrednio do wysycenia kwasu siarkowego na siarczan amonu. Sposób pośredni pozwala na otrzymanie całej ilości amoniaku w formie wody amoniakalnej, co uniezależnia produkcję od dostawy kwasu siarkowego, przez co otrzymujemy w koksowni większą swobodę ruchu. Otrzymywaną wodę amoniakalną można więc cysternami przekazywać innym warsztatom przetwórczym. Trudności w przeróbce są jednak znaczne. Głównymi przeszkodami — to zanieczyszczenia kwasem węglowym i siarkowodorem. W metodzie bezpośredniej absorpcji gazów przez kwas siarkowy tych trudności nie ma. Otrzymuje się od razu siarczan amonu o stosunkowo dużej czystości, gdyż zanieczyszczenia uchodzą niezaabsorbowane. Wynaleziona w r. 1938 metoda katalitycznego spalania H_2S na kwas siarkowy (Lurgi — 1938) pozwa-

la tą drogą wykorzystać te ilości siarkowodoru, które uchodzą z absorpcji amoniaku kwasem siarkowym. Metoda Lurgi pozwala zaspokoić drogą własnej produkcji kwasu $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{3}$ zapotrzebowania koksowni na kwas siarkowy. Wg posiadanych danych w r. 1941 w Zagłębiu Ruhry pracowało 8 takich urządzeń, a 4 nowe były w budowie. W tym okresie produkcja roczna tych urządzeń wynosiła 1000 t H_2SO_4 60° B \acute{e} . W krótkim czasie przewidywano powiększenie produkcji do 16.000 ton, wobec 40.000 ton całkowitego zapotrzebowania tamtejszych koksowni.



Uzyskanie dodatkowej siarki względnie kwasu siarkowego z gazu koksowniczego zależy przede wszystkim od przeznaczenia gazu koksowniczego. Usuwanie amoniaku z gazu koksowniczego jest technicznie konieczne, niezależnie od sposobu, w jaki gaz będzie dalej zużyty. Usuwanie siarki z gazu koksowniczego konieczne jest tylko wówczas, gdy gaz ten przeznaczony jest dla celów przemysłowych lub dla celów domowych. Wówczas gaz ten przesyłany jest zwykle na duże odległości i wymaga całkowitego wyeliminowania zanieczyszczeń siarką.

Dawniejsza metoda (tak zwana sucha) odsiarkowywania gazów zawdzięcza swe powodzenie nawet obecnie dużej pewności swego przebiegu. Potrzebne masy wiążące są od pewnego czasu ekstrahowane w centralnie pracujących zakładach przy pomocy dwusiarczku węgla. W ten sposób siarkę pogazową uzyskuje się w stanie wolnym, a masę wiążącą zregenerowaną odprowadza się z powrotem do ponownego użytkowania. Nadmiar masy oczyszczającej z zawartością S 27—45%, której zakłady regeneracyjne nie są w stanie przerobić, oddaje się

fabrykom kwasu siarkowego, które pod nazwą masy pogazowej przerabiają ją na kwas siarkowy, prażąc ją na piecach pirytowych jako domieszke 20—30% wsadu pirykowego. W r. 1941 Niemcy uzyskiwały tą drogą 18.000 ton wolnej siarki oraz 11.000 ton siarki użytecznej w formie SO_3 . Ilości te stanowiły 40% możliwości przemysłu niemieckiego. Należy jednak raz jeszcze podkreślić, że odprowadzenie siarki z gazu koksowniczego wytrzymuje kalkulację jedynie w wypadku produkcji gazu dla celów przemysłowych lub domowych, a więc gazu o cenie znacznie wyższej. Pełne wykorzystanie siarki

zawartej w całym produkowanym gazie koksowniczym możliwe będzie dopiero po opracowaniu metody, która gospodarczo będzie opłacana.

Omawiając po kolei znane sposoby odsiarkowania gazów, stwierdzić można, że na przestrzeni ostatnich trzydziestu lat poszukiwania odpowiednich sposobów odsiarkowania i zużycia amoniaku prowadzone były ogromnie intensywnie. Ogólnie przydzielić możemy znane metody do dwóch grup głównych: metod na drodze suchej i metod na drodze mokrej.

Tabela 11
Zestawienie metod odsiarkowania gazu

Metoda	Określenie	Odsiarkowanie przez	Produkt	
sucha	ziemia żelazista (masa pogazowa)	masę pogazową (naturalne — preparowane tlenki żelaza)	przy ekstrakcji — S przy wyprażeniu H_2SO_4	
	węgiel aktywowany	węgiel aktywowany	S	
mokra	utleniająca mieszana	Lurgi — Katasulf	$H_2S \rightarrow SO_2$ (katal.)	siarczyny, tiosiarczany, siarczan amonu, siarka
		I. G. politionaty	roztwór amoniakalny zw. polytionowych	siarka, siarczan amonu
		metoda C. A. S.		siarczan amonu
		metoda Burkheizera	wodorotlenek żelaza	siarczyn amonu \rightarrow siarczan amonu
	metoda Thylox	roztwór amoniakalny siarkoarsenian sodu	siarka	
	neutralizacyjna	metoda alkacytowa	amino węglany lub roztwory fenolowe	siarkowodór
		metoda Hultmann — Pilo	stężony roztwór ługu potasowego	siarkowodór
		metoda Girdlera	fosforan 3-sodowy	siarkowodór
metoda Girbotol		amino alkohole	siarkowodór	

W grupie metod na drodze suchej odpada metoda, zresztą bardzo wydajna, posługująca się węglem aktywowanym, gdyż gaz koksowniczy zawiera zbyt dużo trujących dla działalności węgla zanieczyszczeń. Grupa metod na drodze mokrej jest stosunkowo liczna. Trudno jest jednak o metodę uniwersalną, gdyż w różnych ośrodkach wydobywania skład gazu koksowniczego jest różny, przede wszystkim pod względem zawartości amoniaku i siarki. Zrozumiałem jest, że i metody oczyszczania należy dostosować do tej zmiennej zawartości. Nie należy też zapomi-

nać, że w wypadku zastosowania sposobów złożonych można realizować tylko otrzymywanie siarczanu amonu, a wszelkie próby przejścia na inne produkty byłyby nieopłacalne.

Wspomniane metody złożone (kombinowane) zasługują na bliższe rozpatrzenie. Już przed pierwszą wojną światową podjęto myśl równoczesnego uzyskiwania amoniaku i siarki z gazu koksowniczego. (Walter Feld, 1910, Burkheiser). Feld proponował utleniać siarkowodór na siarkę niezwiązaną przy pomocy dwutlenku siarki. Gaz surowy miał być wprowadzany z roztwo-

rem kwasu siarkawego do płuczki z olejem smołowym. Poważną trudnością były szybkości przebiegu reakcji oraz trudności wydobywania siarki z oleju. To też Feld zaproponował z kolei wprowadzenie siarki w postaci siarczków metali, które pod działaniem SO_2 łatwo przechodzą w tiosiarczany. Ponieważ dalej wielotlioniany pod wpływem gotowania łatwo przechodzą w siarczan, siarkę i dwutlenek siarki, można było ułożyć proces kołowy. Przeszkodą okazał się kwaśny siarczek żelaza powstający częściowo z tiosiarczanu żelaza. Próba zastąpienia roztworów soli metali przez roztwór soli tiosiarczanu amonu nie powiodła się z powodu bardzo wolnego przebiegu reakcji regeneracji roztworu tiosiarczanu amonu przez SO_2 . Pozatym obecnie poza H_2S inne gazy np. CO_2 biorą udział w reakcji.

Metodę Felda rozwinęły później zakłady IG. Farbenindustrie pod nazwą metody politionowej. Ponieważ skuteczne pochłonięcie NH_3 i H_2S zachodzi tylko przy ich molekularnym stosunku 2,3:1, przeto zaproponowano (IG.) aby wyplukiwać we wstępnej płuczce ze słabo kwaśnym lu- giem tiosiarczanowym amoniak w możliwie jaknajwiększej ilości. Dopiero w przyłączonej płuczce głównej siarkowodór, znajdujący się już teraz w nadmiarze, ulega utlenieniu na siarkę przez świeży ług tionianowy zregenerowany dwutlenku siarki. W trzeciej płuczce pozostałość H_2S pochłania słabo amoniakalny ług wielotlionianowy, pochodzący ze wstępnej płuczki. Wypływający z trzeciej płuczki ług zawiera dużo tiosiarczanu amonu, który przeprowadza się przy pomocy SO_2 w wielotlionian oraz częściowo też drogą gotowania w siarczan amonu i siarkę.

Hansen i Koppers (zabieg C.A.S.) zalecają dla usunięcia nadwyżki H_2S w odniesieniu do optymalnego stosunku cząsteczkowego 2,3 NH_3 : 1 H_2S działanie na układ przy pomocy zawiesiny tlenku żelazowego. Powstały siarczek żelaza przechodzi pod działaniem powietrza w wodorotlenek żelazowy i siarkę. Siarkę wiąże się roztworem siarczynu amonowego na tiosiarczan amonu. Część ługu tiosiarczanowego przechodzi pod wpływem SO_2 , otrzymanego ze spalania siarki w wielotlionian amonu, który z wodorotlenkiem żelaza wraca do procesu kołowego, reszta ługu tiosiarczanowego przeprowadzana zostaje w siarczan amonu i siarkę.

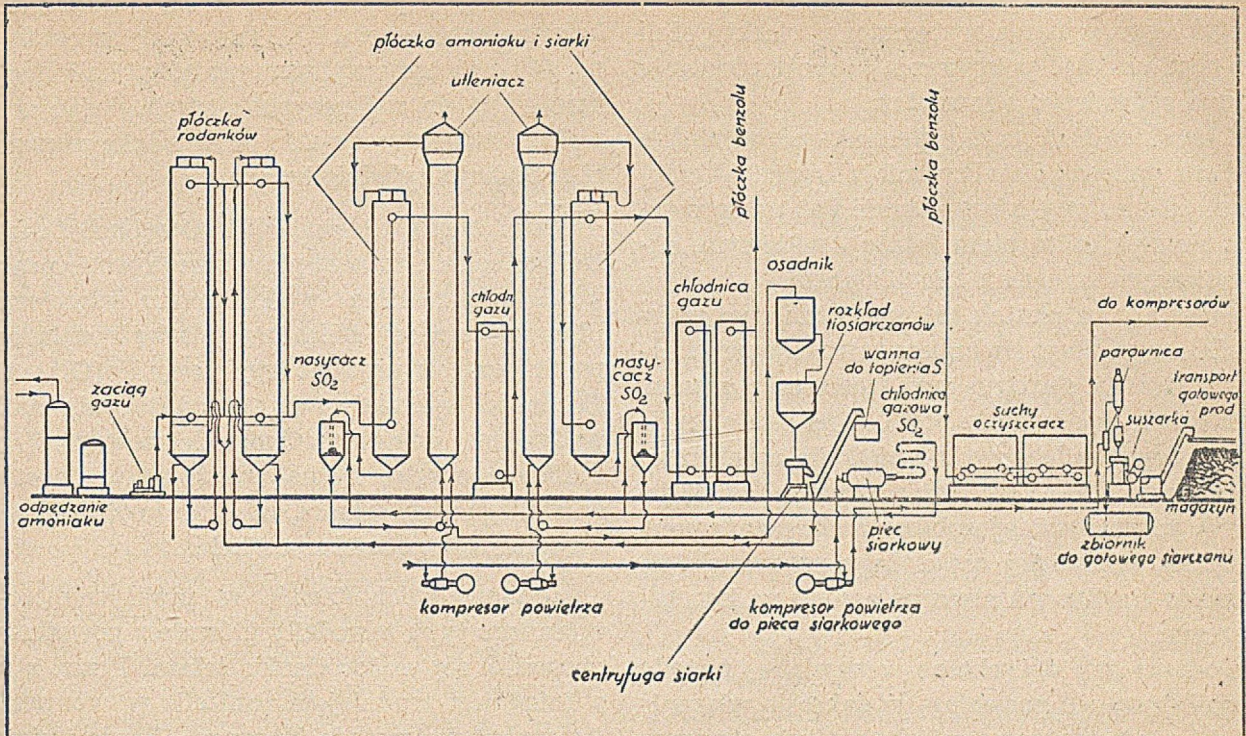
W obydwóch omawianych wypadkach przeszkadzająco działa powstający także rodanek

amoni. Aby przeprowadzić rodanek amonu na siarczan amonu, trzeba by stosować temperatury ponad 220° , przyczem, jak się zdaje, brak na razie odpowiednich odpornych na korozję tworzyw.

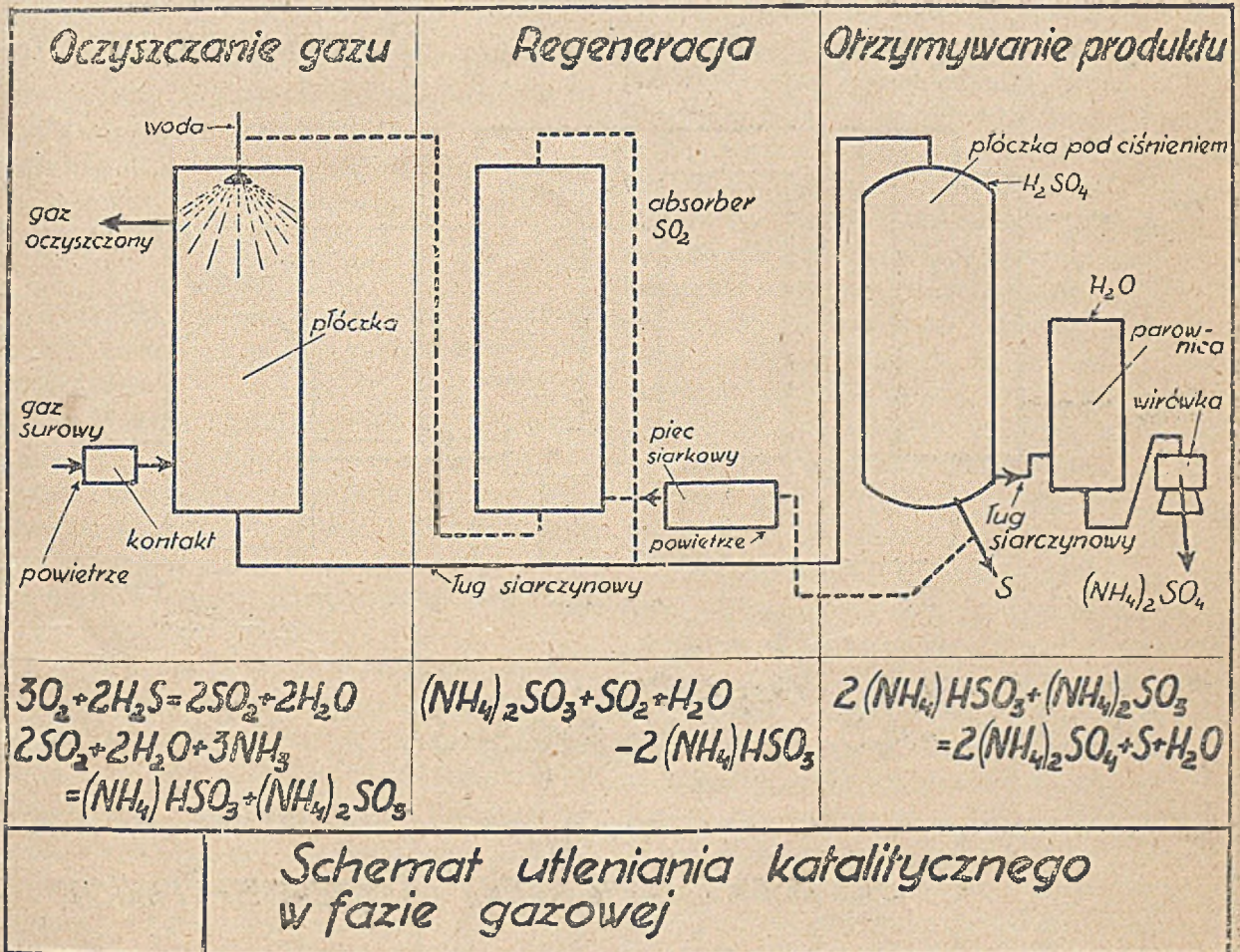
Rozwinięciem opisanych sposobów jest metoda niemiecka towarzystwa Gesellschaft fuer Kohlentechnik. Według tego sposobu usuwa się na wstępie połączenia cjanowe jako rodanki. Wyplukiwanie H_2S przeprowadza się przy pomocy amoniakalnej zawiesiny wodorotlenku żelazowego, przyczem powstający siarczek żelaza przechodzi pod wpływem powietrza na wodorotlenek żelazowy i siarkę. Siarkę rozpuszcza się działaniem siarczynu amonu na tiosiarczan amonu. Pozostały w gazie amoniak wyplukuje się roztworem siarczanu amonu, zakwaszonym kwasem siarkowym.

Część obiegowego tiosiarczanu poddaje się rozkładowi na siarczan amonu i siarkę. Rozkład tiosiarczanu można przeprowadzić przy pomocy innych kwasów przez co można uzyskiwać w koksowniach także mieszanki nawozowe. Kwas siarkowy można zregenerować z rodanku amonowego.

Wspomniana już „Metoda Burkheiser'a“ wiąże amoniak przy pomocy roztworu zawierającego siarczyn i kwaśny siarczyn amonu. Pierwotnie próbowano uzyskiwać potrzebny SO_2 przez prażenie masy używanej do czyszczenia gazów. Myśl tę jednak zarzucono z uwagi na niemożność regenerowania masy po wyprażeniu. Zastosowano więc wyplukiwanie H_2S przy pomocy wodnej zawiesiny wodorotlenku żelazowego, przyczem otrzymany siarczek żelaza suszono i wyprażano. W rezultacie prażenie zastąpiono otrzymywaniem SO_2 w środowisku płynnym. Siarczek żelaza, mianowicie, przechodzi pod wpływem powietrza na wodorotlenek żelaza i siarkę. Siarka rozpuszcza się z kolei w roztworze siarczku amonu na wielosiarczek amonu, który przy ogrzewaniu przechodzi w siarczek amonu i siarkę. Siarkę spala się na SO_2 i tą drogą otrzymany gaz służy do regeneracji ługu siarczynowego na siarczyn amonu. — Utrzymuje się, że siarczyn amonu z powodzeniem może zastąpić siarczan amonu jako materiał nawozowy. Zauważono tylko, iż przy dłuższym magazynowaniu występują straty na skutek dysocjacji. Siarczyn amonu można przeprowadzić w siarczan działaniem powietrza pod ciśnieniem. Jednocześnie otrzymuje się siarkę i siarkowo-



Schemat instalacji dla otrzymywania siarczanu amonu i oczyszczanie gazu wg metody G.F.K.



dór. Słabą stroną tej metody jest konieczność częściowego spalania wytworzonej siarki, jeżeli się chce uniknąć pokrywania zapotrzebowania kwasu siarkowego z zewnątrz.

Utlenianie H_2S na SO_2 przeprowadzać można w fazie gazowej katalitycznie (Katasulf-Verfahren). Zmieszany z powietrzem gaz przeprowadza się nad kalizatorem żelazo - niklowym, aktywowanym wanadem i molibdenem.

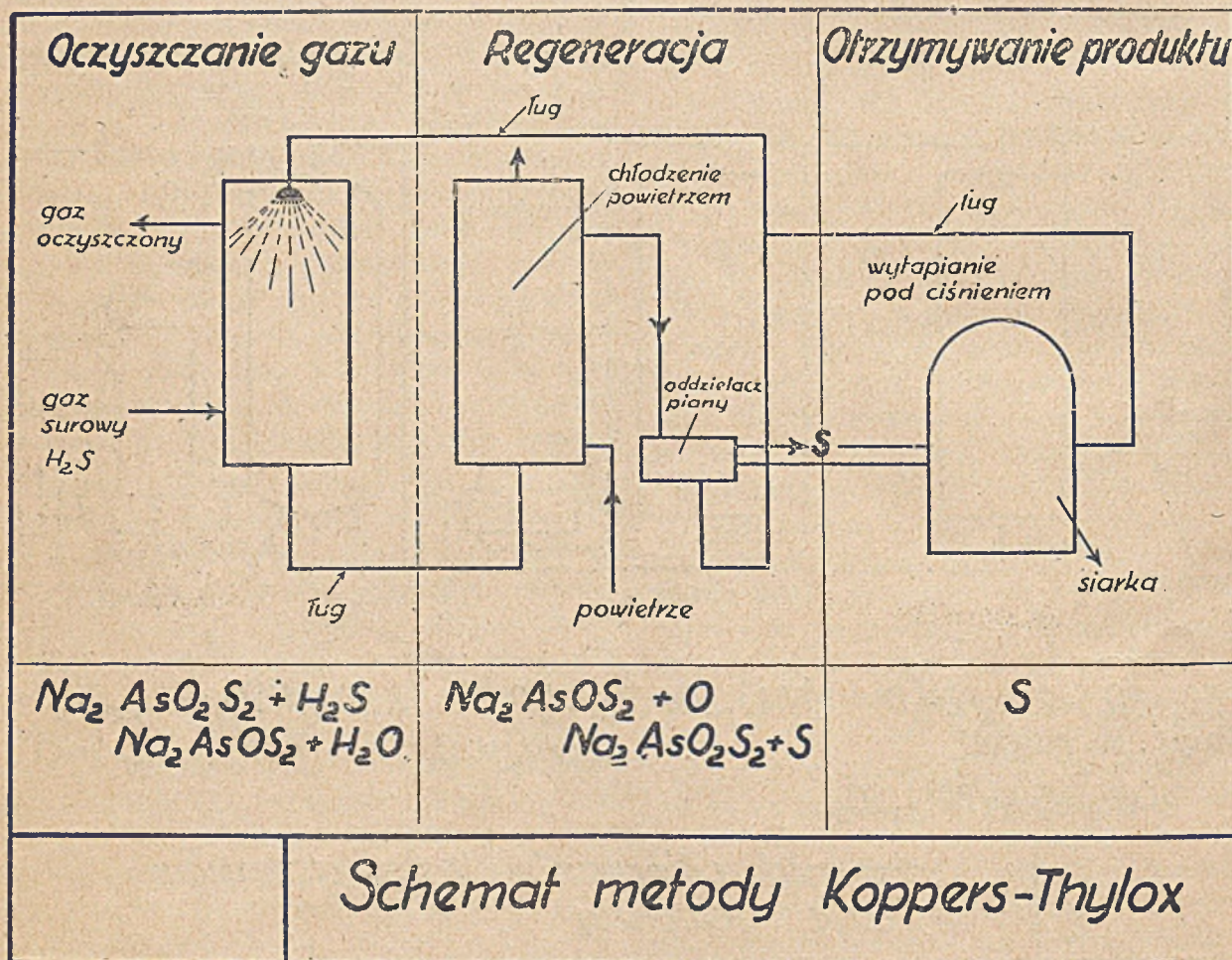
Powstały na skutek tej egzotermicznej reakcji SO_2 wypłukuje się ługiem zawierającym siarczyn, kwaśny siarczyn oraz tiosiarczan amonu. Ten ostatni może także powstać na skutek nadmiaru doprowadzonego H_2S niedostatecznie utlenionego na SO_2 . Część ługu przeprowadza się jednym ze znanych sposobów w siarczan amonu i siarkę. W drugiej części ługu regeneruje się kwasem siarkawym siarczyn amonu na kwaśny siarczyn.

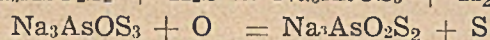
Podczas gdy dotychczas omawiane metody „kombineowane“ pozwalają w zakresie wiązania siarki z amoniakiem w koksowniach otrzymywać tylko siarczan amonu, to metody zwane „metodami neutralizacyjnymi“, podobnie jak niektóre „metody utleniające“, pozwalają uzy-

skać H_2S pod postacią siarki niezwiązanej lub kwasu siarkowego, a NH_3 jako wodę amoniakalną. O ile metody wytrzymałyby kalkulację, należałyby do najkorzystniejszych, dając amoniak niezwiązany z siarką oraz siarkę w postaci rodzimej względnie kwasu.

Stara „metoda Glund-Still“ Gesellschaft fuer Kohlentechnik w swej pierwotnej formie pracowała z zawiesiną wodorotlenku żelazowego. Płyn zawierający związaną siarkę rozkładano powietrzem na produkt wyjściowy $Fe(OH)_3$ i S . Trudności wylaniały się przy oddzieleniu siarki wydzielonej od wodorotlenku żelazowego. Zmodyfikowano więc metodę zbliżając ją znacznie do zabiegu Burkheisera, od której różni się tylko sposobem oddzielenia siarki.

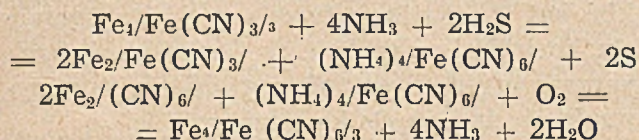
Mimo wszelkich starań, w praktyce metody opisanego typu zawodziły głównie z powodu zachowania się wodorotlenku żelaza. Praca z zawiesiną jest trudniejsza aniżeli w rozworze. Amerykańska metoda Koppers - Thylox używa do wiązania siarkowodoru roztworu siarkoarsenianu sodu, względnie amonu. Pod działaniem powietrza wydziela się siarka w formie piany.





Mimo sporadycznego powodzenia tej metody nie można jej ocenić jako korzystniejszej, aniżeli suche oczyszczanie gazów.

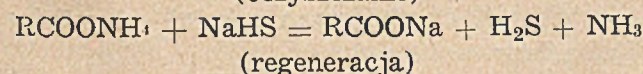
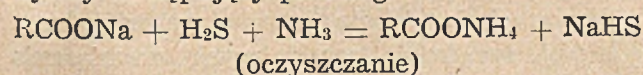
W „metodzie Staatsmijnen Otto“ używa się do utlenienia H_2S na siarkę kompleksowych soli żelazowych. Zaznaczyć należy, że w kompleksie nie zachodzi zmiana wartościowości. Zmiana ta dokonuje się tylko w kationie



Interesujące są metody neutralizacyjne, które pozwalają przy regeneracji ługów absorbujących uzyskać siarkowodór niezmienny, a jedynie tak stężony, iż można zastosować katalityczne utlenienie na drodze mokrej (Lurgi).

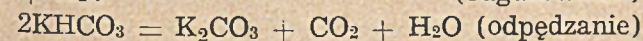
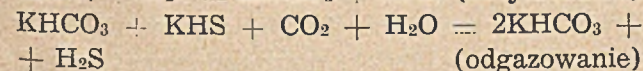
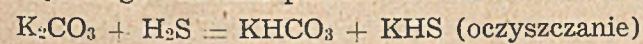
Najbardziej znana jest metoda alkacytowa, wykorzystująca jako środek absorbujący połączenia słabych kwasów organicznych z zasadami nieorganicznymi. Stosując dobrane ługi można zabieg uselektynić na wyplukiwanie H_2S i CO_2 , lub stosować równoległe wyplukiwanie H_2S i NH_3 .

W wypadku zastosowania ługu, który pozwala na równoczesne wyplukiwanie H_2S i NH_3 , mieliśmy następujący przebieg:



Cjan nie działa złośliwie przy tej metodzie, natomiast kłopotliwe są inne zanieczyszczenia gazu koksowniczego.

Zabieg „Petit'a i Hultmann-Pilo“ przerabia H_2S obok CO_2 , wyplukując je roztworem potażu, który może być zregenerowany przez ogrzewanie. Dla pełnego odpędzenia H_2S przy regeneracji doprowadza się CO_2 , aby ułatwić tworzenie się kwaśnego węgla potasu z pierwszorzędowego siarczku potasu:

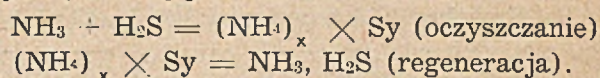


Szczególnym sukcesem może wykazać się ostatnio wyplukiwanie siarkowodoru roztworem potażu pod ciśnieniem według przepisu Koppers'a. Regeneracja następuje w wyższej temperaturze w próżni. Obok H_2S ulegają także

wyplukaniu HCN (całkowicie) i CS_2 , NH_3 , C_{10}H_8 , CO_2 (częściowo). Według ostatnich danych przemysłu niemieckiego zabieg potażowy ma szanse pokrycia tych kosztów, jakie związane są z produkcją otrzymanej siarki. Spotyka się jeszcze zastrzeżenia, że ten zabieg udaje się tylko wówczas, gdy cały gaz stojący do dyspozycji w koksowni przerabiany jest pod ciśnieniem 5 — 10 atm., co oczywiście ma praktyczne znaczenie przy jego zużyciu, jako gazu konsumpcyjnego. Wymaga to w konsekwencji przedstawienia urządzeń odbiorczych gazu na pracę pod ciśnieniem i zorganizowania terenu odbiorczego.

Bardzo często słyszy się uwagi, że nie wykorzystuje się do odsiarkowywania gazów koksowniczych ciał zasadowych, uzyskiwanych przy przeróbce gazu koksowniczego łącznie z amoniakiem. Idea nie jest nowa i była już wielokrotnie rozważana.

Gaz zawiera jednak prócz siarkowodoru liczne inne kwasy. Należałoby więc stosować amoniak stale w nadmiarze, aby móc usunąć ilościowo H_2S . Dalej należałoby w procesie kołowym stosować ciśnienie, co znowu wymaga dużych aparatów i pociąga znaczne koszty energii i ciepła. Jedną z najsprawniejszych metod tego rodzaju to sposób zastosowany przez „Union Chimique Belge“. Siarkowodór wiąże się działaniem stężonej wody amoniakalnej na wielosiarczki amonowe, a opuszczające płuczkę gazy odsiarczone uwalnia się od amoniaku kwasem siarkowym. W aparaturze odkwaszającej wielosiarczki amonowe rozkładają się i wyswobodzone gazy siarkowodoru skierowywane są do pieca systemu Claus'a dla uzyskania wolnej siarki. Woda amoniakalna wraca do produkcji, a część NH_3 związanego kwasem siarkowym wyodrębnia się jako siarczan amonu.



Collin opracował aparaturę, która różni się nieco od opisanego zabiegu. Gaz, opuszczający aparaturę odsiarkowującą, płucze się przeciwnie i wielostopniowo wodą, celem usunięcia amoniaku. Opary z aparatury odkwaszającej skierowuje się do instalacji spalającej H_2S systemem Lurgi. Otrzymany H_2SO_4 wiąże się z NH_3 , (pochodzącym ze stacji odkwaszającej) na siarczan amonu. Nadmiar NH_3 w ilości około 20% wraca we formie wody amoniakalnej do pierwszej stacji odsiarkowywania. Wydaje się prawdopodobnym, że ostatnio wymienione pro-

dukcje okażą się przy dalszym ich ulepszeniu lub zwwyżce cen na siarkę gospodarczo opłacalne.

Bardziej jeszcze interesujące są metody dążące do wiązania amoniaku na produkty bezsiarkowe. W wypadku znalezienia uniwersalnej metody opłacalnej dla odsiarkowywania gazów koksowniczych na produkty takie, jak kwas siarkowy lub siarka elementarna, cała ilość amoniaku pozostawałaby do dyspozycji. Należałoby wówczas dążyć do wiązania amoniaku na produkty bezsiarkowe, np. azotan amonu. Mniej lub więcej stężony amoniak należałoby doprowadzić do możliwie największej koncentracji jednym ze znanych sposobów. Po oczyszczeniu, które jest w praktyce kłopotliwe, amoniak może być przetworzony na kwas azotowy. Tak wytworzony kwas można związać z dalszymi partiami oczyszczonego amoniaku. Jest przy tym sprawą drugorzędną, czy przeróbka odbywałaby się w fabrykach indywidualnych, czy też centralnie, czy wreszcie amoniak przejmowany byłby przez fabryki syntetycznych związków azotowych. Decydującym jest tylko moment gospodarczej opłacalności. Drugim kierunkiem zbywania amoniaku koksowniczego byłaby jego przeróbka na kwaśny węglan amonu, dla którego istnieją możliwości dalszej adaptacji. Sam kwaśny węglan amonu nie nadaje się jako nawóz sztuczny ze względu na niedużą jego trwałość podczas magazynowania. W Zagłębiu Ruhry niedawno ujawniła się tendencja do przerabiania amoniaku na mocznik, te same

próby przeprowadza się także obecnie w Polsce. Dalszy sposób zużycia amoniaku — to przeprowadzane w Ameryce, a obecnie i w Polsce próby bezpośredniego stosowania amoniaku jako nawozu przez zraszanie pól wodą amoniakalną. Przy niskiej cenie wody amoniakalnej pochodzenia koksowniczego zabieg ten wydaje się mieć wszelkie szanse powodzenia.

Na zakończenie tego ważnego problemu, jakim jest sprawa zaopatrzenia w siarkę przemysłu, chcielibyśmy omówić choć w kilku słowach poruszone już we wstępie zagadnienie otrzymywania pirytu z węgla kamiennego.

Eksploatowanie węgla kamiennego jako podłoża występowania pirytu możliwe jest tylko w wypadkach korzystnych jego skupień. Już w czasie pierwszej wojny światowej podjęto w Niemczech próby uzupełnienia braków surowcowych w dziedzinie siarki przez eksploatację pirytów węglowych. Jak już wspominaliśmy na początku niniejszego artykułu w roku 1941 udało się Niemcom osiągnąć na tej drodze dobre wyniki, sięgające tysięcy ton siarki. Duże trudności leżą tutaj w konieczności przerabiania ogromnych ilości węgla, gdyż zawartość pirytu waha się w granicach 0,5 do 1%. Niemniej jednak ogromne ilości węgla wydobywane corocznie z kopalń, to niewykorzystane dotychczas na większą skalę źródło surowcowe, to jedno z wielkich zagadnień oczekujących rozwiązania od obecnych i najbliższych pokoleń chemików i górników.

Instytuty Naukowo-Badawcze w Związku Radzieckim

Po Rewolucji Listopadowej władza Radziecka odziedziczyła po Rosji carskiej więcej niż smutną spuściznę. Przemysł chemiczny, jeśli go takim nazwać było można, z powodu wojny był w stadium rozkładu i nie miał nic wspólnego z postępem nauki w ostatnich latach.

Wprawdzie w dziedzinie chemii dała Rosja przedrewolucyjna szereg sławnych i genialnych nazwisk jak Łomonosow, Mendelejew, Butlerow, Iljiński i wielu innych, ale ich doświadczenia i odkrycia zostały wykorzystane za granicą; w życiu przemysłowym Rosji przeszły bez echa.

Tak więc przed młodym Rewolucyjnym Państwem stało trudne zadanie zorganizowania

przemysłu chemicznego, niezbędnego dla przeróbki tylu wartościowych surowców, w jakie obfituje kraj. Zadanie to zostało wykonane z wielkim zrozumieniem i głęboką myślą, organizując przemysł chemiczny na podstawie najnowszych zdobyczy wiedzy i techniki. Powołano do życia szereg instytucji, skupiając w nich cały świat naukowy. Dzięki niezmordowanej energii i rzutkości tych pracowników powstał potężny przemysł chemiczny w ZSRR.

Fizyko - chemiczny Instytut im. Karpowa był jedną z pierwszych naukowych instytucji, powołanych do życia przez Władzę Radziecką. Instytut ten należy do kategorii centralnych

naukowo - badawczych instytutów, które stały się naukowo - teoretycznym źródłem odnośnych gałęzi przemysłu.

Prace swe rozpoczął Instytut pod nazwą Centralnego Laboratorium Działu Chemicznego B. C. H. X. Organizacja i kierownictwo spoczęły w rękach Aleksego Bacha, jednego ze zdolniejszych naukowców, który wrócił w roku 1917 z zagranicy, dokąd zmuszony był wyemigrować w r. 1885 jako czynny rewolucjonista. Aleksy Bach był przez 28 lat aż do swojej śmierci (1946) dyrektorem instytutu; jego prace miały decydujący wpływ na rozwój i charakter tej naukowej placówki, która została przemianowana na Instytut Chemiczny im. Karpowa.

Przez pierwsze lata swego istnienia Instytut spełniał najrozmaitsze zadania, często o zagadnieniach ściśle praktycznych, w które to nowopowstały przemysł obfitował, odcyfrowywał składy środków patentowych, przeprowadzał analizy, a równocześnie prowadził prace badawcze o charakterze czysto naukowym. Rozwój przemysłu Zw. Radzieckiego powodował coraz większe różniczkowanie tematów, wobec czego powstawały coraz to nowe działy, całość jednak pozostawała wierna założeniom początkowym, że technologia współczesna musi opierać się na naukowych fizyko - chemicznych badaniach. To stanowisko Instytutu znalazło pełne zrozumienie u władz w osobach Kujbyszewa i Ordżonikidze, którzy popierali wszystkie wysiłki i stworzyli możliwości zorganizowania na wysokim poziomie tej placówki naukowej, łączącej naukę z praktyką. W gronie pracowników Instytutu znalazło się wielu wybitnych chemików, jak Frumkin, Kazarnowski, Rabinowicz i Medwediew. Instytut został podzielony na laboratoria, które były początkami odnośnych instytutów, jak Instytut Włókna Sztucznego, Instytut Mas Plastycznych, Instytut Węglowy i inne.

W latach 1932—34 została zorganizowana na Uralu filia Instytutu im. Karpowa pod nazwą Uralski Fizyko - chemiczny Instytut; korzysta on z pomocy i wskazówek instytutu centralnego.

Instytut im. Karpowa zapoczątkował wspólnie z Instytutem Fizyko - Chemicznym w Leningradzie coroczne konferencje, omawiające tematy z chemii fizycznej. Prace tych konferencji zostały opublikowane w 5-ciu tomach.

W ramach krótkiego artykułu trudno jest podsumować całą działalność Instytutu. Wystarczy powiedzieć, że za okres 1920-1947 opublikowano 1500 prac naukowych, wykonanych w Instytucie, rozpracowano kilkadziesiąt nowych metod przemysłowych i technologicznych otrzymywania nowych produktów, na zasadzie których uruchomiono nowe fabryki lub działy w fabrykach już istniejących.

Główne kierunki badań poszły 5-cioma drogami: 1) budowa materii, 2) kinetyka i kataliza, 3) połączenia wielkocząsteczkowe, 4) zjawiska powierzchniowe i elektrochemia, 5) fizykochemiczne zasady procesów technologicznych.

Oto kilka tematów opracowanych w Instytucie, które rzucą choć trochę światła na ambicje i wysiłki jego pracowników.

Dział Chemii Nieorganicznej pod kierownictwem Kazarnowskiego rozpracował zagadnienia roztworów gazów w płynach, zjawiska elektrochemiczne związków amfoterycznych selenu i telluru oraz wydobycie chlorku glinowego z gliny, co dało podwaliny do powstania nowej gałęzi przemysłu. Bardzo ciekawe rezultaty dały prace nad tlenkami nieorganicznymi, doprowadziły bowiem do otrzymania nowego połączenia, mającego wielkie znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne. Badania laboratoryjne odkryły nowe kierunki w dziedzinie regeneracji powietrza.

W dziale Budowy Materii były przeprowadzone systematyczne badania nad budową całego szeregu związków organicznych i nieorganicznych, stosując najnowsze zdobycze techniki. Zostały zmierzone momenty dipolowe dla przeszło 150 różnorodnych związków organicznych oraz widma Ramana. Te dane dały możliwość wyjaśnienia budowy odnośnych cząsteczek.

Rozpracowano również teorię rezonansu. Te i inne prace zostały ujęte w monografii p. t.: „Budowa cząsteczek i powinowactwo chemiczne“, wydrukowanej w roku 1946. Dział Roentgena prowadzi prace nad stworzeniem praktycznych metod badania struktury ciał krystalicznych za pomocą promieni Roentgena. W 1947 roku zostaje nagrodzona praca prof. Żdanowa, p. t. „Badania roentgenograficzne węglików boru i krzemu“.

Pracownia Krystalograficzna może się poszczycić sukcesem w kierunku zastąpienia diamentu w technice. Została otrzymana nowa sub-

stancja wiertnicza nazwana „borund“ (węglik boru) oraz opracowany proces technologiczny na skalę przemysłową i zbudowana fabryka, która zapoczątkowała tę gałąź przemysłu.

Laboratorium Chemii Organicznej poświęca się syntezie nowych związków metaloorganicznych oraz badaniom własności chemicznych związku węgla - metal.

W laboratorium Zjawisk Powierzchniowych były zbadane reakcje wymiany między wodorem i deuterami, reakcja para - orto - odmiany wodoru na węglu aktywowanym, przy czym zostały zaobserwowane nowe katalityczne własności węgla aktywowanego.

Dział Kinetyki rozwiązał szereg zagadnień teoretycznych.

Prace nad związkami wysokocząsteczkowymi były przeprowadzane w Dziale Procesów Polimeryzacyjnych oraz w Laboratorium Koloidów, które obrało nowy kierunek badań zjawisk adsorpcji i procesów elektrochemicznych. Badania te pozwoliły na opracowanie metod badań krzemianów i gleby, co zostało wykorzystane w rolnictwie.

Prace nad zjawiskami elektrochemicznymi dały między innymi teoretyczne wytłumaczenie roli jonów, adsorbowanych atomów przy powstawaniu skoku potencjału. Poza tym opracowano cały szereg zagadnień w dziedzinie chemicznych źródeł prądu elektrycznego. Wykonano model elektrody gazowej bez czerni platynowej oraz ogniwo o powietrznej depolaryzacji z katodą żelazną. Odpowiednio opracowane (z anodą membranową) ogniwo to wprowadzono do przemysłu elektrycznego.

Napad Trzeciej Rzeszy zmusił Instytut do skierowania całego swego wysiłku w kierunku rozwiązywania zagadnień nagłych i terminowych, związanych z obroną kraju.

W okresie powojennym Instytut znów wraca do wzmożonej działalności, rozszerza zakres badań, otwiera nowe działy.

Nowy plan 5-cioletni przewiduje dalsze zwiększenie i rozszerzenie prac Instytutu oraz ścisłą łączność z innymi naukowymi instytucjami.

Niniejszą zasługę w dźwignięciu przemysłu chemicznego położył *Państwowy Instytut Chemii Stosowanej*.

Instytut ten był utworzony w roku 1919 pod nazwą „Rosyjski Instytut Chemii Stosowanej“.

Pierwszymi tematami, opracowanymi przez Instytut były: technologia nawozów mineralnych, technologia prochu, materiałów wybuchowych, preparatów farmaceutycznych i wiele innych. Instytut nie tylko opracowywał metody otrzymywania tych produktów, ale również próbował je na skalę politechniczną i wprowadzał do przemysłu, coraz bardziej ograniczając import odpowiednich artykułów.

Kluczowymi zagadnieniami rozwiązywanymi przez Instytut są: zużytkowanie ogromnych zapasów soli potasowych na Uralu, apatytów i fosforytów półwyspu Kolskiego, soli jezior Krymskich i Syberyjskich, oraz synteza ciężkiego przemysłu organicznego. Instytut posiada dział planowania oraz wielką fabrykę, w której przeprowadzane są na skalę politechniczną próby przy współudziale badacza i projektodawcy. Takie zaopatrzenie instytutu pozwala na szybkie i dokładne opracowanie coraz to nowych zagadnień, wysuwanych przez przemysł krajowy.

Oto najważniejsze prace pozytywnie rozwiązane przez Instytut:

1) Otrzymanie fosforu z fosforytów i apatytów metodą elektrotermiczną. Równoległe z tymi pracami przeprowadzono otrzymywanie związków fosforowych jak to: kwas fosforowy, chlorek fosforu, tlenochlorek fosforu.

2) Otrzymywanie tlenku glinu z krajowych boksytów obfitujących w krzemiany. Huta w Wołchowskim kombinacie do przeróbki gliny została zbudowana według projektu Instytutu.

3) Poza tym były opracowane metody otrzymywania metali kolorowych z rud mieszanych oraz cyrkonu i metali ziem rzadkich z eudialitu, tytanu, tantalu i niobu z loparytów.

Na podstawie prac Instytutu został stworzony przemysł związków cjanowych, którego w Rosji przedrewolucyjnej nie było.

W zagadnieniach syntezy organicznej Instytut opracował metody otrzymywania kauczuku syntetycznego — chloroprenu i zaprojektował fabrykę do jego produkcji.

Obok tych zagadnień zostały sprawdzone i ulepszone metody otrzymywania całego szeregu różnych związków jak nadmanganian potasu, dwutlenek manganu i inne. Trudno tu wymienić prace, które zostały przez Instytut przeprowadzone i które dały podwaliny dla szybko rozwijającego się przemysłu chemicznego.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Stanisław Tołłoczko — **Chemia Nieorganiczna łącznie z Zasadami Chemii Ogólnej**. Wydanie dziewiąte uzupełnił i opracował Wiktor Kemula, profesor Uniwersytetu Warszawskiego, Kraków 1948 r. Spółdzielnia Wydawnicza Pracowników Technicznych Szkół Akademickich. Skład główny: Księgarnia Powszechna w Krakowie.

Podręczniki Chemii Nieorganicznej Tołłoczki miały wyrobioną markę dobrych podręczników uniwersyteckich. Od czasu ostatniego wydania przedwojennego Tołłoczki, chemia nieorganiczna bardzo się rozwinęła i dlatego podręcznik ten w zakresie studiów uniwersyteckich stał się nieaktualny. Chcąc dać wyraz postępowi nauki, trzeba było stworzyć nowoczesny podręcznik chemii nieorganicznej. Tej niewątpliwie trudnej pracy podjął się Prof. W. Kemula. Chemia Nieorganiczna Kemuli jest w tej chwili najpoważniejszym podręcznikiem tego rodzaju w naszej, ubogiej zresztą, literaturze powojennej, której wzbogacenie w tym zakresie należy przyjąć z wielkim zadowoleniem.

Podręcznik Kemuli, jako podręcznik chemii nieorganicznej, jest do pewnego stopnia podręcznikiem odrębnego typu, gdyż obejmuje nową część chemii fizycznej, co zresztą autor wyraźnie zaznacza w tytule książki. Nie ulega wątpliwości, że chemia fizyczna jest nieorganikowi bardzo potrzebna, jakkolwiek studiujący chemię uczy się jej z podręczników specjalnych. Nie należy z tego powodu zgłaszać jakichkolwiek zastrzeżeń, z wyjątkiem może tych, że podręcznik taki mógłby wypaść zbyt obszerny, gdyby uwzględnił bardziej szczegółowo i systematycznie niektóre „filarowe” zagadnienia chemii nieorganicznej, jak np. izo- i heteropolikwasy, chociażby w ramach związków kompleksowych. Do zadań nieorganika należy szczegółowa interpretacja wzorów strukturalnych. Warto by, np. podać wzory strukturalne kwasu fosforowego i podfosforowego opartych na fosforze pięciowartościowym, zgodnych zresztą z wymaganiami teorii Wernera. Przy tej sposobności można by na przykładzie obu kwasów przekonać słuchacza, że podczas utleniania nie zawsze konieczne jest zwiększenie się wartościowości atomu centralnego. To samo dotyczy kwasu podfosforowego, który ze względów terminologicznych i strukturalnych budzi pewne zainteresowanie. Oznaczenie maksymalnej wartościowości pierwiastków jest często oparte na związkach fluorowych. Brak w podręczniku

UF₆, który poza tym jest ciekawy z uwagi na oddzielenie izotopów. Dowodem ośmiowartościowego osmu jest OsF₈, który nie jest uwzględniony w zbyt szczupłym rozdziale o platynowcach. Przy omawianiu platyny nasuwa się zagadnienie katalizatorów, a w związku z tym warto by wspomnieć o wolnych rolnikach oraz o zjawisku autoksydacji i indukowanych reakcjach utleniania, przebiegających często jakby na opak.

Prof. Kemula jest przede wszystkim fizykochemikiem, toteż szczególny nacisk położył na zagadnienia aktualne w tym zakresie, interesujące nieorganika na równi z fizykochemikiem, Rozdziały dotyczące budowy atomów, teorii wiązań chemicznych, pierwiastków promieniotwórczych i wreszcie ogólnej systematyki pierwiastków na tle układu okresowego, opracował autor z wielką umiejętnością. Autorowi należy się poza tym pełne uznanie za uwzględnienie w swym dziele nowoczesnych metod analitycznych, jak konduktometrycznego i potencjometrycznego miareczkowania łącznie z teorią ogniw.

Czytając podręcznik odnosi się wrażenie, że jest to podręcznik na wysokim poziomie w stylu nowoczesnym. Jeżeli jeszcze uwzględnić, że czyta się go łatwo i przystępnie, należy przyznać, że autor osiągnął swój cel w zupełności. Podręcznik Kemuli powinien się znaleźć w każdej bibliotece zakładowej i studenckiej.

„ABC Bezpieczeństwa i Higieny Pracy”

Nakładem Ministerstwa Pracy i Opieki Społecznej ukazała się broszura pt. „ABC” bezpieczeństwa i higieny pracy“.

Broszura ta zawiera podstawowe wiadomości z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy i przeznaczona jest dla robotników brygadzystów, mistrzów, referentów bhp., pełniących służbę na terenie zakładu pracy, techników, inspektorów społecznych oraz innych osób, interesujących się tym zagadnieniem.

Broszura ta ma za zadanie udzielić zasadniczych wiadomości z dziedziny bezpieczeństwa i higieny pracy. Popularyzacyjno - instrukcyjny charakter broszur powinien wzbudzić zainteresowanie wśród robotników; podając uświadamia co do najprostszych sposobów realizacji postulatów akcji bhp i przyczyni się przez to w

znacznym stopniu do zmniejszenia ryzyka wypadkowego przy pracy w przemyśle.

Ministerstwo, przystępując do wydania tej broszury, miało na względzie przede wszystkim fakt, że przy obecnej rozbudowie przemysłu znajdzie w nim zatrudnienie w dużej mierze nowy element robotniczy, nie obeznany należycie lub nieobeznany w ogóle z pracą w fabryce, nie znający niebezpieczeństw z pracą związanych.

Treść broszury obejmuje 12 rozdziałów głównych, podzielonych ogółem na 65 tematów. Broszura jest bogato ilustrowana.

Zaznajomienie się z jej treścią i przestrzeganie przy pracy podanych w niej wskazówek, pozwoli w niejednym przypadku uniknąć nie-

bezpieczeństwa, nauczy przestrzegać higieny i kultury pracy.

Ponadto ukazały się w druku następujące broszury z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy:

„Urządzenia chłodnicze“,

„Naczynia i zbiorniki pod ciśnieniem sprężarki“,

„Szlifierki“,

„Ochrona przed niebezpiecznymi gazami i parami“.

Wydawnictwa te są do nabycia w Nowej Księgarni Technicznej, Warszawa, ul. Poznańska 12, która prowadzi skład główny wydawnictw Ministerstwa z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy.

NOTATKI BIOGRAFICZNE



Chcąc zrozumieć ogrom zasług i pracy inż. **WŁODZIMIERZA BOBROWNICKIEGO**, musimy sięgnąć do czasów pierwszej wojny światowej.

Kiedy po plebiscycie fabryka związków azotowych Chorzów, przeszła na własność Państwa Polskiego, stanęliśmy wobec konieczności uruchomienia nieznanej nam fabryki. Co się tyczy bowiem Chorzowa, to Niemcy zabronili

pracy dawnym specjalistom, jak również udzielania jakichkolwiek informacji, niszcząc, względnie wywożąc całą dokumentację. Kadry inżynierów obznajmionych z tego rodzaju pracą, nie mieliśmy. Grupa, która wyruszyła na ten podbój techniki, musiała pokonać wszystkie trudności, a więc, musiała odznaczać się nielada odwagą i wiedzą. W szeregu tych nielicznych, jako jedyny chemik - technolog, był właśnie inż. W Bobrownicki. W laboratorium tej fabryki rozwiązywał on przebiegi technologiczne procesów, wyjaśniał rzeczy niezrozumiałe i w ten sposób umożliwiał uruchomienie oddziału za oddziałem. Podjął rękawicę, rzuconą przez Niemców, opuszczających fabrykę „że kominy te porosną mchem“ i bez ich pomocy przyczynił się, do tego, że kominy te znów zadymiały. Od tego czasu pozostaje wierny tej gałęzi przemysłu azotowego. Jako szef laboratorium badawczego kieruje pracami nad udoskonaleniem całego szeregu procesów; jako szef oddziałów chemicznych, modernizuje je, współpracuje przy budowie syntezy ciśnieniowej amoniaku, sody, kwasu azotowego i innych.

W roku 1945, kiedy Niemcy ponownie opuszczają fabrykę, wierny tej, dla której poświęcił najpiękniejsze lata twórczej pracy, powraca do niej jako Naczelnny Dyrektor. Mimo dewastacji, dzięki swojej wiedzy i praktyce, stawia ją w ciągu krótkiego czasu w rzędzie czołowych fabryk Demokratycznej Polski — i kominy znowu dymią.

W dowód uznania zostaje mianowany Naczelnym Dyrektorem Zjednoczenia Przemysłu Nawozów Sztucznych i odznaczony po raz wtóry złotym krzyżem zasługi. Funkcję tę pełni do roku 1947. W roku tym zostaje powołany na katedrę technologii chemicznej przemysłu nieorganicznego we Wrocławiu.

Teraz całą swoją wiedzę i doświadczenie przekazuje zastępom młodzieży studiującej, wzmacniając szeregi budowniczych naszej nowej lepszej rzeczywistości.

Podajemy poniżej przemówienie Dyrektora inżyniera T. Kropczyńskiego, wygłoszone na Naradzie gospodarczej w Chorzowie w dniu 23 maja b. r.

Staję dziś na trybunie z satysfakcją — nie jako dyrektor, dziś będą za nas mówiły fabryki, przodownicy pracy i załogi — przemawiam jako przewodniczący Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Zaproszenie nas na dzisiejszą naradę świadczy o tym, że Związki Zawodowe Przemysłu Chemicznego oczekują od członków naszego Stowarzyszenia wykonania zobowiązania. — Chciałbym omówić i zastanowić się nad tym, czy jesteśmy dostatecznie przygotowani i czy sprostamy zadaniu.

My, inżynierowie i technicy znaleźliśmy się do pewnego stopnia izolowani, wypadliśmy po za przemysł chemiczny.

Organizacja inżynierów i techników powstała w roku 1936, a w dziesięć lat po tym, tj. w roku

1946 została restytuowana. Zdaję sobie z tego sprawę, że praca nasza nie jest pełna. Ograniczyliśmy się do akcji szkolenia, oświatowej i wycieczkowej. To jest za mało i nie wyczerpuje naszej tendencji pracy. Tak dalej być nie może! Zaproszenie dzisiejsze zobowiązuje nas. — Zarząd Główny Zjednoczenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego postawił znacznie szerszy program pracy i rozpracowuje ten temat.

1) Na ostatnich zebraniach omawiano zagadnienie współzawodnictwa pracy. Zadaniem naszym jest rozpracowanie nowego sposobu podejścia do wprost przeciwnego pojęcia, jakie się utarło w ustroju kapitalistycznym, tj. że człowiek jest niewolnikiem człowieka! Do rozpracowania tego pojęcia jesteśmy powołani my, inżynierowie i technicy.

2) Również zagadnienie narad wytwórczych, w których braliśmy dotychczas raczej mechaniczny udział, będzie przez Stowarzyszenie opracowane i udział członków dokładnie określony.

3) Wzięliśmy sobie za zadanie szkolenie nowych kadr, kadr Z.M.P. i działalność ta musi być jaknajbardziej rozszerzoną.

Stawiamy się do dyspozycji Towarzyszy przemysłu chemicznego!

Korzystajcie z naszych usług. Apelujcie do nas!

Chcemy wspólnie z Wami stać w szeregach, które będą tworzyć Ojczyznę świata pracy — Polskę socjalistyczną!

K O M U N I K A T Y

CHEMIA NA MIĘDZYNARODOWYCH TARGACH POZNAŃSKICH

W roku bieżącym cała Chemia wystąpiła na M.T.P. poraz pierwszy we wspólnym pawilonie, obejmując eksport chemikalii i aparatury chemicznej, prowadzony przez „Ciech“, dystrybucję wewnątrzno - krajową, dokonywaną przez Centralę Handlową Przemysłu Chemicznego, oraz produkcję Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego, stanowiącą tło działalności handlowo - dystrybucyjnej branży chemicznej.

Przedstawiciele powyższych instytucji weszli do Komitetu Koordynacyjnego dla udziału grupy chemicznej w M.T.P.

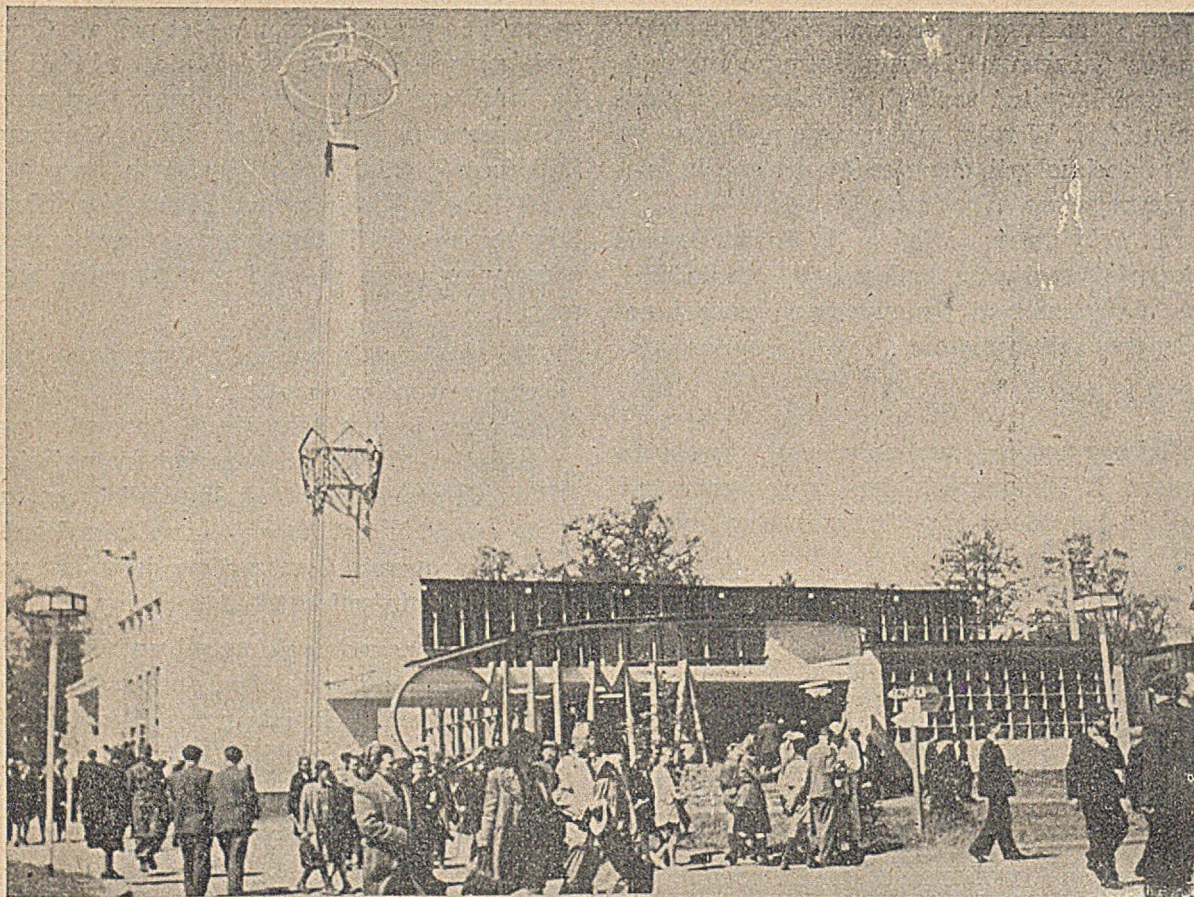
Przed pawilonem chemii, o przeszło 500 m² powierzchni, wznosi się 20-metrowej wysokości pylon z kulą u szczytu i z 6 kutymi z żelaza symbolami Ciechu,

C. H. P. Ch. i C. Z. P. Ch. Przy wejściu do pawilonu została wmontowana rzeźba, przedstawiająca w sposób symboliczny chemię.

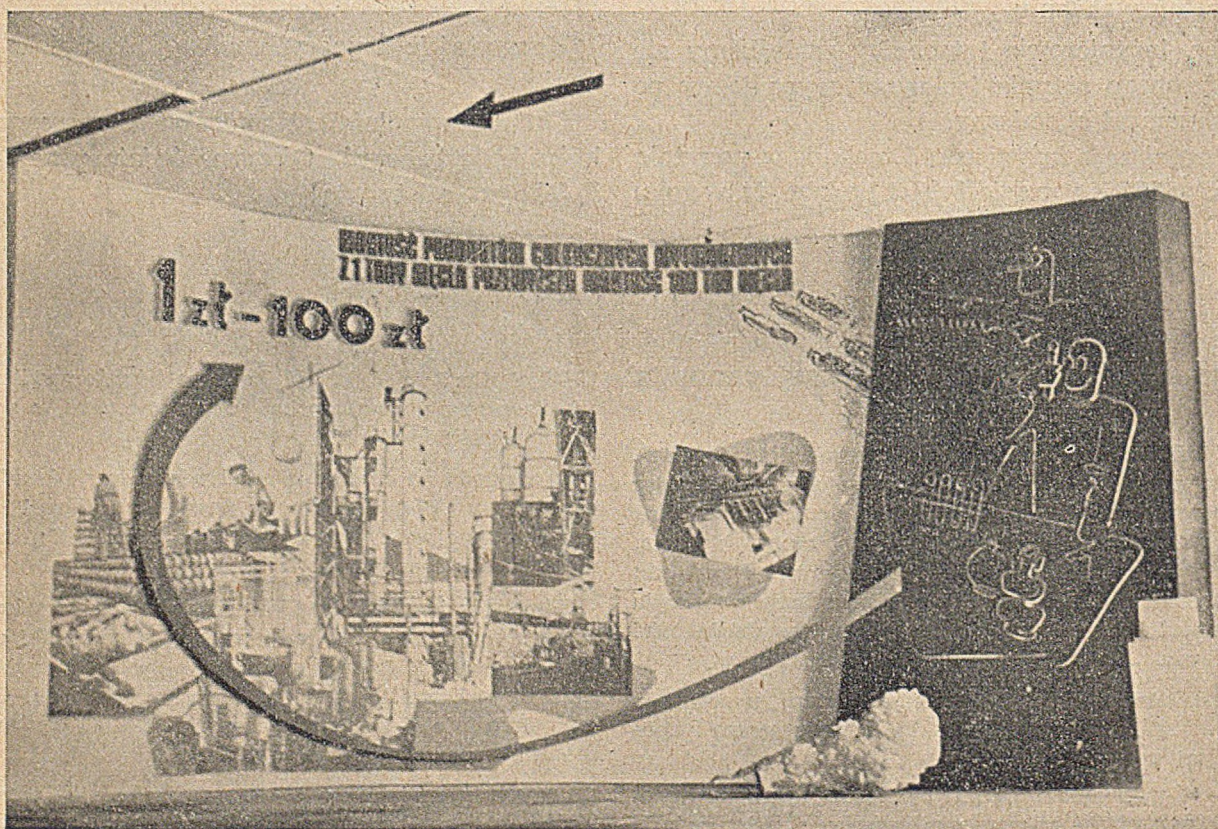
Ze względu na charakter międzynarodowy i handlowy Targów Poznańskich, w pawilonie Chemii na pierwsze miejsce wysuwa się Ciech, jako Centrala eksportowo - importowa.

Ekspozyty i materiały Ciechu zajmują w pawilonie położenie centralne. Na czoło występują „kierunkij eksportu“ chemii (30 krajów) i wielka, podłużna gablota z wagonikami, obrazujące eksport chemikalii. Całość uzupełniają ekspozyty eksportowe Ciechu, oraz materiały poglądowo-statystyczne.

Eksport chemikalii w roku 1948 wykazuje wzrost 900%, a asortyment artykułów eksportowych 300% w porównaniu z rokiem 1946.



Ogólny widok Pawilonu Chemii na M.T.P.



Fragment Pawilonu Chemii

W pawilonie czynne jest poza tym 3-pokojowe biuro Ciechu dla obsługi handlowej i informacyjnej klientów zagranicznych.

Najszerzej w pawilonie Chemii została zobrazowana działalność dystrybucyjna i dydaktyczna Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego. Ekspozycje C. H. P. Ch. mieszczą się w 5 stoiskach, mianowicie:

- 1) w stoisku „Podział branżowy C. H. P. Ch.“, obrazującym za pomocą ekspozycji i danych cyfrowych, zakres czynności i osiągnięcia 10-ciu Biur Sprzedaży C. H. P. Ch., (Produkty Organiczne, Farby i Lakierzy, Nawozy Sztuczne, Produkty Nieorganiczne, Odczynniki Chemiczne, Produkty Tłuszczowe, Produkty Węglowodórne, Chemikalia Górnicze, Gazy Techniczne, Wyroby Gumowe i Tworzywa Sztuczne),
- 2) w stoisku „Nawozy Sztuczne“, obejmującym dział nawozów sztucznych i dział środków ochrony roślin i tępienia szkodników,
- 3) w stoisku „Farby i Lakierzy“,
- 4) w stoisku „Produkty Węglowodórne“,
- 5) w stoisku „Odczynniki“.

W dziale C. H. P. Ch. umieszczone jest poza tym stoisko o charakterze dydaktyczno - problemowym, zawierającym mapę z rozmieszczeniem Ekspozytur Rejonowych, Hurtowni i Sklepów Wzorcowych C. H. P. Ch., plansza, obrazująca współzawodnictwo pracy w C. H. P. Ch. (przodownicy pracy, czyn kongresowy, narady gospodarcze, wzrost wydajności pracy), wreszcie kompozycja planszowo - graficzna, przedstawiająca obroty C. H. P. Ch.

C. H. P. Ch. posiada w pawilonie własne biuro administracyjne.

W dziale C. Z. P. Ch. przedstawiono za pomocą plansz „rozwój przemysłu chemicznego w oparciu o naukę, współzawodnictwo pracy i własne surowce“, umieszczając przy tym podobizny 6-ciu najwybitniejszych polskich chemików-wynalazców.

Plansza „C. Z. P. Ch. we współzawodnictwie pracy“ przedstawia przodowników pracy przemysłu chemicznego, oraz osiągnięcia w dziedzinie usprawnień i wynalazków.

Napis „Polski przemysł chemiczny w służbie robotnika i chłopca“ podkreśla powiązanie przemysłu chemicznego z masami pracującymi.

W dziale C. Z. P. Ch. mieści się stoisko polskich wynalazców chemicznych, prowadzone przez Redakcję „Przemysłu Chemicznego“ w Warszawie.

W pawilonie Chemii, na podwyższeniu, mieści się poza tym kompozycja plastyczno - graficzna, przedstawiająca „Chemię dla pokoju i chemię w służbie wojny“, oraz symboliczna plansza pt. „Wartość produktów chemicznych wytworzonych z 1 tony węgla przewyższa wartość 100 ton węgla“.

Przy wyjściu z pawilonu mieści się duża gabłota „Państwowego Przemysłu Miejscowego“, obrazująca za pomocą ekspozycji 10 działów produkcji tego przemysłu w zakresie chemii.

Oprócz Pawilonu Chemii, Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego uruchomiła w głównej Alei Kiermaszowej, na terenie M. T. P. kiosk Produktów Tłu-



Pawilon Chemii, stoisko 10 branż C. H. P. Ch.

szczowych, dokonujący sprzedaży artykułów kosmetyczno-perfumeryjnych, oraz artykułów gospodarstwa domowego. Kłósk ten cieszy się dużym powodzeniem, co ma swój wyraz w wysokich obrotach dziennych. Od dnia 24.IV do dnia 4.V.br. łącznie tj. w ciągu 11 dni, dokonano obrotów na łączną kwotę ok. 2 milionów złotych.

W dniu 1 maja przez przedstawiciela C. H. P. Ch. została wręczona w upominku gabłota kosmetyczna ob. Walerii M n i c h, jako najbardziej zasłużonej pracownicy fizycznej przy robotach ziemnych i porządkowych na M. T. P.

Dla całokształtu obrazu udziału grupy chemicznej w tegorocznych M. T. P. należy wspomnieć o obsłudze informacyjnej C. H. P. Ch. i obsłudze handlowej Ciechu.

C. H. P. Ch. uruchomiła zespół informatorów dla informowania zwiedzających o dystrybucji handlowej chemikali, oraz dla udzielania wyjaśnień w zakresie fachowej wiedzy chemicznej, tak w odniesieniu do produkcji, jak handlu chemikaliami. Szczególną uwagę poświęca się produktom węglowodopochodnym, farbom i lakierom, oraz odczynnikom.

Przebieg akcji informacyjnej wykazuje, że najczęściej zapytań ze strony zwiedzających dotyczy przede wszystkim możliwości i źródeł nabycia, asortymentu i zastosowania chemikali, szczególnie farb i lakierów, oraz odczynników chemicznych.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W KWIETNIU 1949 R.

Po wyjątkowo wysokiej wartości produkcji, jaką osiągnął przemysł chemiczny w miesiącu marcu, bieżący okres sprawozdawczy wykazuje znaczne obniżenie ogólnej wartości, wskutek mniejszej ilości dni roboczych w kwietniu oraz przeprowadzenia przewidywanych remontów. Otrzymywane z terenu meldunki, dotyczące pierwszych obliczeń ilości wyprodukowanych, wykazują, że plan produkcyjny we wszystkich prawie artykułach został nie tylko wykonany, ale i znacznie przekroczony. Dużym sukcesem przemysłu chemicznego jest dalsze poszerzenie wąskiego przejścia, jakim była produkcja sody. Od początku roku bieżącego produkcja sody kalcynowanej i kaustycznej stale wzrasta, przy tym w bieżącym okresie sprawozdawczym przekroczenie planu jest bardzo poważne, zwłaszcza w produkcji sody kalcynowanej i wynosi 22,4%.

Spośród ważniejszych artykułów produkowanych przez przemysł chemiczny, plan produkcji karbidu i szkła wodnego nie został wykonany głównie z powodu przerwy w dostawie prądu, braku rezerw oraz awarii. W grupie artykułów „smoly preparowane i drogowe“

plan produkcji smoly drogowej został przekroczony. Niewykonanie zaś planu smoly preparowanej jest wynikiem wstrzymania produkcji w jednej z wytwórni na okres miesiąca z powodu montażu nowych części aparatury.

Wykonanie planu produkcji opon samochodowych nie osiągnięto z powodu dotkliwego braku kordu samochodowego.

Wykonanie planu produkcji wg. ilości najważniejszych artykułów przedstawia się następująco:

soda kalcynowana	122,4 %
soda kaustyczna	102,2 %
dwuchromiany	123,6 %
szkło wodne, sod. i potas	88,9 %
sól glauberska	134,6 %
elektrody węglowe	105,4 %
karbid	93,9 %
azotniak	102,2 %
siarczan amonu	116,9 %
superfosfat	101,1 %
barwniki	109,2 %
kwask octowy surowy	114,7 %
k o k s	105,6 %
smoly prep. i drog.	98,2 %
benzol mot. i oczyszcz.	103,2 %
opony samochodowe	92,3 %
opony rowerowe	105,8 %
dętki samochodowe	140,4 %
dętki rowerowe	100,0 %
wyroby lakiernicze	137,7 %
ultramaryna	111,6 %

Pierwsze cztery miesiące roku bież. wykazały bardzo duży wzrost produkcji tak w stosunku do planu, jak i do analogicznego okresu z lat poprzednich. Jeśli pierwsze cztery miesiące roku 1947 przyjmiemy za 100 to otrzymamy następujące cyfry wzrostu planu i wykonania:

plan 1947	100	wykonanie 1947	100
„ 1948	154	„ 1948	189
„ 1949	213	„ 1949	237

Zwrócić należy uwagę na znacznie większą dynamikę rozwoju rzeczywistego wykonania od dynamiki rozwoju planu, jakkolwiek w bieżącym roku plan ten został znacznie podwyższony.

Ogólny plan produkcji przemysłu chemicznego w kwietniu b.r. wg wartości w cenach podstawowych z r. 1947 wykonany został w 109,2%.

Średnie wykonanie planu za czas od początku roku do końca kwietnia wynosi 107,5%.

Prenumerata roczna 2000.— zł., 1/2 roczna 1000

Cena numeru 200.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,
Prof. Leśniański Wacław, Prof. Zmacyński Aleksander, inż. Zamojski Tadeusz,
Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 50.000 zł., 1/2 strony 30.000 zł., 1/4 strony 20.000 zł., 1/8 strony 10.000 zł.

Spółdz. Wydawn. „PRASA“ Druk. Nr 1. Warszawa, ul. Al. Jerozolimskie B—84326